







**UNIVERSIDAD DE ALMERÍA**

**NUEVAS TECNOLOGÍAS SOLARES  
APLICADAS A LA ELIMINACIÓN DE  
CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN  
EMERGENTE PRESENTES EN AGUAS  
NATURALES.**

**Melina A. Roccamante**

Tesis Doctoral

Almería, enero 2023







**Universidad de Almería**  
**Departamento de Ingeniería Química**

**Doctorado en Biotecnología y Bioprocesos Industriales aplicados a la  
Agroalimentación y Medioambiente**

**NUEVAS TECNOLOGÍAS SOLARES APLICADAS A LA  
ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN  
EMERGENTE PRESENTES EN AGUAS NATURALES.**

**NEW SOLAR TECHNOLOGIES APPLIED TO THE  
ELIMINATION OF CONTAMINANTS OF EMERGING  
CONCERN PRESENT IN NATURAL WATER.**

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor:

**MELINA A. ROCCAMANTE**

Fdo. Melina A. Roccamante

Almería, enero de 2023

**DIRECTORES DE TESIS:**

**Dr. D. Sixto Malato Rodríguez**

Investigador Titular OPI

CIEMAT – PSA

Ministerio de Ciencia, Innovación y  
Universidades

**Dra. Dña. Sara Miralles Cuevas**

Investigadora/Académica

Programa Institucional de Fomento a la I+D+i

Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago  
de Chile





*Por mi familia,*

*y a mis cuatro ángeles del cielo*





# **AGRADECIMIENTOS**

---



## AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de esta Tesis Doctoral ha sido para mí un reto tanto personal como profesional. Pero a pesar de ello, no puedo decir que esta Tesis Doctoral solo forma parte de mí, sino que también pertenece a todas las personas que de una forma u otra han hecho posible que llegara a la meta final. Por ello, me gustaría aprovechar estas líneas para intentar dar las gracias a todas y cada una ellas.

A las primeras personas que quiero agradecer son a mis directores Dr. Sixto Malato Rodríguez y Dra. Sara Miralles Cuevas, sin ellos nada de este trabajo habría sido posible. Gracias por todo lo que me han enseñado, por todos los consejos que me han dado, por todo lo que me han ayudado, incluso gracias por los regaños, gracias por estar ahí en cada momento, creo que todas y cada una de las palabras que me han dicho me han hecho crecer en todos los sentidos y estoy muy agradecida por ello. Por eso, nuevamente les digo a ambos MUCHISIMAS GRACIAS.

A continuación, me gustaría dar las gracias a dos personas que, aunque su nombre no aparezca al lado de los directores de esta Tesis Doctoral, también han contribuido a que este trabajo haya sido posible. Dra. Isabel Oller Alberola, nuestra increíble jefa, gracias por siempre estar ahí para todo, gracias por guiarnos y por darnos tu mejor sonrisa cada día. Dr. Alejandro Cabrera Reina solo tengo para decirte palabras de agradecimiento, siempre tan dispuesto a ayudarme tan amable y agradable, si ya cuando tuviste que darme clases durante el grado supe que eras una gran persona en esta etapa he podido terminar de comprobarlo.

Por todo lo dicho y porque me siento infinitamente afortunada de haber contado con cuatro personas increíblemente maravillosas solo puedo decirles, Sixto, Sara, Isa y Álex, INFINITAS GRACIAS.

No quiero olvidarme de darle las gracias a la Dra. Inmaculada Polo, por estar siempre dispuesta a ayudarnos, por esos ratitos de risas tan agradables compartidos en el laboratorio y qué decir de los viajes, son momentos que siempre recordaré.

A todas y cada una de las grandes personas que son parte de la Plataforma Solar de Almería (PSA), gracias por ayudarme en cada momento y por siempre estar dispuestos a que el trabajo sea cada día mejor (Raúl, Pepe Luis, Pepe, Rafa, Irene, Carmela, Andrés, Jesús, Anne y un largo etc.).

Y si desde que he empezado a escribir estas palabras no he parado de llorar ahora viene la locura total, porque tengo que agradecer a las personas con las que he compartido tantos y tantos momentos que me faltan hojas para describirlos. En primer lugar, me gustaría darle las gracias por absolutamente todo a Eli, Isa, Agustín y Panchi, sin ellos nada sería posible. Gracias por siempre estar dispuestos a ayudar, por cada risa, por esos ratitos de cotilleo que dan la vida, en definitiva, por alegrarnos y animarnos siempre. Agustín nunca olvides que tus migas y las de mi abuela siempre serán mis favoritas.

A Azahara y a mis flowers, Ilaria, Alba y Chus, gracias por aguantarme día a día, por “amar” cuando cantaba en el laboratorio (Iliaria cuando saque un disco de lo dedico sin duda jajajajaja), por todos los ratitos que hemos pasado fuera de la PSA que dan vida, gracias por siempre estar, son absolutamente maravillosas. No puedo olvidarme de Irene, Samira, Laura, Alba R., son de las

primeras personas que conocí en la PSA y a las que siempre estaré agradecida por todos los momentos que vivimos juntas, son todas admirables y sé que van a lograr llegar muy lejos porque sin duda se lo merecen. También agradecer a Dennis, Joyce, Kelly, aunque hemos compartido menos momentos juntos, gracias por todo. Infinitas gracias a Aurelio, Marina, Fran ha sido un placer conocerlos y vivir tantísimos momentos juntos. No puedo olvidarme de mis niñ@s, Giusy, Elizangela, Joao, Kasia, infinitas GRACIAS por hacer que trabajar juntos haya sido tan increíble. Me han enseñado tantísimo, y espero haber correspondido a que aprendieran, aunque sea una mínima parte de lo que yo aprendí de cada uno de ustedes. Esta etapa no habría sido lo mismo si no hubieran pasado por mi vida. También quiero dar las gracias a todos y cada uno de los visitantes que han pasado por el laboratorio, que, aunque no con todos he tenido el placer de trabajar, si he podido compartir momentos inolvidables juntos: Leonor, Arianna, Lis, Teresa, Iván, Cristina, Ángela, Roberta (no fue visitante, pero si una más de nosotras), Diego, Yoney, Gulnara, Carmen, Marina, Isaac, y un largo etcétera. Quiero también dar las gracias a las niñas de CIESOL, Paula, Irene, Ana L., etc., que siempre están y han estado ahí para ayudarme en todo. Y no podría nunca olvidarme de los YWP, especialmente a Jorge, Sonia, Paula, Sara, no puedo describir los momentos tan maravillosos que hemos vivido, simplemente decirles infinitas gracias.

Y, por último, pero no por ello menos importante, quiero dar las gracias a mi ANA (Dr. Ana). No sé qué he podido hacer en esta vida para haber tenido la suerte de encontrar en el camino a alguien tan increíble, trabajadora, alegre, luchadora, valiente y admirable. Mi super compi de despacho, aunque parecía que no le encantaba que le pusiera canciones para animar el cuerpo disfrutaba más que yo, solo puede decirte que eres vida y que te adoro (puede que tu Brunito esté ganando un poco más de adoración, pero perdóname xfiss jajajajajaja).

A mis amig@s, especialmente Laura, Ángeles, Marta y M del Mar, gracias por estar incondicionalmente, por confiar siempre en mí, gracias por aguantarme estos meses que muchas veces he estado ausente, o que no he sido todo lo que soy, gracias por ser parte de mi vida. Son mi gran REGALO de la vida y soy muy afortunada de poder disfrutarlas cada día.

Para acabar quiero agradecer a mi familia: mamá, papá y Rodo, son mi VIDA, mi apoyo, mi fortaleza, mi TODO, todo lo que hago va por los tres y así será siempre. Aunque a veces parece que todo nos cuesta un poquito más, y a pesar de que este año ha sido duro, juntos somos fuertes. ¡¡LOS QUIERO!!





El trabajo de investigación que se recoge en este documento ha sido desarrollado en la Plataforma Solar de Almería (PSA), perteneciente al Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

El trabajo se ha realizado gracias a la financiación obtenida en forma de ayuda Pre-doctoral de Formación de Personal Investigador en el marco del proyecto nacional TRICERATOPS (CTQ2015-69832-C4-1-R): “Tecnologías eficientes para la eliminación de contaminantes de preocupación emergente, contenidos en Directiva 2013/39/CE o riesgo significativo según Directiva 2008/105/CE (TRICERATOPS)”. Proyecto coordinado con las entidades participantes siguientes: CIEMAT-PSA, Universidad Politécnica de Valencia (Departamento de Ingeniería Textil) e Instituto Catalán del Agua (ICRA). Dentro de este proyecto, Dña. Melina A. Roccamante ha disfrutado de la ayuda Pre-doctoral BES-2016-078101 durante el período 2017 – 2021 concedida por el Ministerio de Ciencia e Innovación, Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación, de ayudas para la realización de proyectos de investigación dentro del Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad. Además, Dña. Melina A. Roccamante ha colaborado en otros proyectos nacionales e internacionales, los cuales se indican a continuación:

- “Tecnologías avanzadas que abordan diferentes tratamientos de aguas residuales y producción de hidrogeno, incluidos enfoques tecno-económicos” (CALYPSOL) (RTI2018-097997-B-C32).
- “Solar Zerovalent Iron Technology Enhanced with Iron Chelates to remove Pesticides in Low Concentration” (EPSOL Project) (FONDECYT/11170122).
- “Interdisciplinary cross-sectoral approach to effectively address the removal of contaminants of emerging concern from water” (AQUALity) (H2020-SC5-2018-2019-2020).
- “Towards increasing the sustainable treatment and reuse of wastewater in the Mediterranean region” (AQUACYCLE) (AB 41\_0027AQUACYCLE).
- “Solar Facilities for the European Research Area - Third Phase” (SFERA-III) (H2020-INFRAIA-2018-2020/H2020-INFRAIA-2018-1).
- “Urban wastewater reclamation by Novel materials and Advanced solar technologies: Assessment of new microbial pathogens and organic microcontaminants as treatment quality indicators” (NAVIA) (PID2019-110441RB-C32).





Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral y presentados a lo largo de esta memoria han sido publicados o están en proceso de publicación en revistas internacionales científicas con índice de impacto y que se citan a continuación:

**Roccamante M.**, Salmerón I., Ruíz-Delgado A., Oller I., Malato S. New approaches to solar Advanced Oxidation Processes for elimination of priority substances based on electrooxidation and ozonation at pilot plant scale. *Catalysis Today* 355 (2020) 844 – 850. JCR 2020: IF=6,766 (19/143 Chem. Eng.).

**Roccamante M.**, Miralles-Cuevas S., Cabrera-Reina A., Oller I., Malato S. Evaluation of commercial zerovalent iron sources in combination with solar energy to remove microcontaminants from natural water at circumneutral pH. *Chemosphere* 286 (2022) 131557. JCR 2021: IF=8,943 (33/279 Env. Sci.).

**Roccamante M.**, Ruíz-Delgado A., Cabrera-Reina A., Oller I., Malato S., Miralles-Cuevas S. Removal of microcontaminants by zero-valent iron solar processes at neutral pH: Water matrix and oxidants agents affect. *Science of the Total Environment* 819 (2022) 153152. JCR 2021: IF=10,753 (26/279 Env. Sci.).

**Roccamante M.**, Ruíz-Delgado A., Cabrera-Reina A., Malato S., Oller I., Hernández-Zanoletty A., Miralles-Cuevas S. Microcontaminant removal in solar pilot scale photoreactors with commercial iron nanoparticles obtained from olive mill wastewater. *Catalysis Today* (2023) *In press*. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.029>

Fruto de distintas colaboraciones desarrolladas a lo largo del período de realización de esta Tesis Doctoral se han publicado los siguientes trabajos:

Sciscenko I., Arques A., Escudero-Oñate C., **Roccamante M.**, Ruiz-Delgado A., Miralles-Cuevas S., Malato S., Oller I. A rational analysis on key parameters ruling Zerovalent Iron-based treatment trains: towards the separation of reductive from oxidative phases. *Nanomaterials* 11 (2021) 2948. JCR 2021: IF=5,719 (53/109 Env. Nanosci. & Nanotech.)

Kowalska K., **Roccamante M.**, Cabrera Reina A., Plaza-Bolaños P., Oller I, Malato S. Pilot-scale removal of microcontaminants by solar-driven photo-Fenton in treated municipal effluents: Selection of operating variables based on lab-scale experiments. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 104788. JCR 2021: IF=7,968 (20/142 Chem. Eng.)

Gomes J., **Roccamante M.**, Contreras S, Medina F., Oller I., Martins R.C. Scale-up impact over solar photocatalytic ozonation with benchmark-P25 and N-TiO<sub>2</sub> for insecticides abatement in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 104915. JCR 2021: IF=7,968 (20/142 Chem. Eng.).

Costa E. P., **Roccamante M.**, Plaza-Bolaños P., Oller I., Agüera A., Amorim C.C., Malato S. Aluminized surface to improve solar light absorption in open reactors: Application for micropollutants removal in effluents from municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 755 (2021) 142624. JCR 2021: IF=10,753 (26/279 Env. Sci.).

Costa E. P., **Roccamante M.**, Amorim C.C., Oller I., Sánchez Pérez J.A., Malato S. New trend on open solar photoreactors to treat micropollutants by photo-Fenton at circumneutral pH: Increasing optical pathway. *Chemical Engineering Journal* 385 (2020) 123982. JCR 2020: IF=13,273 (4/143 Chem. Eng.).

Ruíz-Delgado A., **Roccamante M.**, Malato S., Agüera A., Oller I. Olive mill wastewater reuse to enable solar photo-Fenton-like processes for the elimination of priority substances in municipal wastewater treatment plant effluents. *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020) 38148 – 38154. JCR 2020: IF=4,223 (91/274 Env. Sci.).

Cerreta G., **Roccamante M.**, Plaza-Bolaños P., Oller I., Agüera A., Malato S., Rizzo L. Advanced treatment of urban wastewater by UV-C/free chlorine process: Micro-pollutants removal and effect of UV-C radiation on trihalomethanes formation. *Water Research* 169 (2020) 115220. JCR 2020: IF=11,236 (6/274 Env. Sci.).

Cerreta G., **Roccamante M.**, Oller I., Malato S., Rizzo L. Contaminants of emerging concern removal from real wastewater by UV/free chlorine process: a comparison with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pilot scale. Chemosphere 236 (2019) 124354. JCR 2019: IF=5,778 (29/265 Env. Sci.).

Ruíz-Delgado A., **Roccamante M.**, Oller I., Agüera A., Malato S. Natural chelating agents from olive mill wastewater to enable photo-Fenton-like reactions at natural pH. Catalysis Today 328 (2019) 281 – 285. JCR 2019: IF=5,825 (15/143 Chem. Eng.).



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

---



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>5</b>
<b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>19</b>
<b>1.1 Problemática del agua: escasez y contaminación</b> .....	<b>19</b>
<i>1.1.1 Contaminación del agua</i> .....	24
<b>1.2 Legislación sobre calidad y tratamiento del agua para su vertido o reutilización en España y Europa</b> .....	<b>27</b>
<b>1.3 Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzados para el tratamiento de aguas residuales</b> .....	<b>29</b>
<i>1.3.1 Ozonización</i> .....	32
1.3.1.1 Ozonización Directa .....	33
1.3.1.2 Ozonización Indirecta .....	34
1.3.1.3 Proceso HO <sup>-</sup> /O <sub>3</sub> .....	36
1.3.1.4 Proceso O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	36
1.3.1.5 Proceso O <sub>3</sub> /UV.....	36
1.3.1.6 Ozonización Catalítica.....	37
<i>1.3.2 Electrooxidación</i> .....	38
1.3.2.1 Oxidación Directa .....	38
1.3.2.2 Oxidación Indirecta .....	39
<i>1.3.3 Electro-Fenton y foto-electro-Fenton</i> .....	41
<i>1.3.4 Fotocatálisis solar homogénea: foto-Fenton solar</i> .....	43
1.3.4.1 Proceso foto-Fenton a pH cercano a la neutralidad .....	44
<b>1.4 Aplicación del ZVI en el tratamiento de aguas</b> .....	<b>46</b>
<i>1.4.1 Factores que afectan al rendimiento del ZVI</i> .....	48
1.4.1.1 Efecto de las condiciones de operación .....	49
1.4.1.2 Efecto de las características del ZVI.....	62
1.4.1.3 Efecto de la matriz de agua.....	66
<b>2 OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL</b> .....	<b>71</b>
<b>2.1 Objetivos Generales</b> .....	<b>71</b>

2.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	71
2.3	<b>Plan Experimental</b> .....	72
<b>3</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>77</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiales</b> .....	<b>77</b>
3.1.1	<i>Reactivos</i> .....	77
3.1.2	<i>Matrices de agua</i> .....	79
3.1.3	<i>Microcontaminantes orgánicos</i> .....	81
3.1.4	<i>Fuentes comerciales de Hierro de Valencia Cero</i> .....	84
<b>3.2</b>	<b>Técnicas analíticas</b> .....	<b>85</b>
3.2.1	<i>Parámetros físico-químicos</i> .....	85
3.2.2	<i>Medidas espectrofotométricas</i> .....	88
3.2.2.1	Medida del hierro en disolución .....	88
3.2.2.2	Medida del peróxido de hidrógeno .....	89
3.2.2.3	Medida del anión persulfato .....	90
3.2.2.4	Medida del ozono en disolución .....	90
3.2.3	<i>Medida del carbono orgánico disuelto</i> .....	91
3.2.4	<i>Cromatografía iónica</i> .....	92
3.2.5	<i>Cuantificación de microcontaminantes</i> .....	94
3.2.5.1	Extracción en Fase Sólida.....	94
3.2.5.2	Cromatografía líquida de alta (o ultra) resolución con detección mediante red de diodos .....	98
3.2.6	<i>Microscopio electrónico de barrido</i> .....	101
3.2.7	<i>Medida de radiación solar</i> .....	102
<b>3.3</b>	<b>Reactores y otras instalaciones</b> .....	<b>105</b>
3.3.1	<i>Sistema de filtración</i> .....	105
3.3.2	<i>Instalaciones para la descontaminación de aguas mediante Procesos Avanzados de Oxidación</i> .....	106
3.3.2.1	Reactores a escala de laboratorio: botellas de 2 L.....	106
3.3.2.2	Reactores planta piloto: Colector Parabólico Compuesto y “Raceway Pond” Reactor .....	108
3.3.2.3	Planta piloto de ozonización.....	112
3.3.2.4	Planta piloto de electro-Fenton y electro-foto-Fenton.....	115



<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>121</b>
<b>4.1</b>	<b>Evaluación de fuentes comerciales de ZVI en combinación con energía solar para eliminar microcontaminantes del agua natural a pH circumneutral.....</b>	<b>122</b>
4.1.1	<i>Estudio de la corrosión de ZVI.....</i>	<i>123</i>
4.1.2	<i>Adsorción de contaminantes, fotólisis solar, y proceso solar/ZVI.....</i>	<i>126</i>
4.1.3	<i>Evaluación del proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro .....</i>	<i>128</i>
4.1.4	<i>Activación de persulfato por ZVI bajo radiación solar a pH circumneutro ..</i>	<i>132</i>
4.1.5	<i>Aplicación de condiciones de operación seleccionadas del proceso solar/ZVI/oxidante a bajas concentraciones de contaminantes.....</i>	<i>135</i>
4.1.6	<i>Conclusiones Sección 1 .....</i>	<i>137</i>
<b>4.2</b>	<b>Eliminación de microcontaminantes mediante procesos solares de ZVI a pH circumneutro: efecto de la matriz de agua y de los agentes oxidantes.....</b>	<b>138</b>
4.2.1	<i>Evaluación del efecto de los carbonatos/bicarbonatos en el proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro .....</i>	<i>139</i>
4.2.2	<i>Evaluación del proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro con EDDS como agente complejante del hierro.....</i>	<i>142</i>
4.2.3	<i>Evaluación del efecto de los carbonatos/bicarbonatos y los sulfatos en el proceso solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circumneutro .....</i>	<i>146</i>
4.2.4	<i>Evaluación del proceso solar/ZVI/oxidante a pH circumneutro utilizando diferentes matrices de agua .....</i>	<i>148</i>
4.2.5	<i>Conclusiones Sección 2 .....</i>	<i>151</i>
<b>4.3</b>	<b>Eliminación de microcontaminantes en fotorreactores solares a escala planta piloto con nanopartículas de ZVI obtenidas de alpechín .....</b>	<b>152</b>
4.3.1	<i>Experimentos preliminares con ZVI-OMW .....</i>	<i>153</i>
4.3.2	<i>Evaluación del ZVI-OMW .....</i>	<i>154</i>
4.3.3	<i>Proceso solar ZVI-OMW a escala planta piloto .....</i>	<i>158</i>
4.3.4	<i>Conclusiones Sección 3 .....</i>	<i>160</i>
<b>4.4</b>	<b>Nuevo enfoque a los Procesos Solares de Oxidación Avanzada para la eliminación de sustancias prioritarias basadas en la electrooxidación y la ozonización a escala planta piloto.....</b>	<b>161</b>
4.4.1	<i>Foto-Fenton y foto-electro-Fenton.....</i>	<i>162</i>
4.4.1.1	<i>Comparación entre foto-Fenton solar y foto-electro-Fenton .....</i>	<i>162</i>
4.4.1.2	<i>Electro-Fenton .....</i>	<i>164</i>
4.4.2	<i>Sistemas de ozonización y ozonización solar .....</i>	<i>166</i>
4.4.2.1	<i>Ozonización .....</i>	<i>166</i>

4.4.2.2	Ozonización Solar.....	168
4.4.3	<i>Conclusiones Sección 4</i> .....	170
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>173</b>
	<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>175</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>179</b>
	<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>205</b>
	<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>213</b>

# **RESUMEN/SUMMARY**

---



## RESUMEN

Los tratamientos convencionales no son efectivos en la eliminación de la mayoría de los contaminantes de preocupación emergente (CEC, Contaminants of Emerging Concern) que ingresan en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Los procesos de oxidación química, en cambio, sí pueden destruir los contaminantes orgánicos hasta compuestos menos complejos, siendo su mineralización completa el escenario ideal. Los Procesos de Oxidación Avanzados (AOPs, Advanced Oxidation Processes), son considerados tecnologías limpias para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos. La eficiencia de los AOPs se basa en la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^{\bullet}$ ), altamente reactivos y que son especies oxidantes no selectivas, que pueden degradar indiscriminadamente CEC, produciendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones inorgánicos como productos finales.

El creciente interés en la reutilización de agua y la aparición de regulaciones más estrictas con respecto a la contaminación de ésta está acelerando el interés en la implementación de los AOPs a gran escala. De este modo, a lo largo de este documento de Tesis Doctoral se ha estudiado la aplicación de diferentes AOPs como son ozonización, electrooxidación (tanto de manera directa como combinados con radiación solar) y el uso de hierro de valencia cero (ZVI, Zero Valent Iron) combinado con agentes oxidantes y radiación solar natural. Además, se ha incluido el proceso foto-Fenton como tratamiento de referencia con el que se compararán los diferentes procesos en los estudios desarrollados.

Por lo tanto, en el desarrollo de esta Tesis Doctoral un objetivo fundamental ha sido evaluar la eficiencia de la tecnología ZVI solar en combinación con agentes oxidantes, aplicada como tratamiento terciario para la eliminación de microcontaminantes (MC) a un pH próximo a la neutralidad, comparándolo con el proceso foto-Fenton a pH circumneutro. Otro objetivo planteado, de igual relevancia, ha sido la evaluación de otros AOPs como electro-oxidación u ozonización, también realizando una comparativa con el proceso foto-Fenton a pH circumneutro.

Para poder llevar a cabo la consecución de los objetivos planteados se dividió el trabajo en cuatro secciones. En el primer caso se ha estudiado ZVI bajo radiación solar natural a pH circumneutro, en combinación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) utilizando tres fuentes comerciales de ZVI (lana de acero, ZVI-SW, y dos microesferas en polvo, ZVI-MS y ZVI-S). Las concentraciones iniciales utilizadas fueron 0,5 g/L de ZVI-SW y 55,8 mg/L de ZVI-MS y ZVI-S. En primer lugar, se llevó a cabo la evaluación de los diferentes mecanismos que intervienen en la corrosión del ZVI cuando se opera en reactores en contacto con el aire, la radiación solar y oxidantes (aire/ZVI, solar/ZVI,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /ZVI y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /ZVI). Además, se evaluaron la adsorción de los MC en los catalizadores, la fotólisis solar de estos MC y el mecanismo de fotocatalisis convencional basado en semiconductores (debido a los posibles óxidos de hierro generados en la superficie del ZVI). A continuación, se evaluó la eficiencia de los procesos solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  para la eliminación de 1 mg/L de imidacloprid, seleccionado como MC modelo. En general, al utilizar  $\text{H}_2\text{O}_2$  los tiempos de tratamiento fueron elevados para todas las fuentes de ZVI. Solo ZVI-MS alcanzó el 80% de degradación de imidacloprid tras 157 min y 3 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El rendimiento de solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

fue mejor, alcanzando >80% de degradación de imidacloprid en tiempos inferiores a 60 min con 1 mM de  $S_2O_8^{2-}$  para todas las fuentes de ZVI. La eficiencia del proceso fue mayor al utilizar ZVI-MS, lo cual dio lugar a que esta fuente fuera la seleccionada para experimentos realizados con una mezcla de cuatro MC (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) utilizando 100  $\mu\text{g/L}$  de cada uno, en agua natural y a pH circumneutro. Para el proceso solar/ZVI/ $H_2O_2$ , y después de 180 min de tratamiento, se alcanzó una degradación del 76% de la suma de todos los MC. Sin embargo, se alcanzó el objetivo perseguido del 80% de la degradación tras 69 min en el caso de solar/ZVI/ $S_2O_8^{2-}$ , lo que confirmó su mayor eficiencia.

A continuación, y teniendo en cuenta los resultados ya obtenidos, se abordó un paso más en el estudio de la tecnología ZVI, con el fin de evaluar el efecto de la matriz de agua en los procesos de ZVI bajo radiación solar natural, utilizando en este caso ZVI-MS (1 mM) como fuente de ZVI y la mezcla de cuatro MC (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) a 100  $\mu\text{g/L}$  de cada uno. Inicialmente se estudió el efecto de carbonatos/bicarbonatos y sulfatos en los procesos solar/ZVI-MS/ $H_2O_2$  y solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$ . Los ensayos realizados indicaron que se obtiene una mejora significativa en el proceso solar/ZVI-MS/ $H_2O_2$  cuando se incrementa la concentración de carbonatos/bicarbonatos, mientras que en el proceso solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$  no se produjeron diferencias significativas en el rendimiento del proceso. Por otro lado, la eficiencia del proceso solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$  se incrementó cuando se aumentó la concentración de sulfato, en comparación con los experimentos con agua natural sin ninguna modificación. Como complemento se evaluó el uso de agentes complejantes del hierro, ya que el ZVI libera especies de hierro que podrían permitir el desarrollo de un proceso similar al foto-Fenton a pH circumneutro. Bajo esta consideración, se probó EDDS a diferentes concentraciones (0,01 y 0,1 mM), para complejar el hierro disuelto lixiviado del ZVI-MS. En este caso, se obtuvo que la adición de EDDS provocaba pérdida de eficiencia en el proceso solar/ZVI-MS/ $H_2O_2$  debido a la no formación del complejo  $Fe^{3+}$ -EDDS, por la baja cantidad de hierro lixiviado a pH circumneutro. Finalmente, se evaluó el rendimiento de los procesos solar/ZVI-MS/ $H_2O_2$  y solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$  utilizando efluentes reales de EDAR y agua natural. En estos ensayos la concentración utilizada para la mezcla de MC fue 20  $\mu\text{g/L}$  de cada uno. En el caso de los experimentos con efluente secundario de EDAR, se observó una drástica reducción de la eficiencia del proceso, obteniendo después de 180 min de tratamiento un 7% de degradación de la mezcla de MC mediante el proceso solar/ZVI-MS/ $H_2O_2$ , mientras que en el caso del proceso solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$  se alcanzó un 22 % de degradación. El proceso solar/ZVI/oxidante dio resultados satisfactorios cuando se utilizó para la eliminación de MC en aguas naturales. Por el contrario, las eficiencias encontradas al trabajar con efluentes secundarios de EDAR fueron muy bajas, lo cual pone de manifiesto que la materia orgánica presente en la matriz de agua tiene un fuerte impacto negativo.

El trabajo continuó con el estudio de una nueva fuente de ZVI sintetizada a partir de alpechín (ZVI-OMW) en combinación con diferentes tipos de agentes oxidantes ( $H_2O_2$  y  $S_2O_8^{2-}$ ) bajo radiación solar natural, también para la eliminación de MC. Al tratarse de una nueva fuente de ZVI, se comenzó realizando una serie de estudios preliminares, similares a los que se han indicado en la primera sección de esta Tesis Doctoral, con partículas de ZVI-OMW en agua natural. Se estudió su corrosión, adsorción de MC, lixiviación de carbono orgánico disuelto al proceder de un residuo orgánico (incluida la monitorización de turbidez) y ensayos de ZVI-

OMW/agentes oxidantes (en oscuridad). De la misma forma, se evaluaron los efectos de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , carbonatos/bicarbonatos y la concentración de ZVI-OMW en el proceso solar/ZVI-OMW/oxidante. Estos ensayos se realizaron a escala de laboratorio en agua natural con 1 mg/L de imidacloprid a pH circumneutro. Estas pruebas revelaron que el uso de 1 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  con agua natural sin modificar y 1 mM de ZVI-OMW era la mejor opción de tratamiento. Aplicando estas condiciones operativas, se evaluó el rendimiento del proceso a escala planta piloto con cuatro MC (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) a 100  $\mu\text{g/L}$  de cada uno en un reactor tipo Raceway Pond Reactor (RPR) a diferentes profundidades de líquido (5, 10 y 15 cm) y también con un fotorreactor basado en un captador parabólico compuesto (CPC). También se estudiaron dos concentraciones de ZVI-OMW, 1 y 2 mM. El tiempo necesario para lograr la eliminación del 50% de la suma total de MC utilizando 1 mM de ZVI-OMW, aumentó con la profundidad del líquido, resultando en 164, 224 y 250 min para los experimentos de 5, 10 y 15 cm, respectivamente. Por otro lado, al utilizar el fotorreactor CPC el tiempo necesario para alcanzar el 50% de eliminación de la suma total de MC fue de menos de 125 min con 1 mM de ZVI-OMW. Duplicar la concentración de ZVI-OMW fue perjudicial para la eficiencia del proceso en ambos fotorreactores debido al efecto de apantallamiento de la luz.

Para finalizar, la última sección de esta Tesis Doctoral tuvo como objetivo principal la comparación de varios AOPs, tales como foto-Fenton, foto-electro-Fenton y ozonización solar a escala planta piloto. Para ello se seleccionó una mezcla diferente de MC modelo (clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina, 200  $\mu\text{g/L}$  de cada uno) en diferentes matrices de agua (agua desmineralizada, agua natural y efluente de EDAR simulado). Se comenzó realizando una comparativa entre foto-Fenton solar (SPF, Solar Photo-Fenton) y foto-Electro-Fenton solar (SPEF, Solar Photo-Electro-Fenton). Para el proceso SPF se trabajó en agua desmineralizada a pH circumneutro con el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS en la proporción molar 1:2 (0,1 mM de  $\text{Fe}^{3+}$ ) y con 50 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El proceso SPEF se llevó a cabo en agua desmineralizada adicionando un electrolito soporte (50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) con una densidad de corriente de 73,6  $\text{mA/cm}^2$  y 0,1 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  con una proporción molar 1:2  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS. El tratamiento SPEF mostró una menor eficiencia en comparación con el proceso SPF a pH circumneutro, debido al consumo extra de radicales hidroxilo provocado por añadir un electrolito en aguas con baja fuerza iónica y a la limitada producción de peróxido de hidrógeno en SPEF. El siguiente paso consistió en la degradación de la misma mezcla de MC mediante oxidación anódica (OA) y EF. La OA fue llevada a cabo a 73,6  $\text{mA/cm}^2$  de densidad de corriente. En el caso de EF, se aplicó siguiendo dos estrategias: (i) densidad de corriente constante a 73,6  $\text{mA/cm}^2$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (1:2) con hierro 0,1, 0,2 y 0,5 mM y (ii)  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (1:2) con Fe 0,1 mM, variando la densidad de corriente (30, 73,6 y 100  $\text{mA/cm}^2$ ). Los resultados indicaron que la densidad de corriente óptima fue la de 73,6  $\text{mA/cm}^2$ . De modo que, si se comparan los resultados obtenidos para los procesos de OA, EF ( $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS 1:2 con 0,1 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ) y SPEF ( $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS 1:2 con 0,1 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ), es posible indicar que cuando se aplica el proceso EF con 0,1 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  con complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS en la proporción 1:2, se obtuvieron los resultados más satisfactorios.

Por otro lado, antes de evaluar el tratamiento de ozonización solar se llevó a cabo ozonización convencional con los mismos MC modelo en diferentes matrices de agua (agua desmineralizada, agua natural y efluente simulado de una EDAR) y a diferentes valores de pH.

La concentración inicial de cada MC fue 200  $\mu\text{g/L}$ . Se observó como los pH más altos aumentaron el consumo de ozono sin una mejora sustancial en los tiempos de tratamiento debido a la baja concentración de contaminantes a oxidar, y a la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{O}_3$ . La ozonización solar se llevó a cabo con un fotorreactor solar CPC trabajando a pH 8 en efluente de EDAR simulado. Se evaluaron solar/ $\text{O}_3$  y solar/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada fue de 1,5 mM. La aplicación de ozono en presencia de radiación solar condujo a una mejora en la degradación de los MC y a una reducción del consumo de ozono en comparación con la ozonización en la oscuridad.

La intención fundamental del estudio desarrollado a lo largo de esta Tesis Doctoral ha sido disponer de herramientas variadas que permitan la toma de decisiones en cuanto al tratamiento adecuado a elegir, al mismo tiempo que se han desarrollado protocolos para conocer la eficiencia de diferentes tipos de AOPs a escala planta piloto. Los resultados obtenidos han permitido cumplir con esta premisa, presentando resultados que pueden ayudar a ampliar conocimientos sobre los distintos AOPs y conseguir así sentar unas bases de partida a la hora de abordar estos tratamientos en casos reales.



## SUMMARY

Conventional wastewater treatments are not effective in the removal of most contaminants of emerging concern (CECs) entering urban wastewater treatment plants (WWTPs). Chemical oxidation processes, on the other hand, can destroy organic pollutants into less complex compounds, being the ideal scenario their complete mineralization. Advanced Oxidation Processes (AOPs) are considered clean technologies for the treatment of polluted waters with organic compounds. The efficiency of AOPs is based on the generation of highly reactive hydroxyl radicals ( $\text{HO}^\bullet$ ), which are unselective oxidizing species, that can degrade CECs indiscriminately, producing  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and inorganic ions as final products.

The increasing interest in water reuse and the emergence of stricter regulations regarding water pollution is acceleration interest in large-scale implementation of AOPs. In this context, the application of different AOPs such as ozonation, electro-oxidation (both directly and combined with solar radiation) and the use of Zero Valent Iron (ZVI) combined with oxidizing agents and natural solar radiation has been studied throughout this PhD Thesis. In addition, photo-Fenton process has been included as reference treatment with which the different processes will be compared in the studies developed.

Therefore, this PhD Thesis a fundamental objective has been to evaluate the efficiency, of the solar ZVI technology in combination with oxidizing agents, applied as a tertiary treatment for the removal of microcontaminants (MCs) at a pH close to neutrality, comparing it with the photo-Fenton process at circumneutral pH. Another equally relevant objective was the evaluation of other AOPs such as electro-oxidation or ozonation, also compared with the photo-Fenton process at circumneutral pH.

The work was divided into four sections in order to achieve the objectives proposed. In the first case, ZVI was studied under natural solar radiation at circumneutral pH, in combination with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) using three commercial sources of ZVI (steel wool, ZVI-SW, and two micro-powders, ZVI-MS and ZVI-S). The starting ZVI concentrations used were 0.5 g/L of ZVI-SW and 55.8 mg/L of ZVI-MS and ZVI-S. Firstly, the evaluation of the different mechanisms involved in the corrosion of ZVI when operating in reactors in contact with air, solar radiation, and oxidants (air/ZVI, solar/ZVI,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /ZVI and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /ZVI) was carried out. In addition, the adsorption of the MCs on the catalysts, the solar photolysis of these MCs and the conventional semiconductor based photocatalysis mechanism (due to possible iron oxides generated on the ZVI surface) were evaluated. Afterwards, the efficiency of the solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  and solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  processes for the removal of 1 mg/L imidacloprid, selected as target MC, was evaluated. In general, when using  $\text{H}_2\text{O}_2$ , treatment times were high for all ZVI sources. Only ZVI-MS achieved 80% degradation of imidacloprid after 157 min and 3 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The performance of solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  was better, achieving >80% degradation of imidacloprid in times less than 60 min with 1 mM  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  for all ZVI sources. The efficiency of the process was higher when using ZVI-MS, which resulted in this source being selected for experiments with a mixture of four MCs (atrazine, carbendazim, imidacloprid and thiamethoxam) using 100  $\mu\text{g/L}$  of each, in natural water and at circumneutral pH. For the solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process, and after 180 min of treatment, 76% degradation of the

sum of all MCs was achieved. However, the target of 80% degradation was reached after 69 min in the case of solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, which confirmed its higher efficiency.

Following this, and considering the results already obtained, a further step in the study of ZVI technology was undertaken to evaluate the effect of the water matrix on ZVI processes under natural solar radiation, using in this case ZVI-MS (1 mM) as the source of ZVI and the mixture of four MCs (atrazine, carbendazim, imidacloprid and thiamethoxam) at 100 µg/L of each. Firstly, the effect of carbonates/bicarbonates and sulphates on the solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> processes was studied. Tests performed indicated that a significant improvement is obtained in the solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process when the carbonates/bicarbonates concentration is increased, while for the solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process different concentration of carbonates did not lead to significant changes in the performance of the process. On the other hand, the efficiency of the solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process was raised when the sulphate concentration was increased, compared to the experiments with natural water without any modification. As a complement, the use of iron complexing agents was evaluated, as ZVI releases iron species that could allow the development of a photo-Fenton similar process at circumneutral pH. Under this consideration, EDDS was tested at different concentration (0.01 and 0.1 mM), to complex the dissolved iron leached from the ZVI-MS. In this case, it was found that the addition of EDDS caused loss of efficiency in the solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process due to the non-formation of the Fe<sup>3+</sup>-EDDS complex, because of the low amount of iron leached at circumneutral pH. Finally, the performance of the solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> processes was evaluated using real WWTP effluents and natural water. In these trials the concentration used for the MCs mixture was 20 µg/L of each. In the case of the experiments with WWTP secondary effluent, a drastic reduction of the process efficiency was observed, obtaining after 180 min of treatment a 7% degradation of the MCs mixture by the solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, while in the case of the solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process a 22% degradation was achieved. The solar/ZVI/oxidant process gave satisfactory results when used for the removal of MC in natural waters. On the contrary, the efficiencies found when working with secondary WWTP effluents were very low, which showed that the organic matter present in the water matrix had a strong negative impact.

The work continued with the study of a new source of ZVI synthesised from olive mill wastewater (ZVI-OMW) in combination with different types of oxidizing agents (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) under natural solar irradiation, also for the removal of MCs. As this was a new source of ZVI, a series of preliminary studies, like those reported in the first section of this PhD Thesis, were carried out with ZVI-OMW particles in natural water. Corrosion, MCs adsorption, dissolved organic carbon leaching, as it comes from an organic waste, (including turbidity monitoring) and ZVI-OMW/oxidizing agent tests (in the dark) were studied. In the same way, the effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, carbonates/bicarbonates and ZVI-OMW concentration on the solar/ZVI-OMW/oxidant process were evaluated. These tests were done at laboratory scale in natural water with 1 mg/L imidacloprid at circumneutral pH. These tests revealed that the use of 1 mM S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> with unmodified natural water and 1 mM ZVI-OMW was the best treatment option. Applying these operation conditions, the performance of the process was evaluated at pilot plant scale with four MCs (atrazine, carbendazim, imidacloprid and thiamethoxam) at 100 µg/L of each in a Raceway Pond Reactor (RPR) at different liquid depths (5, 10 and 15 cm) and

with a photoreactor based on a compound parabolic collector (CPC). Two concentrations of ZVI-OMW, 1 and 2 mM, were also studied. The time required to achieve 50% removal of the total MCs sum using 1 mM ZVI-OMW increased with liquid depth, resulting in 164, 224 and 250 min for the 5, 10 and 15 cm experiments, respectively. On the other hand, when using the CPC photoreactor, the time required to reach 50% removal of the total MCs sum was less than 125 min with 1 mM ZVI-OMW. Doubling ZVI-OMW concentration was detrimental to process efficiency in both photoreactors due to light shielding effect.

Finally, last section of this PhD Thesis had as its main objective the comparison of several AOPs, such as photo-Fenton, photo-electro-Fenton and solar ozonation at pilot plant scale. For this purpose, a different mixture of target MCs (chlorfenvinphos, diclofenac, pentachlorophenol and terbutryn, 200 µg/L of each) was selected in different water matrices (demineralized water, natural water and simulated WWTP effluent). A comparison between solar photo-Fenton (SPF) and solar photo-electro-Fenton (SPEF) was first carried out. For SPF process, demineralized water at circumneutral pH was used with Fe<sup>3+</sup>-EDDS complex in the molar ratio 1:2 (0.1 mM Fe<sup>3+</sup>) and 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. SPEF process was carried out in demineralized water with the addition of a supporting electrolyte (50 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) with a current density of 73.6 mA/cm<sup>2</sup> y 0.1 mM Fe<sup>3+</sup> at a molar ratio of 1:2 Fe<sup>3+</sup>-EDDS. SPEF treatment showed a lower efficiency compared to SPF process at circumneutral pH, due to the extra consumption of hydroxyl radicals caused by adding an electrolyte in waters with low ionic strength and the limited hydrogen peroxide production in SPEF. Next step consisted of the degradation of the same MC mixture by anodic oxidation (AO) and EF. AO was carried out at 73.6 mA/cm<sup>2</sup> current density. In the case of EF, it was applied following two strategies: (i) constant current density at 73.6 mA/cm<sup>2</sup> in the presence of Fe<sup>3+</sup>-EDDS (1:2) with 0.1, 0.2 and, 0.5 mM iron and (ii) Fe<sup>3+</sup>-EDDS (1:2) with 0.1 mM iron, varying the current density (30, 73.6 and 100 mA/cm<sup>2</sup>). The results indicated that the optimum current density was 73.6 mA/cm<sup>2</sup>. Therefore, comparing the results obtained for the AO, EF (Fe<sup>3+</sup>-EDDS 1:2 with 0.1 mM Fe<sup>3+</sup>) and SPEF (Fe<sup>3+</sup>-EDDS 1:2 with 0.1 mM Fe<sup>3+</sup>) processes, it's possible to indicate that when applying the EF process with 0,1 mM de Fe<sup>3+</sup> with Fe<sup>3+</sup>-EDDS complex in the ratio 1:2, the most satisfactory results were obtained.

On the other hand, before evaluating the solar ozonation treatment, conventional ozonation was carried out with the same target MCs in different water matrices (demineralized water, natural water and simulated WWTP) and at different pH values. Initial concentration of each MC was 200 µg/L. Higher pH was observed to increase ozone consumption without a substantial improvement in treatment times due to the low concentration of contaminants to be oxidized, and the generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from O<sub>3</sub>. Solar ozonation was carried out with a CPC solar photoreactor working at pH 8 in simulated WWTP effluent. Solar/O<sub>3</sub> and solar/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process were evaluated. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration used was 1.5 mM. The application of ozone in the presence of solar radiation led to an improvement in MCs degradation and a reduction in ozone consumption compared to ozonation in the dark.

The fundamental intention of the study carried out throughout this PhD Thesis has been to provide a variety of tools that allow decisions to be made regarding the appropriate treatment to choose. At the same time, protocols have been developed to determine the efficiency of different types of AOPs at pilot plant scale. The results obtained have made it possible to fulfil

this premise, presenting results that can help to broaden knowledge of the different AOPs and thus lay the foundations for approaching these treatments in real cases.

# ÍNDICE DE ABREVIATURAS

---



## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<b>4CP</b>	4 - clorofenol
<b>ACN</b>	Acetonitrilo
<b>ACS</b>	Especies de Cloro Activo (Active Chlorine species)
<b>AMX</b>	Amoxicilina
<b>AOII</b>	Acid Orange II
<b>AOPs</b>	Procesos de Oxidación Avanzados (Advanced Oxidation Processes)
<b>ARB</b>	Bacterias Resistentes a Antibióticos (Antibiotic Resitance Bacteria)
<b>ARG</b>	Genes de Resistencia a Antibióticos (Antibiotic Resistance Genes)
<b>BDD</b>	Diamante Dopado con Boro (Boron-Doped Diamond)
<b>CDP</b>	Cloruro de dodecilpiridino
<b>CDTA</b>	Ácido trans-1,2-ciclohexanodinitrilotetraacético (trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid)
<b>CEC</b>	Contaminantes de Preocupación Emergente (Contaminants of Emerging Concern)
<b>CID</b>	Carbono Inorgánico Disuelto
<b>CIP</b>	Ciprofloxacina
<b>CIT</b>	Carbono Inorgánico Total
<b>CMF</b>	4-cloro-3-metilfenol
<b>COD</b>	Carbono Orgánico Disuelto
<b>COT</b>	Carbono Orgánico Total
<b>CPC</b>	Colector Parabólico Compuesto
<b>CTAB</b>	Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (N-cetylN,N,N-trimethyl ammonium bromide)
<b>CTD</b>	Carbono Total Disuelto
<b>DBS</b>	Dodecilbencenosulfonato de sodio

<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demanda Biológica de Oxígeno (en 5 días)
<b>DMA</b>	Directiva Marco del Agua
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxígeno
<b>DTPA</b>	Ácido Dietilentríaminopentacético (Diethylenetriamine pentacetic acid)
<b>DW</b>	Agua Desmineralizada (Demineralized Water)
<b>EDAR</b>	Estación Depuradora de Aguas Residuales
<b>EDDS</b>	Ácido etilendiamina-N, N'-disuccínico (Ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid)
<b>EDTA</b>	Ácido etilendiaminotetraacético (Ethylenediaminetetraacetic acid)
<b>EE<sub>2</sub></b>	17 $\alpha$ – etinilestradiol
<b>EF</b>	Electro-Fenton
<b>FAO</b>	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (Food and Agriculture Organization)
<b>FNT</b>	Fenitrotión
<b>FOEN</b>	Federal Office of the Environment
<b>GDE</b>	Electrodos de Difusión de Gas (Gas Diffusion Electrodes)
<b>HEDTA</b>	Ácido hidroxietilendiaminotetraacético (Hydroxyethylenediaminetetraacetic acid)
<b>HPLC</b>	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (High Performance Liquid Chromatography)
<b>IC</b>	Cromatografía iónica (Ionic Chromatography)
<i>j</i>	Densidad de corriente
<b>LOD</b>	Límite de detección (Limit Of Detection)
<b>l'OEaux</b>	Federal Water Protection Law
<b>LOQ</b>	Límite de cuantificación (Limit Of Quantification)
<b>MC</b>	Microcontaminantes
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MOD</b>	Materia Orgánica Disuelta



<b>MTP</b>	Metoprolol
<b>NB</b>	Nitrobenceno
<b>NDIR</b>	Detector infrarrojo no dispersivo (Non Dispersive Infrared Detector)
<b>NF</b>	Nonilfenol
<b>NM</b>	Naranja de Metilo
<b>NOM</b>	Materia Orgánica Natural (Natural Organic Matter)
<b>NOR</b>	Norfloxacin
<b>NTA</b>	Ácido Nitrilotriacético (Nitrilotriacetic Acid)
<b>NTU</b>	Unidades nefelométricas de turbidez (Nephelometric Turbidity Unit)
<b>NW</b>	Agua Natural (Natural Water)
<b>nZVI</b>	Nanopartículas de ZVI
<b>OA</b>	Oxidación Anódica
<b>OCDE</b>	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
<b>OD</b>	Oxígeno Disuelto
<b>ODS</b>	Objetivos de Desarrollo Sostenible
<b>ONU</b>	Organización de las Naciones Unidas
<b>OMW</b>	Aguas residuales de almazara (Olive Mill Wastewater)
<b>OP</b>	Productos Oxidados (Oxidized Products)
<b>PCA</b>	<i>p</i> -cloroanilina
<b>PEF</b>	Foto-Electro-Fenton (Photo-Electro-Fenton)
<b>PNF</b>	<i>p</i> -nitrofenol
<b>PRO</b>	Propanolol
<b>PSA</b>	Plataforma Solar de Almería
<b>PTFE</b>	PoliTetraFluoroEtileno (Polytetrafluoroethylene)

<b>PVC</b>	Policloruro de Vinilo
<b>PVP</b>	Polivinilpirrolidona
<b>pZVI</b>	Hierro de valencia cero pasivado
<b>Q<sub>uv</sub></b>	Energía UV acumulada
<b>RB4</b>	Reactive Blue 4
<b>RD</b>	Real Decreto
<b>ROS</b>	Especies Reactivas de Oxígeno (Reactive Oxygen Species)
<b>RPR</b>	Raceway Pond Reactor
<b>SDM</b>	Sulfadimetoxina
<b>SDZ</b>	Sulfadiazina
<b>SEM</b>	Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
<b>SP</b>	Sustancias Prioritarias
<b>SPE</b>	Extracción en Fase Sólida (Solid Phase Extraction)
<b>SPEF</b>	Foto-Electro-Fenton Solar (Solar Photo-Electro-Fenton)
<b>SPF</b>	Foto-Fenton Solar (Solar Photo-Fenton)
<b>SW</b>	Agua Simulada (Simulated Water)
<b>TC</b>	Tetraciclina
<b>TCE</b>	Tricloroetileno
<b>TN</b>	Nitrógeno Total (Total Nitrogen)
<b>t<sub>r</sub></b>	Tiempo de Retención
<b>TRTA</b>	Trietilentetraamina (Triethylene tetraamine)
<b>UE</b>	Unión Europea
<b>UPLC</b>	Cromatografía Líquida de Ultra Resolución (Ultra High Performance Liquid Chromatography)
<b>UV</b>	Ultravioleta

<b>UV/Vis</b>	Ultravioleta/Visible
<b>WWTP</b>	Wastewater Treatment Plant
<b>ZVI</b>	Hiero de Valencia Cero (Zero Valent Iron)
<b>ZVI-MS</b>	Microesferas de ZVI
<b>ZVI-OMW</b>	ZVI de aguas residuales de almazara (ZVI - Olive Mill Wastewater)
<b>ZVI-S</b>	Microesferas de polvo de ZVI
<b>ZVI-SW</b>	Lana de acero



# INTRODUCCIÓN

---



# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Problemática del agua: escasez y contaminación

El uso global de agua dulce se ha multiplicado por seis en los últimos 100 años y sigue aumentando a un ritmo constante de un 1% cada año desde la década de 1980. Si bien la tasa de aumento en el uso de agua ha disminuido en la mayoría de los estados miembros de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), donde las tasas de uso per cápita tienden a estar entre las más altas del mundo, sigue creciendo en la mayoría de las economías emergentes, así como en los países de ingresos medios y bajos [Ritchie y col., 2018; United Nations, 2021]. Gran parte de este crecimiento se puede atribuir a una combinación de crecimiento demográfico, desarrollo económico y cambio de los patrones de consumo. El cambio climático y por tanto un suministro errático e incierto agravarán la situación de las regiones en las que escasea el agua y crearán escasez en las regiones en las que todavía abunda. Además, la contaminación del agua crea riesgos para la salud humana y los ecosistemas, al tiempo que reduce la disponibilidad de recursos para las necesidades humanas y la capacidad de los ecosistemas relacionados con el agua para proporcionar bienes y servicios, incluida su purificación natural.

El 70% de las extracciones de agua se destinan a la agricultura, generalmente para el regadío, pero esta cifra también incluye el uso para el ganado y la acuicultura [FAO, 2011]. El 19% se destina a la industria (incluida la generación de energía y de electricidad) y el 11% restante a los municipios [AQUASTAT, 2016]. Los estudios que intentan proyectar las tendencias en el uso futuro del agua han arrojado resultados variables. Por ejemplo [United Nations, 2021]:

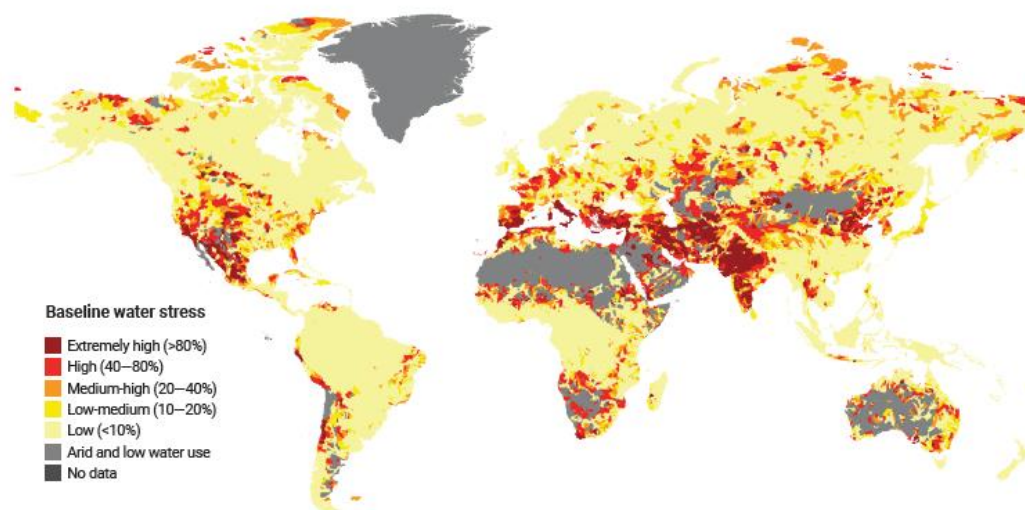
- El grupo de Recursos Hídricos 2030 concluyó que el mundo enfrentaría un déficit global del 40% para 2030.
- La OCDE proyectó que la demanda mundial probablemente aumentaría en un 55% entre 2000 y 2050.
- Burek y col. (2016) estimaron que el uso global probablemente continuaría en un aumento del 20 al 30%, por encima del nivel actual de uso, para 2050 [Burek y col, 2016].

Si bien la magnitud exacta del aumento real en el uso global del agua sigue siendo incierta, la mayoría de los autores están de acuerdo en que el uso agrícola enfrentará una competencia cada vez mayor y que la mayor parte del crecimiento será impulsado por la creciente demanda de los sectores de la industria y la energía, así como por usos municipales y domésticos, principalmente en función del desarrollo industrial y mejora de la cobertura de los servicios de suministro y saneamiento en países en desarrollo y economías emergentes [United Nations, 2021].

Los cambios en la demanda de agua para la agricultura se encuentran entre los más difíciles de predecir. La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) estima, basándose en un escenario de negocios, que el mundo necesitará alrededor del 60% más de alimentos para 2050, y que la producción de alimentos de regadío aumentará en más del 50%

con respecto al mismo período [FAO, 2017]. No se dispone de las cantidades de agua necesarias para este desarrollo. La FAO reconoce que la cantidad de agua extraída por la agricultura solo puede aumentar en un 10%. Afortunadamente, existe un margen sustancial para mejorar la eficiencia del uso del agua en los sistemas de riego [FAO, 2017], así como para eliminar el desperdicio de alimentos y cambiar el consumo hacia dietas que requieran menos agua [FAO, 2019]. Todas estas actuaciones permitirían satisfacer la demanda de alimentos proyectadas dentro de límites sostenibles e incluso presentarían el potencial para reducir las extracciones actuales a largo plazo, reduciendo así la competencia con otros usos.

El estrés hídrico, calculado esencialmente como el uso de agua en función del suministro disponible, afecta a muchas partes del mundo (Figura 1.1). Más de dos mil millones de personas viven en países que experimentan estrés hídrico [United Nations, 2021]. El estrés hídrico físico suele ser un fenómeno más estacional que anual, como queda demostrado en la variabilidad estacional de la disponibilidad de agua. Se estima que 4000 millones de personas viven en áreas que sufren una grave escasez de agua física durante por lo menos un mes al año [Mekonnen y col., 2016]. Alrededor de 1600 millones de personas se enfrentan a la escasez “económica” de agua, la cual significa que, aunque haya disponibilidad física de agua, carecen de la infraestructura necesaria para acceder a ella. Varios de los principales acuíferos del mundo están sometidos a un creciente estrés y el 30% de los mayores sistemas de aguas subterráneas se están agotando. Las extracciones de agua para el riego son la primera causa del agotamiento de las aguas subterráneas en todo el mundo [United Nations, 2021]. El cambio climático puede aumentar la variabilidad estacional, creando un suministro más errático e incierto, lo que agravará los problemas en áreas que ya padecen estrés hídrico y lo generará en lugares donde aún no ha sido un fenómeno recurrente.



**Figura 1.1** - Estrés hídrico en base anual (relación entre la extracción total de agua y el suministro de agua renovable disponible durante un año) [United Nations, 2021].

En casi todos los grandes ríos la calidad del agua se ha deteriorado a causa de la contaminación. La carga de nutrientes, que generalmente va asociada a la carga de patógenos, es una de las principales fuentes de contaminación. En el futuro, la mayoría de los países de la OCDE, incluidos los de Europa, tendrán que afrontar el desafío potencial de una mayor escasez de agua,



especialmente en el sur de Europa y las zonas costeras. La escasez de agua ya es un problema grave en el 11% del territorio de la Unión Europea (UE) y se espera que en los territorios con problemas de escasez crezca hasta el 30% en 2030. Además de la disponibilidad de agua, la calidad también se verá afectada como resultado de la intrusión de agua de mar en los acuíferos costeros, el agotamiento más rápido del oxígeno disuelto debido a temperaturas más altas y un mayor contenido de contaminantes que fluyen hacia los cuerpos de agua después de los eventos de lluvia extrema [Water Europe, 2021].

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) adoptados por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) en 2015, suponen la participación a multinivel en la sostenibilidad del agua potable, saneamiento básico, calidad del agua, gestión de las aguas residuales, estrategias para mitigar la escasez e incrementar la eficiencia del uso, la gestión integrada de los recursos y sobre la protección y restauración de los ecosistemas. La salvaguarda de los recursos hídricos es, por tanto, vital para el planeta y para la sociedad. Por lo que, con el fin de preservar la integridad de los recursos hídricos el ODS N° 6 tiene como finalidad “asegurar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos” [UN Water, 2018]. Para monitorear la consecución de este objetivo, la ONU-Water (ONU-Agua) recopila los datos proporcionados por los países que participan en la iniciativa dentro de 11 indicadores globales (Figura 1.3), pudiendo rastrearlos y así crear una línea base de referencia para comparar y seguir los avances hacia usos más sostenibles del agua a través de informes anuales. El objetivo de estos informes es desarrollar herramientas para la creación de nuevas formas de acceso al agua potable y saneamiento en todo el mundo y, al mismo tiempo, mejorar su disponibilidad y uso correcto.



*Figura 1.2 - Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) [United Nations, 2021]*

A través de estos informes se ha demostrado la escasez de agua provocada por el aumento de consumo y los efectos asociados al cambio climático. Por ejemplo, el indicador 6.3.1 acerca de las aguas residuales tratadas de manera adecuada, indica que el 59% del flujo de aguas residuales domésticas se recoge y se trata adecuadamente. Pero ese dato se basa solamente en los datos de 79 países, la mayoría de ellos con rentas medias o altas, aunque los datos sobre las

aguas residuales industriales son insuficientes [United Nations, 2021]. Se ha calculado que en los países con rentas bajas solamente el 8% de las aguas residuales industriales o municipales se somete a algún tipo de tratamiento.



Figura 1.3 - Indicadores para el seguimiento del ODS N° 6 [Fuente: ONU-Habitat y OMS, 2021].

Se estima que a nivel global el 80% de todas las aguas residuales industriales y municipales se vierten al ambiente sin ningún tipo de tratamiento previo, con efectos nocivos para la salud humana y los ecosistemas [United Nations, 2021]. Esta proporción es mucho mayor en los países menos desarrollados que carecen en gran parte de instalaciones de saneamiento y de tratamiento de aguas residuales. Alrededor de 380.000 millones de m<sup>3</sup> de agua por año podrían recuperarse a partir de los volúmenes de aguas residuales que se producen anualmente. Se calcula que este tipo de reutilización del agua alcanzaría los 470.000 millones de m<sup>3</sup> en 2030 y los 574.000 millones de m<sup>3</sup> en 2050 [Qadir y col., 2020].

En los ya mencionados informes, además, se evidencia el elevado estrés hídrico presente en la cuenca mediterránea y en los países aguas abajo de los grandes ríos europeos. En este contexto, la reutilización del agua es clave para la conservación del agua y las oportunidades de mejora que conducen al uso adecuado de las aguas residuales municipales tratadas y el agua de drenaje agrícola. Existen oportunidades adicionales para obtener recursos hídricos en forma de agua desalinizada. Los volúmenes de algunos recursos hídricos no convencionales, como las aguas residuales municipales potencialmente reutilizables y el agua desalada en las instalaciones que existen en estos momentos (2019), son de 380 km<sup>3</sup>/año y 35 km<sup>3</sup>/año, respectivamente. El acceso a estas fuentes puede ayudar a aliviar la escasez de agua en las zonas secas [United Nations, 2021].

En la UE la principal razón detrás de los esfuerzos por aumentar la disponibilidad de recursos hídricos es el aumento de la población. Europa es una de las regiones del mundo donde se

producen mayores volúmenes de efluentes industriales y urbanos, lo que significa que existe una fuerte contaminación de las masas de agua. Con las actividades agrícolas impulsadas por la política agraria común orientadas a la disponibilidad de alimentos, se ha podido observar cierto descuido ya que la producción intensiva de alimentos requiere grandes cantidades de fertilizantes y plaguicidas, que en su mayoría han acabado en las aguas próximas a estas zonas agrícolas. Aun así, las nuevas políticas ya promueven técnicas menos agresivas encaminadas a múltiples acciones hacia la reducción o depuración de los contaminantes contenidos en el agua.

Hay dos formas de medir la calidad del agua. La primera de ellas implica asumir como línea base para la calidad del agua el estado de la fuente antes de la intervención humana, lo cual es muy difícil, ya que el agua se mezcla naturalmente con sustancias desconocidas. De modo que, la segunda forma se realiza mediante niveles estandarizados de calidad del agua de acuerdo con el uso final de la misma. Los parámetros más representativos admitidos para medir el grado de calidad del agua son, entre las características físicas, los sólidos totales disueltos, sólidos en suspensión, pH, dureza, turbidez y temperatura. Las características químicas más habituales son oxígeno disuelto, demanda biológica de oxígeno (en 5 días) (DBO<sub>5</sub>), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total (TN), fósforo, azufre, cloro, toxicidad y patógenos (*Escherichia coli*, *Ligionella spp*, *Salmonella*).

Las capacidades de depuración requeridas dependerán de la persistencia de los contaminantes y de su posible integración en los ciclos ecológicos, siendo importante no superar la capacidad de autodepuración del cuerpo de agua. Si alguno de estos parámetros excede dicha capacidad, la vulnerabilidad del ecosistema aumenta, comprometiendo la calidad del agua en el área influenciada, poniendo en riesgo directamente la flora y la fauna y disminuyendo la disponibilidad del recurso para sus usos futuros.

Una gestión sostenible del agua incluye la reducción del consumo desmedido y la conservación de la calidad de las fuentes naturales mediante el tratamiento de las aguas contaminadas y la reutilización de éstas. De acuerdo con la contaminación del agua y el nivel de estrés hídrico, tanto las autoridades ambientales como la comunidad científica deben trabajar de manera conjunta para encontrar solución a ello mediante un continuo desarrollo tecnológico.

### **1.1.1 Contaminación del agua**

El agua contaminada tiene un impacto drástico en la salud humana y su bienestar. Se estima que una décima parte de las enfermedades puede atribuirse al agua contaminada. La calidad de un cuerpo de agua es función de sus características físicas, biológicas y químicas [OCDE, 2017].

Las fuentes contaminantes del agua se caracterizan comúnmente como puntuales o difusas, según su fuente y vía hacia el medio receptor [OCDE, 2017]:

- Las fuentes *puntuales* de contaminación se descargan directamente a los cuerpos de agua receptores en una ubicación discreta, como tuberías y colectores de plantas de tratamiento de aguas residuales, instalaciones industriales y granjas ganaderas intensivas confinadas. Los impactos más severos en la calidad del agua que provienen de fuentes puntuales de contaminación ocurren típicamente durante el verano o los períodos secos durante los períodos de tormenta. La "primera descarga" en un sistema de alcantarillado después de un período de sequía es particularmente perjudicial para la calidad del agua superficial. La calidad del agua subterránea también puede verse afectada cuando interactúa con el agua superficial contaminada.
- Las fuentes *difusas* de contaminantes se descargan a los cuerpos de agua a través del flujo superficial (escorrentía) y el flujo subterráneo (incluido el flujo de tuberías) hacia las aguas superficiales, y la lixiviación a través del suelo al agua subterránea. Ejemplos de fuentes de contaminación difusa incluyen la escorrentía de nutrientes y la lixiviación de fertilizantes en la agricultura, la deposición de óxidos de nitrógeno de las emisiones de la producción de energía y transporte, y la escorrentía de hidrocarburos de petróleo y metales pesados desde superficies urbanas que no tienen recolección y tratamiento de aguas pluviales. Los impactos más severos de las fuentes difusas de contaminación en la calidad del agua ocurren durante los períodos de tormenta.

La Tabla 1.1 resume los contaminantes más comunes y sus fuentes. Es importante tener en cuenta que muchos de estos contaminantes pueden derivar de varias fuentes diferentes.

**Tabla 1.1** – Contaminantes del agua y sus fuentes típicas

Contaminante	Origen	Tipo de fuentes	Ejemplos de fuentes
<b>Nutrientes</b>	T, A, W	P, D	Nitrógeno y fósforo de la agricultura y jardinería, estiércol y lodo de ganado y plantas de tratamiento de aguas residuales. Deposición de nitrógeno de fuentes atmosféricas de óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> ), amoníaco (NH <sub>3</sub> ) y óxido nitroso (N <sub>2</sub> O).
<b>Contaminación microbiana</b>	T, W	P, D	Bacterias y virus patógenos de plantas de tratamiento de aguas residuales, desbordes de alcantarillado, aguas de ganadería, fosas sépticas, aplicación de biosólidos al suelo.
<b>Acidificación</b>	T, A, W	D	Contaminantes atmosféricos (azufre, óxidos de nitrógeno, amoníaco) y drenaje ácido de minas.
<b>Salinidad</b>	T, W	D	Riego de suelos salinos, aumento del nivel del mar y extracción excesiva de agua subterránea en zonas costeras, sales para deshielo utilizadas en carreteras.
<b>Sedimentación</b>	T, W	P, D	Erosión de la capa superficial del suelo y humedales, estiércol de ganado esparcido en los pastos, liberación de sedimentos de presas, plantas de tratamiento de aguas residuales, desechos de procesamiento de alimentos.
<b>Contaminantes tóxicos</b>	T, W	P, D	Plaguicidas. Metales pesados de la escorrentía de aguas pluviales urbanas, aplicación de biosólidos en la tierra, desechos mineros, desechos industriales. Disolventes clorados y otros productos químicos del transporte, la industria, tanques de almacenamiento con fugas.
<b>Contaminación térmica</b>	T, W	P, D	Agua caliente de escorrentía de aguas pluviales urbanas, agua de refrigeración de instalaciones industriales, agua de los desbordes de presas.
<b>Contaminación por partículas plásticas</b>	T, W	D	Vertido de basura, la industria de producción de plástico, pesca, escorrentía de aguas pluviales urbanas.
<b>Contaminantes de preocupación emergente</b>	W	P	Comúnmente provienen del hogar (a través de plantas de tratamiento de aguas residuales) y de la agricultura. Los ejemplos incluyen productos farmacéuticos, antibióticos, hormonas, productos para el cuidado personal, compuestos perfluorados, retardadores de llama, plastificantes, detergentes, cafeína, fragancias, cianotoxinas, nanomateriales artificiales, agentes de limpieza antimicrobianos y sus productos de transformación.

*Nota:* Tierra (T), Aire (A), Agua (W), Fuente Puntual (P), Fuente Difusa (D). Los metales pesados más comunes son cadmio, mercurio, plomo, arsénico, manganeso, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, selenio, plata, antimonio y talio.

Además, los contaminantes del agua se pueden clasificar en dos grupos principales: contaminantes microbiológicos y químicos. Las principales fuentes de contaminación microbiológica del agua son la ganadería y las aguas residuales urbanas [FAO, 2011]. Los contaminantes químicos pueden ser clasificados en dos categorías, macrocontaminantes, que se presentan a niveles de mg/L y son principalmente sales inorgánicas, metales pesados y nutrientes (especies de nitrógeno y fósforo) y microcontaminantes (MC) que son contaminantes orgánicos que suelen detectarse en niveles de traza (ng/L a µg/L) [Sousa y col., 2018]. Los vertidos de la agricultura, las actividades industriales y las plantas de tratamiento de aguas residuales son las principales fuentes de contaminación química en las masas de agua [Schwarzenbach y col., 2010].

La clasificación de los microcontaminantes del agua es diversa, pero, en general, pueden clasificarse en: químicos industriales, subproductos de cloración, productos de cuidado personal, hormonas, farmacéuticos, detergentes y plaguicidas [Luo y col., 2014]. Las propiedades físico-químicas de algunos de estos microcontaminantes le confieren resistencia a la degradación en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) municipales, que no pueden eliminarlos por completo. Muchos de estos microcontaminantes pueden implicar efectos tóxicos en los ecosistemas acuáticos y la salud humana incluso en concentraciones muy bajas. Los efectos tóxicos pueden ser a corto o largo plazo debido al potencial de bioacumulación de los contaminantes más persistentes [Schwarzenbach y col., 2006]. El escaso conocimiento sobre sus posibles riesgos sobre la salud y el medio ambiente ha llevado a denominar algunas de estas sustancias como contaminantes de preocupación emergente, más conocidos por sus siglas en inglés CECs (Contaminants of Emerging Concern). Los CECs se definen como sustancias que actualmente no están incluidas en los programas de monitoreo ambiental de rutina y que pueden ser candidatas para legislación futura debido a sus efectos adversos y/o persistencia. Además, los CECs incluyen cualquier compuesto químico o microorganismo que no se monitorea comúnmente, pero tiene el potencial de ingresar al medio ambiente y causar efectos adversos conocidos o sospechados para la salud humana o ecológica. Estos compuestos pueden ser sustancias nuevas que se hayan detectado recientemente en el medio ambiente, o sustancias que hayan estado presentes durante más tiempo y que se hayan detectado recientemente, como resultado del desarrollo de métodos analíticos más sensibles. Algunos ejemplos de CEC incluyen microplásticos, nanomateriales, productos para el cuidado personal, productos químicos industriales y domésticos, productos farmacéuticos, plaguicidas y sus productos de transformación, entre otros [Krzeminski y col., 2019].

Además de la presencia de CEC en ambientes acuáticos, se demostró que el uso generalizado e indebido de antibióticos y su emisión incontrolada en el medio ambiente contribuyen a la proliferación de bacterias resistentes a antibióticos (antibiotic resistant bacteria, ARB) y sus genes asociados (genes de resistencia a los antibióticos, ARG = antibiotic resistance genes), cuya presencia también se ha detectado en aguas residuales urbanas [Tiedeken y col., 2017] [Tran y col., 2018]. Las plantas de tratamiento de aguas residuales vierten muchos de los CEC que les llegan, debido a su eliminación incompleta. Además, las EDAR pueden actuar como puntos de recolección de ARB de una variedad de fuentes (es decir, hospitales, industrias, hogares), convirtiéndose en consecuencia en fuentes de la diseminación ambiental de la resistencia a los antibióticos [Krzeminski y col., 2019].

Los aspectos mencionados previamente dan una idea de la complejidad de los problemas que surgen de la presencia de CEC en los ambientes acuáticos y los problemas relacionados con la resistencia a los antibióticos. Se debe gestionar un amplio espectro de contaminantes químicos y microbianos con diferentes propiedades físico-químicas, características toxicológicas y grado de riesgo, requiriendo respuestas adecuadas según el proceso de tratamiento aplicado. En una era de escasez de agua, la presencia de CEC en los efluentes tratados no solo es un problema para el medio ambiente, sino que también puede comprometer la reutilización de las aguas residuales tratadas [Piña y col., 2020].

## 1.2 Legislación sobre calidad y tratamiento del agua para su vertido o reutilización en España y Europa

La preocupación por las posibles interacciones negativas de los contaminantes con el medio ambiente y la salud humana, ha llevado a la administración europea en las últimas dos décadas a emprender esfuerzos para el desarrollo de políticas de calidad del agua para responder a las nuevas incertidumbres creadas en el contexto de la calidad y escasez del agua, incluyendo el monitoreo de los microcontaminantes, la protección de los recursos hídricos y la recuperación de aguas residuales para reducir riesgos futuros.

Desde los años 70, la UE ha llevado a cabo una expansión y reestructuración de su legislación en materia de aguas, mediante la aplicación de diferentes directivas que tratan de regular la calidad del agua con el objetivo de minimizar los problemas de contaminación ambiental. En 1991 la UE reconoció por primera vez, en una reunión interministerial sobre aguas subterráneas celebrada en La Haya [EU, 2000], que el agua no debe ser vista como una mercancía sino como un derecho, y además ya se percibía una disminución global de su calidad. Entre 1992 y 1995 diferentes resoluciones del Consejo [EU, 1992; EU, 1995] exigieron una revisión de la Directiva 80/68/CEE sobre la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por ciertas sustancias peligrosas. De acuerdo con ello, la UE decidió no solo abordar el problema de la contaminación en el marco de las aguas subterráneas, sino brindar una solución integral para todo tipo de aguas, estableciendo como fecha límite el año 2000.

En este contexto, se elaboró la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) (DMA) [EU, 2000] como principal cuerpo jurídico en materia de agua que contiene una serie de las denominadas “Estrategias contra la contaminación del agua” y establece las directrices que deben seguirse para garantizar la calidad del agua en todos los países de la UE. Como primera consideración, se afirmó que “el agua no es un bien comercial, sino un patrimonio que debe ser protegido, defendido y tratado como tal”. Además, en ella se abordaba el problema del agua desde el punto de vista legal, ya que anteriormente la legislación estaba orientada a evitar deficiencias en el suministro de agua, pero no en su calidad, tanto de suministro como de vertido al medio ambiente. En resumen, la DMA incluye los siguientes puntos:

- La protección de todas las formas de agua (superficial, subterránea, continental y de transición).
- La regeneración de los ecosistemas dentro de estas masas de agua y su entorno.
- La reducción de la contaminación en las masas de agua.
- El compromiso con el uso sostenible del agua por parte de particulares y empresas.

Como resultado de la implementación de la DMA, cada Estado miembro tuvo que garantizar el “buen estado” de los ríos, lagos y aguas subterráneas europeos para 2015. Sin embargo, las autoridades admitieron que después de la fecha límite, se debían hacer más esfuerzos para alcanzar una mejor calidad de las aguas de la UE para corregir años de gestión ineficaz del agua [EU, 2015]. Tanto es así que varias enmiendas en forma de Decisiones y Directivas se han incorporado al texto original después de su primera publicación (Decisión 2455/2001/CE, 2000; Directiva 2008/32/CE, 2008; Directiva 2009/31/CE, 2009; Directiva 2013/39/UE, 2013).

La DMA ha propuesto la medición de sustancias prioritarias (SP) que constituyen un riesgo desde el punto de vista ambiental. La primera Decisión que consideró una lista de SP fue la Decisión 2455/2001/CE, en la que se incluyeron 33 SP, 13 de ellas consideradas SP a monitorear en aguas superficiales. De acuerdo con la DMA, las SP son “sustancias o un grupo de sustancias tóxicas, persistentes y susceptibles de bioacumularse”. Posteriormente, en la Directiva 2008/105/CE, se establecieron por primera vez niveles máximos de concentración para un grupo de sustancias prioritarias. Después de la Directiva 2013/39/UE, la lista de SP consideraba que un total de 45 compuestos deben ser monitoreados con el fin de garantizar masas de agua seguras. Además, se establecieron niveles de concentración máximos permisibles para dichas sustancias. También se estableció una lista de vigilancia de sustancias a monitorear temporalmente debido a sus implicaciones ambientales. El objetivo de esta lista era tener más evidencias sobre sus datos de peligro y exposición para considerar su inclusión como SP. Como consecuencia en 2015, se estableció la primera lista de vigilancia de sustancias para el seguimiento en toda la UE en la Decisión 2015/495/UE del 20 de marzo de 2015 y se actualizó en la Decisión 2018/840/UE del 5 de junio de 2018. Dicha lista fue recientemente actualizada en la Decisión 2020/1161/UE del 4 de agosto de 2020. La lista actualizada destaca 19 compuestos a monitorear: tres plaguicidas (dimoxistrobina, famoxadona y metaflumizona), cuatro antibióticos (amoxicilina, ciprofloxacina, sulfametoxazol y trimetoprim), dos antidepresivos (venlafaxina y o-desmetilvenlafaxina) y diez compuestos azólicos (clotrimazol, fluconazol, imazalil, ipconazol, metconazol, miconazol, penconazol, procloraz, tebuconazol y tetraconazol).

Es importante mencionar la importancia de los plaguicidas en las listas europeas de regulación del agua, donde representan más del 50% de las sustancias. Lógicamente, la agricultura es la principal fuente de plaguicidas en el medio acuático, aunque la incapacidad de las EDAR para eliminar los microcontaminantes los convierte en otra importante vía de introducción. Las descargas habituales de plaguicidas al medio ambiente, incluso a bajas concentraciones, pueden generar su acumulación en el medio acuático [Pietrzak y col., 2019].

En marzo de 2019, la Comisión aprobó una Comunicación (COM/2019/128 final) sobre el problema de los contaminantes farmacéuticos. Esta Comunicación propone el abordaje estratégico de este tipo de contaminantes para alcanzar una visión general. Esta Comunicación no afecta a continuar con el desarrollo o aplicación de la legislación y acciones relacionadas con esos contaminantes por parte de los miembros de la UE. Hasta la fecha, Suiza es el único país que regula la eliminación de microcontaminantes. La ley suiza de protección del agua entró en vigor en enero de 2016 y requiere que las plantas de tratamiento de aguas residuales se actualicen durante los próximos veinte años para lograr una eliminación del 80% de microcontaminantes con respecto a las aguas residuales sin tratar [Eggen y col., 2014; Bourgin y col., 2018].

Finalmente, el Parlamento y el Consejo de la UE han aprobado un Reglamento (UE 2020/741, de 25 de mayo de 2020) sobre los requisitos mínimos tanto en contaminantes como en patógenos para la reutilización del agua. El reglamento incluye normas de calidad a alcanzar en función del uso final del agua regenerada y del origen de esa agua regenerada. La finalidad de este Reglamento es garantizar que las aguas regeneradas sean seguras para el riego agrícola, y



por tanto contribuir a los objetivos de la DMA al hacer frente a la escasez de agua y a la consiguiente presión sobre los recursos hídricos en toda la UE.

A nivel nacional español, en 1985, se aprobó el reglamento de la Administración Pública del agua y de la planificación hidrológica (Ley 29/1985) en relación con el control de la contaminación del agua. A partir de 1985, las leyes y reales decretos publicados han sido muy diversos. La transposición de la DMA en España se realizó mediante la Ley 62/2003, de medidas fiscales, administrativas y de orden social que incluye, en su artículo 129, la modificación del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001 y considerado el marco fundamental de la ley española de tratamiento de aguas, por la que se incorpora al derecho español la Directiva 2000/60/CE (DMA), estableciendo un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. A partir de la DMA, se han desarrollado diferentes complementos legislativos como el Real Decreto 907/2007 por el que se aprobó el Reglamento de Planificación Hidrológica y la Ley 26/2007 de Responsabilidad Medioambiental. Tanto la modificación de la DMA en la Directiva 2013/39/UE como la Decisión 2015/495 de la UE, se han incorporado a la política de aguas a través del Real Decreto 817/2015 estableciendo los criterios para monitorear y evaluar el estado de las aguas superficiales y los estándares de calidad ambiental.

El Real Decreto 1620/2007 establece el régimen jurídico para la reutilización de aguas depuradas en España. La reutilización para ciertos fines, como el consumo humano, la industria alimentaria y los hospitales, está prohibida en España. Fundamentalmente, la reutilización se aplica a 14 propósitos, principalmente para fines agrícolas y ambientales (riego de cultivos, limpieza de calles, riego de campos de golf, recarga de acuíferos). Además, al igual que en el caso de la propuesta europea sobre requisitos mínimos para la reutilización del agua en cuanto a monitoreo de microcontaminantes en aguas recuperadas, éstos no están regulados en el RD 1620/2007. Por lo tanto, no se establece una relación precisa entre los niveles de microcontaminantes en el agua recuperada y los posibles niveles aceptables en ambiente acuáticos.

### **1.3 Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzados para el tratamiento de aguas residuales**

Los tratamientos convencionales secundarios (por ejemplo, proceso de lodos activados) y terciarios (como filtración y desinfección) no son efectivos en la eliminación de la mayoría de los CEC que ingresan en la EDAR [Krzeminski y col., 2019], y como consecuencia, los efluentes de las EDAR se encuentran entre las principales fuentes antropogénicas para la liberación de CEC al medio ambiente [Rizzo y col., 2019]. En consecuencia, se vienen investigando varios métodos de tratamiento avanzados para la eliminación de CEC. Los procesos de oxidación química pueden destruir los contaminantes orgánicos hasta compuestos menos complejos, siendo su mineralización completa el escenario ideal. Los Procesos de Oxidación Avanzados, más conocidos por sus siglas en inglés AOPs (Advanced Oxidation Processes), son considerados tecnologías limpias para el tratamiento de aguas contaminadas basados en la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^{\bullet}$ ), encargados de la degradación de los contaminantes orgánicos. Estos radicales altamente reactivos son especies oxidantes no

selectivas y con un elevado potencial de oxidación ( $E^0 = 2.80 \text{ V}$ ), que pueden degradar indiscriminadamente CEC, produciendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones inorgánicos como productos finales. Después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más fuerte (Tabla 1.2) y su producción puede lograrse por muchas vías (es decir, por diferentes AOPs), lo que permite elegir el AOP apropiado de acuerdo con las características específicas del agua/aguas residuales objetivo y los requisitos de tratamiento [Ribeiro y col., 2015; Jain y col., 2018].

**Tabla 1.2** – Potenciales Redox de diferentes agentes oxidantes [Pera-Titus y col., 2004].

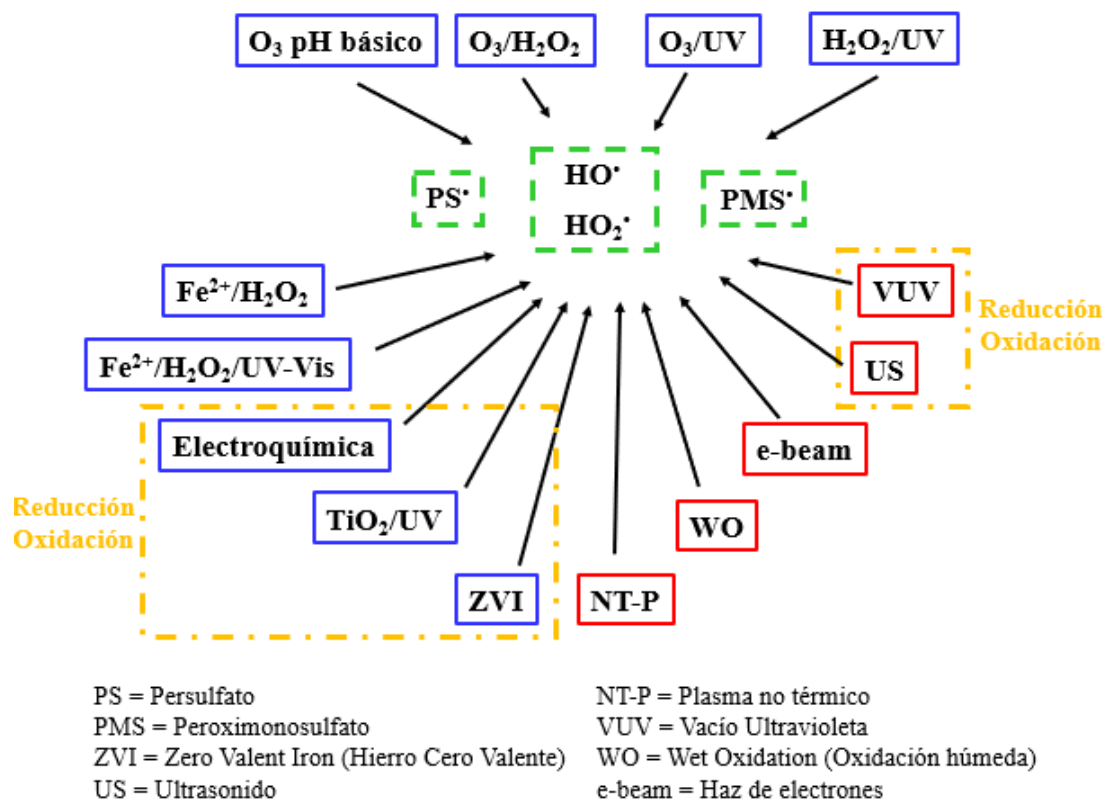
<b>Especie Oxidante</b>	<b><math>E^0</math> (V)</b>
Flúor	3,03
Radical Hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,77
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,67
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,50
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Cuando los contaminantes y sus productos intermedios de reacción son completamente destruidos por el proceso químico (mineralización) no se requiere post-tratamiento. Sin embargo, cuando no se logra la mineralización completa o se requieren períodos de reacción demasiado largos, puede ser necesario un post-tratamiento antes de la eliminación/disposición final. Una mayor biodegradabilidad y/o menor toxicidad de los subproductos de la reacción, en comparación con los compuestos originales, son beneficios deseables de la aplicación de los AOP para tratar aguas residuales; pero en algunos casos estos subproductos pueden ser menos biodegradables y/o más tóxicos que los contaminantes originales. Los AOPs se pueden aplicar como post-tratamiento o pre-tratamiento de procesos biológicos. La integración de diferentes AOPs en una secuencia de procesos complementarios también es un enfoque común para lograr un efluente biodegradable que pueda tratarse adicionalmente mediante un proceso biológico convencional y más barato, reduciendo el tiempo de residencia y el consumo de reactivo en comparación con los AOPs de forma individual. Sin embargo, es importante eliminar por completo los agentes oxidantes antes de cualquier tratamiento biológico, ya que pueden inhibir el crecimiento de microorganismos [Oller y col., 2011; Ribeiro y col., 2015].

Una deficiencia de estos procesos es la presencia de neutralizadores (también denominados “scavengers”) de radicales en matrices de aguas reales. Estas especies consumen radicales hidroxilo, haciendo que disminuya la eficiencia de los AOPs. Dentro de los neutralizadores más frecuentes nos encontramos con la materia orgánica (por ejemplo: ácidos húmicos y/o fúlvicos, proteínas, aminoácidos y carbohidratos) o iones inorgánicos (como carbonato y bicarbonato, cloruro, nitrito, bromuro). Dado que la mayoría de las aguas contienen naturalmente estos

neutralizadores, la optimización de los AOPs debe realizarse teniendo en cuenta estas especies [Pignatello y col., 2006; Poyatos y col., 2010; Ribeiro y col., 2015; Rizzo y col., 2019; Wang y col., 2020; Liu y col., 2021].

En la Figura 1.4 se presenta una clasificación de los principales AOPs, siendo los más comunes aquellos que utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta y catalizadores. Todos los AOPs comprenden dos pasos, la formación in situ de especies oxidativas reactivas y su reacción con los contaminantes objetivo. Los mecanismos de formación de radicales dependen de los parámetros específicos del proceso y pueden verse afectados por el diseño del sistema y la calidad del agua [Miklos y col., 2018].



**Figura 1.4** - Clasificación de los procesos de oxidación avanzados.

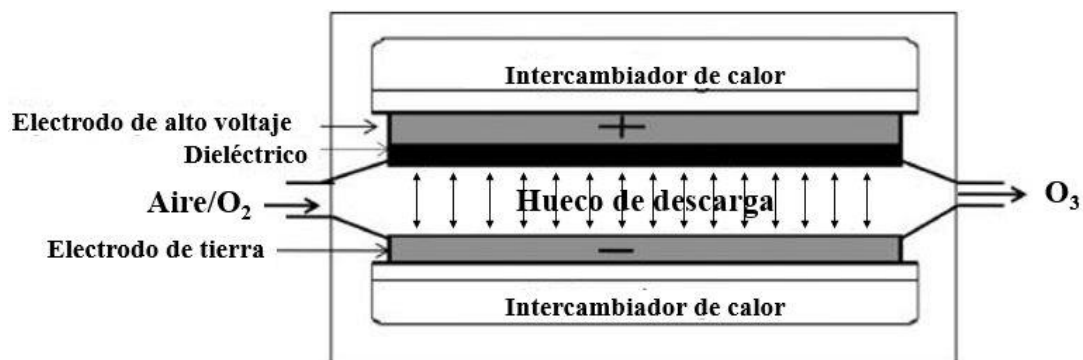
Los principales inconvenientes de los procesos basados en ozono y UV-C (procesos implementados a gran escala, principalmente para desinfección), son los costes operativos relacionados con los equipos y el consumo de energía [Salimi y col., 2017]. En este sentido, los procesos Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-Vis y TiO<sub>2</sub>/UV, podrían ser más competitivos, ya que pueden ser alimentados por la luz solar. Los procesos electroquímicos, de ultrasonido y de microondas no se consideran actualmente energéticamente eficientes para la eliminación de CEC.

El creciente interés en la reutilización de agua y la aparición de regulaciones más estrictas con respecto a la contaminación de ésta está acelerando el interés en la implementación de los AOPs a gran escala. A lo largo de esta sección se describirán los principales AOPs estudiados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral: ozonización, electrooxidación tanto de manera directa como combinados con radiación solar y el uso del hierro de valencia cero (denotado de aquí en

adelante como ZVI, Zero Valent Iron) combinado con agentes oxidantes y radiación solar natural. Además, se incluye también el proceso de foto-Fenton solar con el que se han comparado en casi todos los estudios desarrollados.

### 1.3.1 Ozonización

El ozono es un gas inestable; por tanto, su generación debe realizarse in situ. Se pueden encontrar varias técnicas para generar ozono como pueden ser el contacto con fósforo, técnicas fotoquímicas (radiólisis de oxígeno y fotólisis por irradiación UV), generación electroquímica en solución acuosa o la aplicación de una descarga eléctrica a un flujo de oxígeno. Esta última técnica de generación es capaz de producir ozono en cantidades industriales, por lo tanto, es la más utilizada en la actualidad para la producción comercial de ozono [Wei y col., 2017]. Esta técnica se denomina generación de descarga en corona, la cual consiste en hacer circular oxígeno ( $O_2$  o aire) entre dos electrodos separados por un material dieléctrico, que puede ser vidrio, cerámica o cuarzo. Los electrodos se encuentran conectados a una fuente de alta tensión capaz de generar una descarga en corona entre ambos, que hace que el oxígeno que está en el espacio de descarga se convierta en ozono. Las moléculas de oxígeno primero se dividen en átomos y posteriormente estos se combinan con las moléculas de oxígeno restantes dando lugar a la molécula de ozono [Pekárek y col., 2008; Wei y col., 2017; Rekhate y col., 2020].



*Figura 1.5 - Esquema del proceso de generación de ozono por descarga en corona. (Modificada de: Rekhate y col., 2020)*

El ozono se ha utilizado durante mucho tiempo como oxidante y desinfectante en el tratamiento del agua. Como oxidante el ozono es muy selectivo y ataca principalmente a grupos funcionales ricos en electrones como dobles enlaces, aminas y anillos aromáticos activados (por ejemplo, fenol) [Miklos y col., 2018]. Las moléculas de ozono son oxidantes eficaces con un alto potencial de oxidación (Tabla 1.2). Reaccionan con varios compuestos orgánicos e inorgánicos ya sea por una reacción directa de ozono molecular o por una reacción indirecta de tipo radical que involucra los radicales hidroxilo inducidos por la descomposición del ozono en el agua [Cai y col., 2021].

### 1.3.1.1 Ozonización Directa

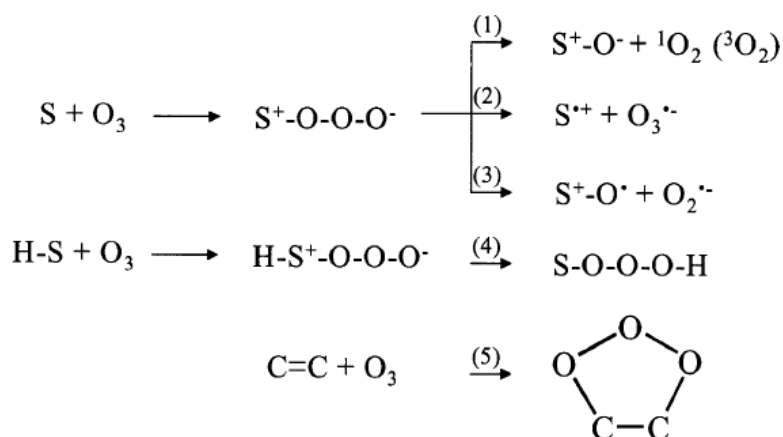
La ozonización directa es un proceso de oxidación altamente selectivo, es decir, es relativamente poco reactivo con muchas especies inorgánicas y algunas clases de compuestos orgánicos (como pueden ser los ácidos carboxílicos). Además, las reacciones selectivas entre moléculas de ozono y enlaces insaturados o grupo amino inorgánicos conducirían a la formación de aldehídos y ácido carboxílicos, lo que da como resultado una mineralización incompleta [Rosenfeldt y col., 2006; Cai y col., 2021]. En la reacción directa las moléculas de ozono podrían destruir compuestos orgánicos estructurados aromáticos a través de reacciones como oxidación – reducción, cicloadición, sustitución electrofílica y nucleofílica [Beltrán, 2003].

#### ○ Reacción de oxidación – reducción

El ozono puede reaccionar con numerosos compuestos a través de reacciones de oxidación – reducción, como las reacciones entre  $O_3$  y  $HO_2^-$  (o  $O_2^{\bullet-}$ ) (R. 1.1 y 1.2), en el que estas reacciones redox proceden principalmente a través del proceso de transferencia de electrones [Wang y col., 2020].



En la Figura 1.6 se muestra el esquema de reacción del ozono con un compuesto S, pudiéndose observar en dicho esquema la reacción de transferencia de electrones.



**Figura 1.6** - Esquema de reacción del ozono con un compuesto S, donde (2) representa la reacción de transferencia de electrones [Urs von Gunten, 2003].

#### ○ Reacción de cicloadición

La reacción de adición generalmente ocurre entre un compuesto insaturado (con un doble enlace de carbono o electrones  $\pi$ ) y un compuesto electrófilo, formando un nuevo compuesto. Sin embargo, la reacción de adición entre el ozono y el compuesto podría ser de diferentes tipos, lo que puede definirse como una reacción de cicloadición [Beltrán, 2003].

En la práctica, puede haber diferentes tipos de reacciones de adición como las que se producen entre el ozono y cualquier compuesto olefínico. Una reacción de este tipo sigue el mecanismo de Criegee y constituye un ejemplo de reacción de cicloadición. El mecanismo de Criegee consta de tres pasos (Figura 1.7). En el primer paso, se forma un anillo de cinco miembros muy inestable o un ozónido primario. En el segundo paso, se produce la descomposición del ozónido generando un compuesto carbonilo y un ion dipolar también conocido como zwitterion. Por último, el ion dipolar reacciona con una molécula de agua generando hidroxihidroperóxido que finalmente se descompone en  $\text{H}_2\text{O}_2$  y otro compuesto carbonilo [Beltrán, 2003; Wei y col., 2017; Wang y col., 2020].

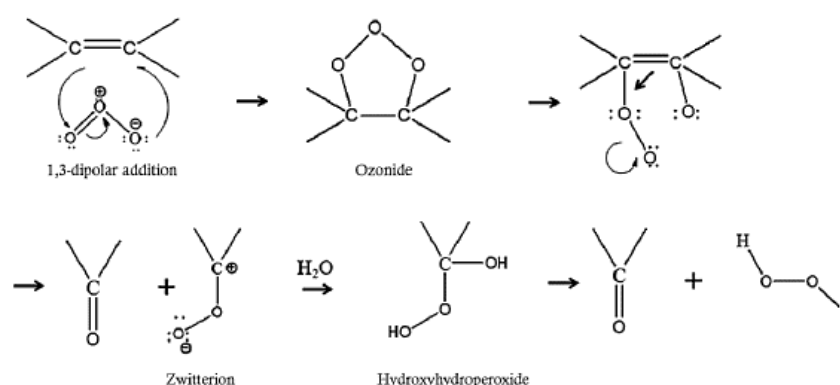


Figura 1.7 - Mecanismo de Criegee [Wei y col, 2017].

#### ○ Reacción de sustitución electrofílica

En algunos casos, el ozono como agente electrófilo puede atacar la posición nucleófila de las sustancias orgánicas y sustituir una parte de la molécula orgánica. Además, el grupo de la molécula aromática, como  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$  y  $-\text{Cl}$ , tiene una influencia significativa sobre la reactividad del anillo aromático con el ozono (agente electrófilo). Se desarrollarían diferentes reacciones de sustitución dependiendo de la propiedad del grupo de sustitución [Beltrán, 2003] [Wang y col., 2020].

#### ○ Reacción nucleofílica

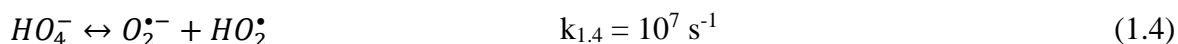
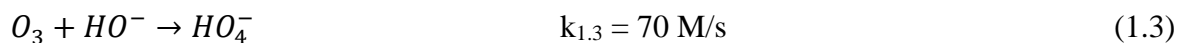
La molécula de ozono tiene carga negativa en uno de los átomos de oxígeno terminales. Por lo tanto, muestra propiedades nucleofílicas y puede reaccionar con moléculas en sus posiciones electrofílicas, especialmente, cuando el compuesto contiene carbonilo o enlaces carbono nitrógeno dobles y triples [Wang y col., 2020].

#### 1.3.1.2 Ozonización Indirecta

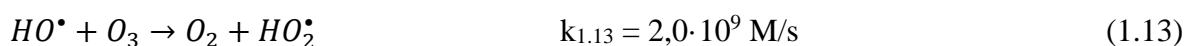
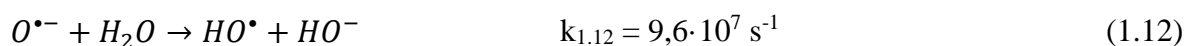
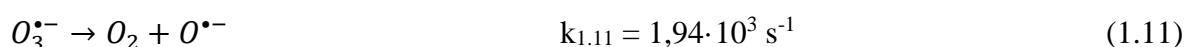
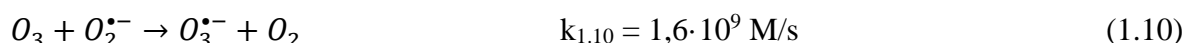
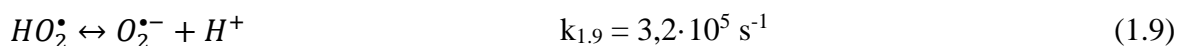
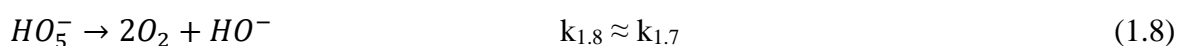
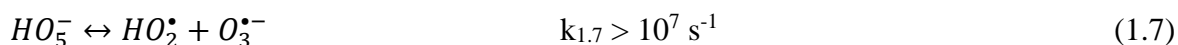
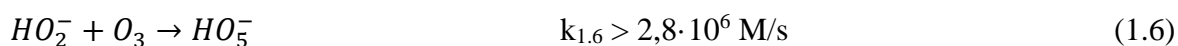
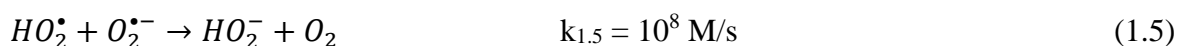
La ozonización indirecta generalmente ocurre a través de reacciones en cadena de radicales con la formación de  $\text{HO}^\bullet$  [Cai y col., 2021]. Las reacciones implicadas en la descomposición del ozono en agua, propuestas inicialmente por Joseph Weiss en 1934, se han ido modificando a lo largo de los años, siendo el mecanismo que se describe a continuación el más aceptado recientemente [Marényi y col., 2010]. Este mecanismo da lugar a la generación de especies

reactivas de oxígeno (ROS, Reactive Oxygen Species), principalmente  $HO^\bullet$ , mediante varias reacciones (R. 1.3 – 1.15) explicadas en los siguientes mecanismos y pasos generales:

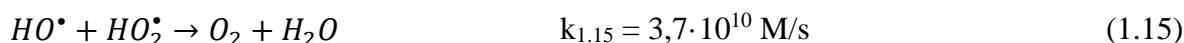
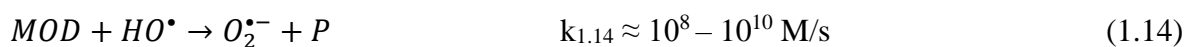
- i. Iniciación (R. 1.3 – 1.4), donde se generan el radical anión superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) y el radical hidropéroxilo ( $HO_2^\bullet$ ).



- ii. Propagación (cadena de radicales) (R. 1.5 – 1.13), donde se generan radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) y el radical hidropéroxilo ( $HO_2^\bullet$ ).



- iii. Terminación, donde pueden ocurrir reacciones con componentes de la matriz, tales como materia orgánica disuelta (MOD) (R. 1.14) o reacciones entre radicales (R. 1.15).



El camino de reacción predominante en la ozonización depende del pH del agua que afecta a la cinética de descomposición de  $O_3$ . A  $\text{pH} < 8,0$ , la oxidación directa por  $O_3$  parece ser la vía predominante. Mientras que, a  $\text{pH} > 8,0$  la cinética de descomposición del  $O_3$  se acelera favoreciendo, por tanto, la oxidación indirecta por el  $HO^\bullet$  generado (Tabla 1.2). Las matrices de agua complejas generalmente contienen varios constituyentes que pueden interferir en las reacciones de descomposición del ozono, ya sea iniciando, promoviendo o inhibiendo la generación de  $HO^\bullet$ . Tal y como se indicó en la R. 1.15, la MOD puede actuar como “scavenger” de los radicales generados poniendo fin a la reacción en cadena.

El proceso de ozonización convencional tiene algunos inconvenientes, como el alto consumo de energía debido a la mala transferencia del ozono gaseoso en agua, la selectividad del proceso, la oxidación incompleta y por tanto la mineralización incompleta de muchos contaminantes orgánicos. Por lo tanto, se ha vuelto imperativo desarrollar un proceso de ozonización modificado que pueda mejorar la transferencia de masa de ozono y promover la generación de  $\text{HO}^\bullet$  [Cai y col., 2021]. Los métodos para iniciar activamente la formación de radicales incluyen la ozonización a pH básico ( $\text{HO}^-/\text{O}_3$ ) y las combinaciones  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (también llamado proceso peroxone),  $\text{O}_3/\text{UV}$  y  $\text{O}_3/\text{catalizadores}$  [Miklos y col., 2018; Wang y col., 2020].

#### 1.3.1.3 Proceso $\text{HO}^-/\text{O}_3$

El pH, como ya se ha comentado previamente, tiene una influencia significativa tanto en la eficiencia de la ozonización directa como en la generación de  $\text{HO}^\bullet$  (ozonización indirecta). A pH alto, especialmente  $\text{pH} > 8.0$ , la abundancia de  $\text{HO}^-$  puede mejorar la generación de  $\text{HO}^\bullet$  (R. 1.3, 1.4, 1.10, 1.11 y 1.12), lo que mejorará el proceso de ozonización para la eliminación de contaminantes. Sin embargo, un pH alto puede provocar la precipitación de carbonato de calcio u otros problemas, que deben tenerse en cuenta. Además, el ajuste del pH aumentará el coste de operación [Wang y col., 2020].

#### 1.3.1.4 Proceso $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

El proceso comúnmente conocido como “Peroxone” implica un mecanismo de radicales en cadena basado en la descomposición del ozono iniciada por el anión hidropéroxido [Rekhate y col., 2020]. En el proceso de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^\bullet$  se puede generar mediante las reacciones 1.11 y 1.12 y las reacciones 1.6, 1.7 y 1.16, por lo tanto, la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podría aumentar la generación de  $\text{HO}^\bullet$  y conducir a un consumo rápido de  $\text{O}_3$ . Sin embargo, al igual que algunos otros AOPs, en el proceso de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , la mejora de la formación de  $\text{HO}^\bullet$  es limitada. Además, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual en solución también debe destruirse antes de descargarse al medio ambiente [Hübner y col., 2015; Wang y col., 2020].



La generación más rápida de  $\text{HO}^\bullet$  puede aumentar la eficiencia de eliminación de los compuestos orgánicos recalcitrantes al ozono y también ha demostrado ser capaz de inhibir la formación de bromato, subproducto tóxico formado de la reacción entre bromuro y ozono, siendo una alternativa prometedora de proceso basado en ozono [Mao y col., 2018].

#### 1.3.1.5 Proceso $\text{O}_3/\text{UV}$

El proceso es iniciado por la fotólisis del ozono y seguido por la producción de radicales  $\text{HO}^\bullet$  por la reacción de  $\text{O}^\bullet$  con agua [Emam y col., 2012]. El efecto sinérgico del  $\text{O}_3$  con la radiación ultravioleta promueve la descomposición del ozono mediante la reacción directa (R. 1.17 – 1.18) y producción indirecta de radicales hidroxilo (R. 1.19 – 1.21) [Rekhate y col., 2020].





Además, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado puede mejorar considerablemente la formación de HO<sup>•</sup> a partir de la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante el proceso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV en comparación con la ozonización convencional. El uso de UV en el sistema de ozono no solo puede acortar la vida útil del O<sub>3</sub> al promover la descomposición rápida del ozono, sino que también bloquea el ácido hipobromoso (un intermedio principal para la formación de bromato) al generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que da como resultado una menor formación de bromato durante el tratamiento de agua que contiene bromuro [Liu y col., 2021].

#### 1.3.1.6 Ozonización Catalítica

En el proceso de ozonización, la adición de algunos catalizadores puede promover la descomposición del O<sub>3</sub> para generar radicales libres activos, como HO<sup>•</sup>. En comparación con otros métodos de tratamiento basados en ozono, la ozonización catalítica puede reducir el coste operativo ya que no necesita otro coste energético (como UV) o coste para el ajuste de pH. Además, los sistemas de ozonización catalítica han mostrado un buen rendimiento en el tratamiento de agua [Wang y col., 2020].

Generalmente, el proceso de ozonización catalítica se puede dividir en dos tipos, según los catalizadores utilizados en los sistemas:

- 1) Ozonización catalítica homogénea, en la que se utilizan habitualmente iones metálicos como catalizadores [Wu y col., 2008; Gou y col., 2012; Zeng y col., 2012; Huang y col., 2016; Wang y col., 2020; Liu y col., 2021].
- 2) Ozonización catalítica heterogénea, que se basa en la activación del ozono por los catalizadores heterogéneos, tales como óxido metálico u óxido metálico (o metal) soportado [Sun y col., 2015; Nawaz y col., 2017; Wang y col., 2017; Li y col., 2018; Yang y col., 2018; Wang y col., 2018; Wang y col., 2020].

Si bien los procesos de ozonización catalítica homogénea pueden mejorar de manera efectiva la eliminación de contaminantes orgánicos en el agua en algunos casos, la adición de iones metálicos puede resultar en una contaminación secundaria, lo que limita su aplicación. Por ello la ozonización catalítica heterogénea ha recibido cada vez más atención en los últimos años [Wang y col., 2020].

Los catalizadores heterogéneos con mayor estabilidad y menor pérdida pueden mejorar la eficiencia de la descomposición del ozono y ser reciclados y reutilizados sin más tratamiento. Debido a estas ventajas, la ozonización catalítica heterogénea se ha utilizado ampliamente en el tratamiento de aguas. La eficiencia del proceso de ozonización catalítica depende en gran

medida del catalizador y sus propiedades superficiales, así como del pH de la solución que influye en las propiedades de los sitios tensioactivos y las reacciones de descomposición del ozono en soluciones acuosas. El factor más importante para un sistema heterogéneo es la elección de catalizadores [Gou y col., 2012].

En el proceso de  $O_3$ /catálisis heterogénea, se han estudiado varios catalizadores heterogéneos. Los óxidos metálicos son los materiales más comunes entre ellos, incluidos los óxidos de manganeso, los óxidos/oxidroxidos de hierro y los óxidos de aluminio. Se ha observado una alta eficiencia de eliminación de los contaminantes orgánicos a través de  $O_3$ /catálisis heterogénea [Nawaz y col., 2015; Luo y col., 2018; Liu y col., 2019; Ncanana y col., 2019].

### **1.3.2 Electrooxidación**

La electroquímica aborda todas las reacciones químicas que ocurren en la interfaz de un conductor eléctrico, conocido como electrodo, y un conductor de iones, generalmente una solución, aplicando un potencial externo entre dos electrodos. A diferencia de las baterías convencionales en las que la energía se genera a partir de una reacción química, donde el ánodo es el polo negativo y el cátodo es el positivo, en las celdas electrolíticas se consume energía eléctrica para promover una reacción química, por eso la polaridad de los electrodos se invierte, siendo el ánodo el polo positivo y el cátodo el negativo [Pletcher y col., 1993].

Las reacciones químicas que ocurren en solución acuosa dependerán en gran medida del contenido iónico, el potencial aplicado entre el ánodo y el cátodo y la composición del electrodo. Los materiales que conforman los electrodos (metales, mezcla de metales, semiconductores, etc.) estarán determinados por el tratamiento electroquímico a aplicar y serán un parámetro crucial en su efectividad.

Los procesos electrooxidativos son una herramienta muy eficaz para la degradación de sustancias orgánicas recalcitrantes y de gran versatilidad. Se pueden aplicar como tratamiento terciario para la degradación de microcontaminantes orgánicos junto con la desinfección de microorganismos patógenos. También son adecuados para la depuración de aguas muy complejas con alta carga orgánica, salinidad, toxicidad y baja biodegradabilidad. De hecho, se aplican ampliamente en entornos industriales para tratar aguas de sentina (procedente de los residuos de barcos), lixiviados de vertedero o rechazos de membranas [Salmerón y col., 2021].

La eliminación de contaminantes mediante electrooxidación se puede producir a través de la oxidación directa (transferencia directa de electrones a la superficie del ánodo oxidante) y oxidación indirecta (mediante la generación de sustancias electroactivas). La oxidación directa y la oxidación indirecta destruirán la mayoría de los contaminantes en la solución [Guo y col., 2022].

#### **1.3.2.1 Oxidación Directa**

La degradación por oxidación directa se divide principalmente en dos etapas:

- a) Los contaminantes se difunden desde la solución y se adsorben en la superficie del ánodo.
- b) La materia orgánica se oxida en la superficie del ánodo.

El proceso de oxidación directa es relativamente lento y la velocidad de oxidación de los contaminantes suele ser baja, pero la velocidad de reacción depende de la naturaleza del material del ánodo [Guo y col., 2022]. La tasa de transferencia de electrones en el proceso de oxidación directa será más rápida en condiciones en las que algunos ánodos (como los metálicos y los de óxido metálico) muestran una mayor actividad catalítica. Sin embargo, la actividad electrocatalítica del electrodo disminuirá con la pasivación del electrodo durante el proceso de reacción, lo que afectará a la tasa de transferencia de masa de los contaminantes [Panizza y col., 2005; Guo y col., 2022].

Para aumentar la velocidad de reacción, se han propuesto ánodos electrocatalíticos, como Pt o Pd. Sin embargo, otro inconveniente se evidencia por una reducción de la actividad del ánodo cuando aumenta el tiempo de operación, debido a la formación de una capa de polímero en la superficie. Este polímero puede ser eliminado mediante la aplicación de un alto potencial oxidativo, regenerando así la superficie del ánodo [Comninellis y col., 1994; Panizza, 2010].

### 1.3.2.2 Oxidación Indirecta

En la oxidación indirecta, los electrones de los contaminantes orgánicos no se intercambian directamente en la superficie del ánodo. En cambio, se electrogeneran especies oxidantes en el ánodo y oxidan la materia orgánica en solución [Panizza, 2010]. Estas especies oxidantes pueden generarse a partir del agua y el oxígeno como HO• o de las especies iónicas disueltas en el agua (como ClO• a partir de Cl•).

#### 1.3.2.2.1 Oxidación indirecta mediada por radicales hidroxilo

En este caso el agua se oxida en la superficie del electrodo y se forman radicales hidroxilo. Estos radicales se adsorben en la superficie del ánodo y la materia orgánica se oxida indirectamente mediante las reacciones 1.22 y 1.23 [Panizza y col., 2009] [Guo y col., 2022]. S [•] representa los sitios de la superficie donde las especies HO• pueden adsorberse y OP los productos oxidados (denominados en inglés Oxidized Products, OP).



El proceso de liberación de oxígeno se ve reflejado en R. 1.24 [Guo y col., 2022].

La naturaleza de los electrodos determinará su interacción con HO•, pudiéndose diferenciar entre dos tipos [Panizza y col., 2009; Panizza, 2010; De Battisti y Martínez-Huitle, 2018]:

- Ánodos *activos*: los radicales hidroxilo adsorbidos pueden interactuar con el ánodo, formando el llamado óxido superior (MO<sub>x+1</sub>) (R. 1.25).

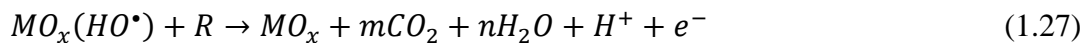


El par redox de superficie  $MO_{x+1}/MO_x$  puede actuar como mediador en la oxidación de compuestos orgánicos (R) en productos oxidados (OP) (R. 1.26).

Los materiales de los electrodos que presentan este comportamiento son carbono, grafito,  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  o Pt.



- Ánodos *no activos* o *inactivos*: el electrodo carece de capacidad de oxidación presentando una interacción débil entre ánodo y  $HO^\bullet$ , estando estos fisio-adsorbidos en la superficie del ánodo. Esto permite una alta reactividad para la oxidación no selectiva, permitiendo incluso alcanzar una mineralización completa con un alto grado de eficiencia (R. 1.27). Los ánodos inactivos más comunes están hechos de  $PbO_2$ ,  $SnO_2$  o diamante dopado con boro (Boron-Doped Diamond, BDD).



Uno de los materiales de electrodos más utilizados para la depuración de agua en las últimas décadas ha sido el BDD, siglas en inglés de Diamante Dopado con Boro. Este material tiene excelentes propiedades para procesos electroquímicos. Es inerte, lo que significa que es química, mecánica y térmicamente resistente, evitando la corrosión incluso cuando se aplica una carga eléctrica [Rychen y col., 2010]. Además, presenta una actividad muy baja para la evolución de oxígeno [Marselli y col., 2003; Qiao y col., 2021], lo que implica una ventana electroquímica más alta que cualquier otro material conocido (es decir, el rango de potencial que puede aplicarse a través de un electrodo de trabajo antes de que se inicie la oxidación o la reducción del electrolito en su superficie) [Rychen y col., 2010; McLaughlin y col., 2020]. El principal inconveniente de los BDD es el elevado coste de su producción tanto por el coste del propio BDD como por la necesidad de un soporte de Tantalio, Niobio o Tungsteno.

#### 1.3.2.2.2 Oxidación indirecta por otras especies oxidativas

El proceso de electrooxidación indirecta se puede llevar a cabo utilizando como mediadores las especies oxidativas electrogeneradas a partir de la oxidación en el ánodo de iones disueltos en las aguas residuales objetivo. Estas especies oxidantes tienen un papel crucial, ya que permiten la degradación de compuestos orgánicos incluso lejos de la superficie del ánodo. El tipo de oxidante que se genera depende de la composición de las aguas residuales, pero también del potencial del material del electrodo. Por esta razón, los ánodos no activos, y específicamente los ánodos BDD, son capaces de generar el mayor número de oxidantes diferentes [Rychen y col., 2010] mientras que en los ánodos activos el principal oxidante generado es el cloro [Sáez y col., 2018].

Uno de los principales iones que pueden ser encontrados de forma natural en las aguas es el cloruro. Cuando un agua contaminada que contiene este ion se somete a un proceso de depuración electroquímica, el oxígeno puede llegar a los compuestos orgánicos por medio de dos vías: en la superficie del electrodo a través de especies de oxiclورو adsorbidas como el cloro y radicales de oxiclورو o por oxidantes clorados de larga duración, que permanecen en la solución, resultante de la oxidación de cloruros [Panizza y col., 2009].

El tratamiento con cloro asistido electroquímicamente, comúnmente conocido como electrocloración, presenta varias ventajas con respecto a la cloración convencional donde se agregan especies de cloro activo (Active Chlorine Species, ACS) como reactivos [Martínez-Huitle y col., 2009]:

- El transporte y almacenamiento de cloro no son necesarios, por lo que se evita el riesgo al que esto está asociado.
- La eliminación de materia orgánica es más rápida que en la oxidación química.
- Los costes generales son mucho más bajos.

A medida que comienza el proceso, los ACS reaccionan con la materia orgánica tan pronto como se electrogeneran, por lo que la concentración de cloro libre se mantiene en niveles bajos; sin embargo, cuando la materia orgánica se elimina por completo termina el proceso de oxidación y el cloro libre disponible comienza a acumularse. Una alta presencia de cloro libre puede dar lugar a la generación de subproductos de cloro indeseables, principalmente  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  o  $\text{ClO}_4^-$  [Bergmann, 2010].

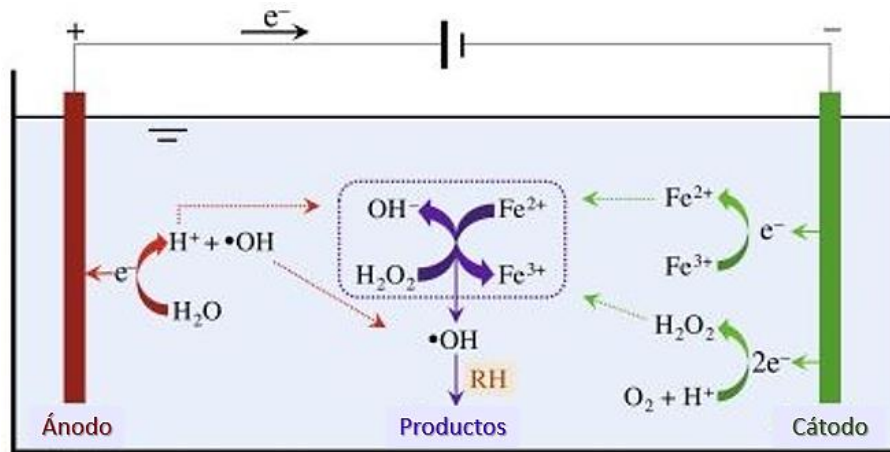
Los electrodos más adecuados para la electrocloración son los ánodos inactivos dimensionalmente estables que consisten en una base de titanio recubierta con una fina capa conductora de óxido metálico o una mezcla de ellos (como  $\text{RuO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ ) [Panizza, 2010; Qiao y col., 2021].

Muchas de las especies electrogeneradas en la superficie del ánodo pueden ser activadas por diferentes métodos, siendo la irradiación con luz la más aplicada. Debido a este fenómeno, se pueden generar nuevas especies con un alto poder oxidante que conduzcan a un aumento en la eficiencia del tratamiento. Por tanto, la eficacia de los procesos electroquímicos podría mejorarse junto con una reducción del coste energético, que es uno de los principales inconvenientes de los tratamientos electrooxidativos.

### ***1.3.3 Electro-Fenton y foto-electro-Fenton***

La electroquímica se presenta como una herramienta versátil para el control de la reacción Fenton. La combinación de ambos se conoce como proceso electro-Fenton (EF). En el proceso de EF, la materia orgánica podría ser destruida tanto por los reactivos Fenton como por la oxidación anódica en la superficie del ánodo, donde podrían estar involucrados cuatro mecanismos de reacción: (1) generación in situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a través de la reducción del oxígeno en el cátodo; (2) generación de  $\text{HO}^\bullet$  a través de la reacción Fenton entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado in situ y el  $\text{Fe}^{2+}$ ; (3) generación de  $\text{HO}^\bullet$  en la superficie del ánodo cuando se utilizan materiales especiales como ánodo; y (4) reducción directa de  $\text{Fe}^{3+}$  en el cátodo para la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  [Brillas y col., 2009; Sirés y col., 2014; Brillas, 2020; Cai y col., 2021]. Mediante la energía

aplicada a la celda electroquímica, se puede controlar la generación de especies oxidantes, así como de reactivos de Fenton, permitiendo adecuar el tratamiento según las características de las aguas residuales objetivo.



**Figura 1.8** - Mecanismos de reacción del proceso Electro-Fenton. (Modificada de: Cai y col., 2021)

La selección del material del cátodo es de suma relevancia para la electrogeneración de  $H_2O_2$ . Para facilitar la producción catódica de  $H_2O_2$  es conveniente tener la mayor cantidad de oxígeno en solución posible, por lo tanto, es común instalar una cámara de aire en la parte posterior del cátodo, trabajando a una presión ligeramente mayor que la del agua que fuerza la difusión de oxígeno a la solución acuosa. Este tipo de electrodos se conocen como electrodos de difusión de gas (Gas Diffusion Electrodes, GDE).

El proceso EF fue la primera tecnología electroquímica considerada como un proceso de oxidación avanzada, presentando varias ventajas [Plakas y col., 2017]:

- La generación in situ de reactivos supone un ahorro de costes y evita los riesgos asociados a su transporte y almacenamiento.
- La oxidación de los contaminantes se puede controlar fácilmente variando la corriente o el potencial aplicado.
- Fácil automatización y monitorización de los parámetros de trabajo.

Los oxidantes electrogenerados pueden activarse mediante radiación, por lo que el proceso EF puede mejorarse mediante la aplicación de una fuente de luz. Cuando se trabaja a pH ácido, el hierro está formado principalmente por  $[FeOH]^{2+}$  que interactúa con la luz ultravioleta para producir  $Fe^{2+}$  (R. 1.28), aumentando así la regeneración de  $Fe^{2+}$ . Este proceso se conoce como foto-electro-Fenton (photo-electro-Fenton, PEF) y se conoce como foto-electro-Fenton solar (solar photo-electro-Fenton, SPEF) cuando se lleva a cabo haciendo uso de la luz solar [Sirés y col., 2014; Brillas, 2020].

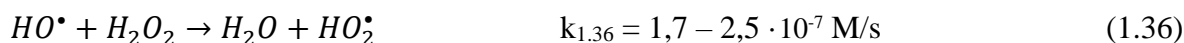
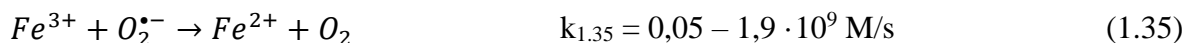
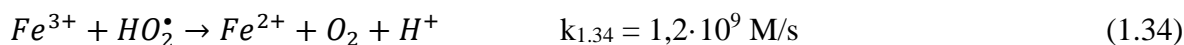
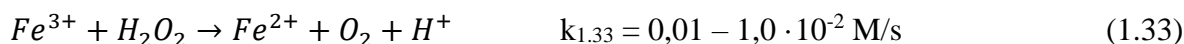
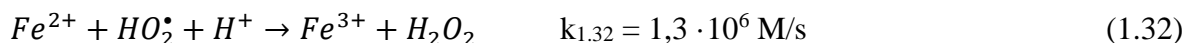
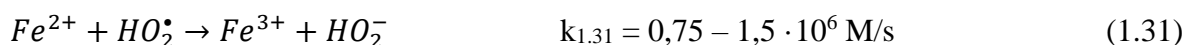
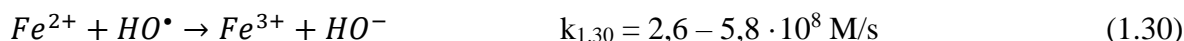
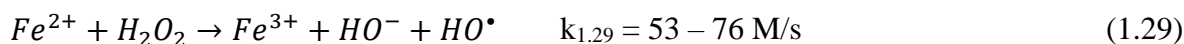


Sin embargo, un amplio número de estudios publicados abordan estos procesos a escala de laboratorio, haciendo uso de electrodos de superficie pequeña aplicados a volúmenes de trabajo muy bajo. Esto pone de manifiesto la necesidad de realizar estudios a mayor escala, que sirvan como paso previo a una aplicación industrial de estos sistemas [Oturán y col., 2018; Peralta-Hernández y col., 2018].

### 1.3.4 Fotocatálisis solar homogénea: foto-Fenton solar

Entre los AOPs, los procesos Fenton y foto-Fenton se destacan como dos de los procesos más eficaces, energéticamente eficientes y sencillos para la eliminación de contaminantes en aguas residuales. El proceso Fenton es capaz de generar una gran cantidad de  $HO^\bullet$  por reacción entre el hierro y  $H_2O_2$  que se descompone en  $H_2O$  y  $O_2$ . La reacción Fenton fue descubierta por Henry F. Fenton, consiguiendo demostrar en 1894 que el  $H_2O_2$  podía ser activado por sales de  $Fe^{2+}$  para oxidar ácido tartárico [Fenton, 1894]. En 1934, Haber y Weiss propusieron que el oxidante activo generado mediante la reacción Fenton era el radical hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) [Haber y Weiss, 1934]. En la década de 1960 se desarrollaron las primeras aplicaciones del método Fenton para la destrucción y degradación de sustancias orgánicas tóxicas [Brown y col., 1964].

El mecanismo para la descomposición del  $H_2O_2$  en un medio ácido, en oscuridad y en ausencia de compuestos orgánicos se indica en las reacciones 1.29 a 1.36, las cuales muestran las reacciones Fenton, que suelen activarse por temperatura. La regeneración de hierro ferroso a partir de hierro férrico por las reacciones 1.33, 1.34 y 1.35, es el paso limitante de la velocidad [Pignatello y col., 2006; Malato y col., 2009].



El proceso Fenton está limitado, como ya se ha dicho, por las reacciones de generación del hierro ferroso (R. 1.33, 1.34 y 1.35). Esta limitación puede superarse, ya que en presencia de radiación UV, el  $Fe^{3+}$  se fotorreduce a  $Fe^{2+}$  (R. 1.37) y se podrá oxidar de nuevo con  $H_2O_2$ , en un ciclo redox denominado foto-Fenton. Este proceso se puede realizar bajo lámparas artificiales o mediante radiación solar [Clarizia y col., 2017], siendo activo hasta el visible ( $\lambda < 560 \text{ nm}$ ), dependiendo de los complejos de hierro formados con agua y otros ligandos de hierro disueltos en agua. En el proceso foto-Fenton los complejos de  $Fe^{3+}$  sufren una transferencia de carga ligando-metal, dando lugar a su disociación en  $Fe^{2+}$  y el ligando oxidado (R. 1.38). Los

ligandos pueden ser cualquier base de Lewis capaz de formar complejos con los iones férricos tales como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{R-COO}^-$ ,  $\text{R-OH}$ ,  $\text{R-NH}_2$ , etc. [Pignatello y col., 2006]. Dependiendo del ligando que reacciona, el producto puede ser un  $\text{HO}^\bullet$  como en las R. 1.39 y R. 1.40 u otro radical derivado del ligando como los ácidos carboxílicos en la R. 1.41 [Malato y col., 2009].



Dependiendo del ligando, el complejo de hierro férrico tiene diferentes propiedades de absorción de luz y la R. 1.38 tiene lugar con diferentes rendimientos cuánticos y también a diferentes longitudes de onda. El pH del medio juega un papel crucial en la eficiencia de la reacción foto-Fenton e influye fuertemente en qué complejos se forman. De manera general, se considera que el pH óptimo para el proceso foto-Fenton es 2,8, ya que en esas condiciones se evita la precipitación de hidróxidos de hierro y la especie de hierro mayoritaria es  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ , complejo ferri-acuoso que es más fotoactivo que otros complejos acuosos. A pH por encima de 3, la concentración de  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  disminuye, y a pH superior a 4 el hierro precipita como hidróxido férrico  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{3+}$  [Clarizia y col., 2017]. Se debe destacar que ciertos complejos férricos formados a partir de ácidos carboxílicos, que son productos intermedios frecuentes en un tratamiento oxidativo de contaminantes orgánicos, presentan rendimientos cuánticos más elevados que los complejos férricos formados a partir del agua, siendo algunos capaces de absorber en la región del visible y mantener el hierro disuelto en un amplio rango de pH [Malato y col. 2009].

#### 1.3.4.1 Proceso foto-Fenton a pH cercano a la neutralidad

A pesar de la alta eficiencia del proceso a pH ácido, la necesidad de pretratamiento de acidificación y neutralización antes de la descarga o reutilización aumenta la salinidad del efluente, el impacto ambiental y los costes de tratamiento [Gallego-Schmid y col., 2019]. Además, en presencia de sulfuros o cianuros, la acidificación puede dar lugar a la descarga de gases a la atmósfera [Lipczynska-Kochany y col., 2008]. Para hacer frente a estos inconvenientes, y considerando que el hierro puede formar complejos con varias bases de Lewis, la investigación se ha focalizado actualmente en el estudio del proceso a pH cercano a la neutralidad. Los ácidos mono- y poli-carboxílicos y aminocarboxílicos como el oxalato, el citrato, el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido etilendiamina-N, N'-disuccínico (EDDS) forman complejos estables con el hierro, lo que permite llevar a cabo el proceso foto-Fenton a pH cercano a la neutralidad. Estos complejos absorben luz en el rango UV-Vis con rendimientos cuánticos superiores a los de  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ , lo que supone otra ventaja con respecto al proceso foto-Fenton a pH ácido [Clarizia y col., 2017].



El uso de agentes complejantes permite mantener el hierro en solución y potencia la eliminación de microcontaminantes. En general, el mecanismo de reacción con los complejos de hierro se puede resumir de la siguiente manera: los complejos de hierro ( $[Fe^{3+} - L]$ ) se fotoactivan ( $[Fe^{3+} - L]^*$ ) bajo radiación UV-Vis que da lugar a  $Fe^{2+}$ .

En los últimos años NTA, EDTA y EDDS se han utilizado para llevar a cabo el foto-Fenton a pH neutro. Entre ellos destaca el uso de  $Fe^{3+}$ -EDDS por su biodegradabilidad y mayor eficiencia para la eliminación de microcontaminantes orgánicos. El EDDS es un isómero estructural de EDTA, pero es biodegradable y se ha convertido en una alternativa ambientalmente segura al EDTA, con propiedades de complejación de metales similares. Con seis sitios de coordinación (dos donantes de N y cuatro donantes de O), el EDDS forma anillos de quelato de cinco y seis miembros con iones metálicos, siendo la relación molar de 1:1.  $Fe^{3+}$ -EDDS es estable en un amplio rango de pH de 3 a 9 [Zhang y col., 2019].

La reacción de foto-Fenton solar a través de  $Fe^{3+}$ -EDDS puede resumirse brevemente en las siguientes etapas [Cuervo Lumbaque y col., 2021]:

- i. Fotorreducción de  $Fe^{3+}$ -EDDS, experimentando una excitación de transferencia de carga metálica que regenera  $Fe^{2+}$ -EDDS.
- ii.  $Fe^{2+}$ -EDDS reacciona con  $H_2O_2$  en una reacción muy rápida produciendo radicales hidroxilo ( $HO^*$ ).
- iii.  $Fe^{2+}$ -EDDS produce también  $[Fe^{3+}$ -EDDS]\*, EDDS\* y  $Fe(OH)_3$ . A su vez el EDDS\* puede reaccionar con el  $O_2$  para generar el radical superóxido  $O_2^*$ .

En presencia de radiación UV-Vis, la degradación de  $Fe^{3+}$ -EDDS es muy rápida, degradándose el 90% después de 10 min de irradiación, por lo que el proceso está casi terminado después de 10 min [Wu y col., 2014]. Klammerth y col. (2013) comparó la eficiencia del proceso foto-Fenton tanto a pH neutro con  $Fe^{3+}$ -EDDS como a pH ácido para tratar efluentes de EDAR. Con ambos tratamientos, se logró una remoción de microcontaminantes de alrededor del 95% en decenas de minutos con hierro 0,09 mM y  $H_2O_2$  1,47 mM [Klammerth y col., 2013]. Además, la eficiencia de  $Fe^{3+}$ -EDDS para foto-Fenton se ha comparado con otros complejos. Huang y col. (2012) estudió el efecto de  $Fe^{3+}$ -EDDS,  $Fe^{3+}$ -EDTA,  $Fe^{3+}$ -citrato y  $Fe^{3+}$ -oxalato sobre la eliminación de bisfenol-A. Los resultados indicaron tasas de degradación mucho más altas con  $Fe^{3+}$ -EDDS que con los otros complejos estudiados [Huang y col., 2012].

Otra forma de llevar a cabo el proceso a pH neutro es la aplicación de foto-Fenton heterogéneo utilizando fuentes minerales (como goetita y hematita), óxidos en suspensión o hierro fijado sobre una estructura de soporte (como arcillas, zeolita, alúmina y sílice) [Mahamallik y col., 2017; Scaratti y col., 2018; Redouane-Salah y col., 2018]. La principal ventaja de esta estrategia es la fácil separación del catalizador. No obstante, las velocidades de reacción son menores en comparación con el proceso homogéneo de foto-Fenton, debido a las limitaciones de transferencia de masa, así como a la disminución de la penetración de la luz en presencia de sólidos [Malato y col., 2009].

Otra posibilidad para superar el inconveniente de la inactivación del hierro en medio neutro es la liberación continua de especies de  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$  activas en la solución. Los materiales sólidos que contienen hierro liberan cationes de hierro en la solución, que son capaces de impulsar el

proceso foto-Fenton, pudiendo así combinar tanto procesos homogéneos como heterogéneos de foto-Fenton. Un material que permite llevar a cabo esta actuación es el hierro de valencia cero (ZVI) [Santos-Juanes y col., 2017a]. Todo lo relacionado con este material se abordará en el Apartado 1.4 de esta Introducción.

## 1.4 Aplicación del ZVI en el tratamiento de aguas

En las últimas dos décadas, el hierro de valencia cero (ZVI) ha generado una atención significativa como un reactivo prometedor para la eliminación de diversos contaminantes en aguas residuales y subterráneas debido a su alta capacidad reductora, su respeto por el medio ambiente, y la producción de óxidos de hierro no tóxicos después de la eliminación de contaminantes [Sun y col., 2016; Cuervo Lumbaqué y col., 2019a; Fu y col., 2014]. El ZVI se ha investigado también para su uso en catalizadores empleados en procesos heterogéneos de Fenton y Fenton-like a presión y temperatura ambiente. El ZVI, tiene un potencial de reducción estándar ( $E^0$ ) de  $-0.44$  V, tamaño de partícula pequeño y área de superficie alta [Weng y col., 2017], bajo coste, síntesis verde [Wang y col., 2014], baja toxicidad [Lü y col., 2019], fácil asociación con otros materiales y aptitud para su uso en biorremediación [Chen y col., 2011]. Puede proporcionar una degradación o transformación eficiente de contaminantes peligrosos como los metales pesados [Zou y col., 2016], compuestos halogenados [Chen y col., 2019], compuestos orgánicos clorados, compuestos nitroaromáticos [Yin y col., 2012] [Sraavanthi y col., 2019], plaguicidas [Bezbaruah y col., 2009; Liu y col., 2019], tensioactivos, colorantes [Cuervo Lumbaqué y col., 2017; Donadelli y col., 2018] y compuestos fenólicos [Kallel y col., 2009], entre otros.

El ZVI tiene un gran potencial para la eliminación de contaminantes, pero su reactividad disminuye en el agua debido a la pasivación. Para mejorar la aplicación de ZVI, se han desarrollado una serie de tecnologías que combinan ZVI con métodos químicos, físicos o biológicos. Es importante tener en cuenta que el uso de ZVI implica procesos tanto homogéneos como heterogéneos, que pueden actuar de forma sinérgica. Los iones de hierro disueltos lixiviados del ZVI contribuyen a reacciones homogéneas, mientras que el ZVI y sus óxidos en la superficie participan en reacciones heterogéneas. Un pH inicial más bajo acelera la corrosión del ZVI y libera más electrones, en comparación con un pH inicial más alto, ya que el aumento del pH favorece la formación de hidróxidos de hierro que precipitan, disminuyendo así la eficiencia del proceso. Durante el proceso de oxidación, el ZVI puede liberar especies de hierro disueltas y activar el oxígeno molecular, lo que lo convierte en un catalizador eficaz para la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) a partir de oxidantes como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), peroximonosulfato ( $HSO_5^{2-}$ ), peroxisulfato ( $SO_5^{2-}$ ), persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), ozono ( $O_3$ ) u oxígeno ( $O_2$ ) [Cuervo Lumbaqué y col., 2019a].

En solución ácida, el ZVI puede liberar fácilmente  $Fe^{2+}$  (R. 1.42), que puede activar el  $H_2O_2$  para producir radicales hidroxilo mediante Fenton (R. 1.43). La oxidación del ZVI por el oxígeno disuelto produce  $H_2O_2$  (R. 1.44). La oxidación del ZVI en un medio neutro genera hidróxido, aumentando así el pH de la solución (R. 1.45) [Wang y col., 2019; Cuervo Lumbaqué y col., 2019a]. El  $H_2O_2$  producido se reduce a agua (R. 1.46) o se convierte en  $HO^\bullet$ , mientras que la reacción con el  $Fe^{2+}$  da lugar a  $Fe^{4+}$  (por ejemplo,  $FeO^{2+}$ ) (R. 1.47). Sin embargo, la

rápida acumulación de  $\text{HO}^\bullet$  puede permitir su fácil eliminación mediante  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (R. 1.48, 1.49 y 1.50). Además, el  $\text{Fe}^{3+}$  generado reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un proceso de Fenton-like (R. 1.51), mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  puede reaccionar con el ZVI para suministrar  $\text{Fe}^{2+}$  (R. 1.52) [Deng y col., 2018]. Esta generación de  $\text{Fe}^{3+}$  y el reciclaje a  $\text{Fe}^{2+}$  en la superficie del ZVI pueden evitar la acumulación de  $\text{Fe}^{3+}$  en exceso y reducir la precipitación de hidróxidos de hierro (R. 1.53). La precipitación de iones  $\text{Fe}^{3+}$  se produce a un pH superior a 4, mientras que a un  $\text{pH} < 4$  se produce la formación de oxi-hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  (R. 1.54, 1.55 y 1.56) que tienen una baja eficiencia para la producción de radicales [Hussain y col., 2012; Cuervo Lumbaque y col., 2019a].

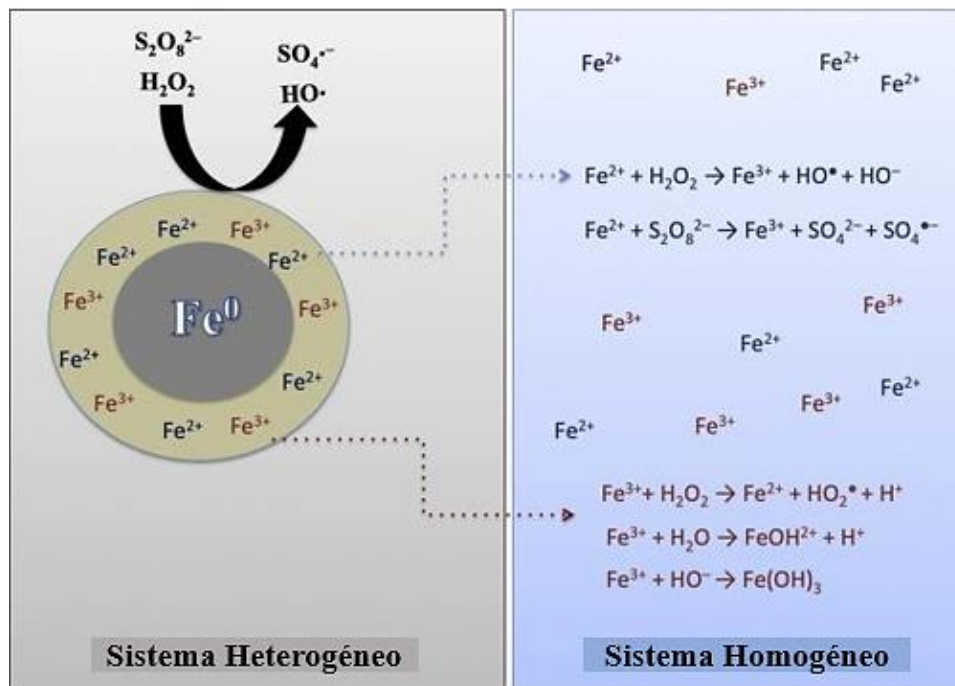
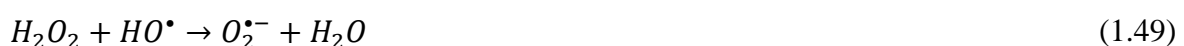
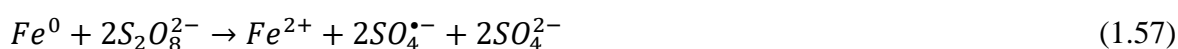


Figura 1.9 - Diagrama esquemático de sistemas homogéneos/heterogéneos que utilizan ZVI. (Modificada de: Cuervo Lumbaque y col., 2019a)





La reacción entre ZVI y  $S_2O_8^{2-}$  se muestra en la R. 1.57, con el  $Fe^{2+}$  formado posteriormente reaccionando con  $S_2O_8^{2-}$  para generar más  $SO_4^{\bullet-}$  (R. 1.58). Además,  $HO^{\bullet}$  puede formarse por R. 1.59 y R. 1.60 [Li y col., 2018; Cuervo Lumbaqué y col., 2019a].



La eliminación de contaminantes mediante ZVI se divide generalmente en dos etapas. La primera se llama período de inducción, que es principalmente el proceso de la reacción heterogénea del hierro en la superficie de ZVI para ser activado y disuelto. La segunda etapa se denomina etapa de degradación rápida. La rápida degradación de los contaminantes en esta etapa se debe principalmente a la reacción de oxidación homogénea catalizada por el  $Fe^{2+}$  en la superficie de ZVI. Casi toda el área activa de la superficie de ZVI en la segunda etapa están cubiertas con óxido de hierro como lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) y magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Aunque la posible fotocatalisis heterogénea inducida por el óxido de hierro en la superficie de ZVI no puede excluirse por completo, la inhibición del efecto catalítico de ZVI provocada por la formación de óxido de hierro es ampliamente reconocida. Con el fin de evitar la pasivación del ZVI se han estudiado ampliamente en los últimos años diferentes pre-tratamientos y modificaciones de ZVI. Además, el uso de algunos materiales sólidos porosos (como carbono, silicio mesoporoso, zeolita, etc) para soportar nanopartículas de ZVI puede mejorar su eficiencia en el proceso catalítico. El ZVI pasivado (pZVI) todavía tiene una reactividad considerable en presencia de  $H_2O_2$  a un pH ácido, y la reactividad se puede extender a un pH de 5 bajo radiación UV. Aunque una pequeña cantidad de iones de hierro se lixivian del pZVI en condiciones ácidas, la mayoría de los contaminantes se degradan por la reacción heterogénea entre las partículas de pZVI y  $H_2O_2$  o por la reacción de  $H_2O_2$  y  $Fe^{2+}$  ubicado cerca de la superficie de las partículas [Luo y col., 2021].

#### 1.4.1 Factores que afectan al rendimiento del ZVI

Los principales factores que afectan a la eficiencia del ZVI utilizado en eliminación de contaminantes son las siguientes, y se comentarán con detalle en las secciones 1.4.1.1, 1.4.1.2 y 1.4.1.3 [Cuervo Lumbaqué y col., 2019a]:

- Condiciones de operación: pH, oxígeno disuelto, temperatura, concentración inicial de ZVI, pre-tratamiento del hierro, irradiancia y agentes oxidantes.
- Características del catalizador: área superficial y tamaño de partícula, sistemas bimetálicos, sistemas soportados, agentes quelantes e impurezas.
- Matriz de agua.

#### 1.4.1.1 Efecto de las condiciones de operación

En el siguiente diagrama (Figura 1.10) se presentan las diferentes condiciones de operación que pueden afectar al rendimiento del ZVI:



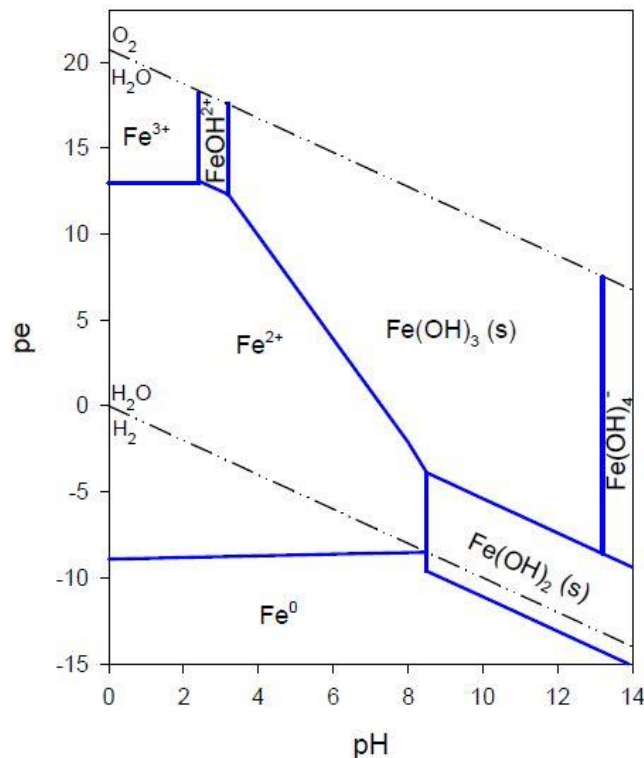
*Figura 1.10 - Condiciones de operación del ZVI.*

##### 1.4.1.1.1 *pH*

El pH es una de las características más importantes de las aguas naturales que afecta las tasas de eliminación de contaminantes por ZVI. Tal y como se muestra en el diagrama pe-pH (también conocido como diagrama de Pourbaix, en el cual se representa gráficamente el potencial en función del pH) para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O (Figura 1.11), para  $p_e > -9$ , el ZVI se vuelve inestable y reaccionará con el agua para formar Fe<sup>2+</sup>, que puede hidrolizar y formar Fe(OH)<sub>2</sub> u oxidarse a Fe<sup>3+</sup> por oxígeno. El Fe<sup>3+</sup> resultante se hidroliza, precipita Fe(OH)<sub>3</sub>, y se transforma fácilmente en óxidos. De modo que, el pH indudablemente provocaría un cambio en el rendimiento de ZVI [Sun y col., 2016].

El pH inicial afecta la carga superficial del ZVI, con un pH ácido se tiene una carga más positiva que facilita el contacto del reactivo oxidante y más Fe<sup>2+</sup> producido por la corrosión del ZVI, resultando en la disolución de las capas pasivadas, promoviendo así la generación de ROS y la

degradación del contaminante. Por el contrario, el aumento del pH ( $\text{pH} > 8$ ) aumenta la cantidad de cargas superficiales negativas y disminuye el contacto con el reactivo oxidante, por lo que inhibe la generación de ROS [Zhu y col., 2019].



**Figura 1.11** - Diagrama  $pe - pH$  para el sistema  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .  $\text{Fe total} = 10^{-4} \text{ M}$

En el caso de  $\text{ZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$ , la eficiencia óptima se obtiene a pH alrededor de 3 [Rossi Bautitz y col., 2012; Karim y col., 2017]. En los sistemas donde se utilizan agentes quelantes, los mejores valores de pH están más cerca de los valores neutros [Zhou y col., 2017].

Por lo tanto, la eficiencia de ZVI a pH bajo debe atribuirse principalmente a la aceleración de la corrosión del hierro y la disolución de las capas de óxido pasivado en la superficie de ZVI, mientras que un pH alto provoca una mayor precipitación de óxidos de hierro que inhibe la transferencia de masa. Sin embargo, reducir el pH de la solución a una condición muy ácida también podría disminuir el rendimiento de ZVI, ya que podría causar una pérdida rápida de partículas de ZVI a través de la disolución de Fe. Por ello, la mayoría de los trabajos que nos encontramos con ZVI trabajan a valores de pH por debajo de 5 [Santos-Juanes y col., 2017b; Santos-Juanes y col., 2019; Donadelli y col., 2020]. Recientemente, Furia y col. (2021) pudieron concluir que el proceso  $\text{ZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  puede lograr la eliminación de antibióticos ( $[\text{ZVI}]_0 = 0,02 \text{ g/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 400 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ) en aguas residuales reales a pH 5, con un impacto muy limitado de la acidificación en los costes de tratamiento o la conductividad de las aguas residuales, incluso en el caso de la reutilización de aguas residuales en la agricultura [Furia y col., 2021].

En la Tabla 1.3 se recopilan algunos trabajos en los cuales se evaluó el efecto del pH sobre el proceso cuando se utiliza ZVI, junto con los principales resultados obtenidos en ellos.

Tabla 1.3 – Resumen de trabajos evaluando el efecto del pH.

#	Compuestos objetivo	Condiciones experimentales	Observaciones	Referencia
1	Reactive Blue 4 (RB4)	ZVI=55,9 g/L; RB4=300 mg/L; pH=4,8, 7 y 12; Agua desionizada	pH:4,8 → k=2,056 h <sup>-1</sup> pH:7 → k=0,035 h <sup>-1</sup> La decoloración no tuvo lugar a pH 12.	Epolito y col., 2008
2	Arsénico (III), As(III)	ZVI=150mg/L; As(III)=500μg/L; pH=3, 5, 7, 9 y 11; Agua simulada	50% de oxidación entre 26 – 80 min a pH 3 – 9. A pH 11 no se observó oxidación y eliminación de As(III).	Katsoyiannis y col., 2008
3	4 – clorofenol (4CP)	ZVI=1g/L; 4CP=100mg/L; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,5‰; pH=3, 4, 5 y 6,5; Agua desionizada	100% degradación 4CP a pH 3 y 4 en 8 y 30 min, respectivamente. 6,5 y 3,8% degradación de 4CP a pH 5 y 6,5, respectivamente. 12,5% consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a pH 6,5, y 70% a pH 5.	Zhou y col., 2008
4	Naranja de metilo (NM)	B-nZVI=1g/L (nZVI sintetizado con bentonita); NM=100mg/L; pH=3, 4, 5 y 6; Agua desionizada	La eliminación de NM fue casi completa a valores de pH 3 y disminuyó al aumentar los valores de pH de 3 a 6.	Chen y col., 2011
5	4-cloro-3-metilfenol (CMF)	ZVI=0,5g/L; CMF=0,7mM; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =3mM; pH=3 – 6; Agua desionizada	99% eliminación de CMF a pH 3 y 6 en 1 y 15 min, respectivamente.	Xu y col., 2011
6	p-cloroanilina (PCA)	ZVI=0,7g/L; PCA=0,05mM; S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =2,5mM; pH=2, 4, 7, 9 y 11; Agua desionizada	La tasa de degradación de PCA disminuyó con el aumento del pH óptimo (pH=4). pH=4 > 86% degradación en 10 min. pH=9 y 11 > 43,6% y 41,5% degradación, respectivamente, en 300 min.	Hussain y col., 2012
7	Nitrobenceno (NB)	ZVI=2g/L; NB=25mg/L; pH=4, 5,5, 7, 8 y 10; Agua desionizada	Completa eliminación de NB a pH 4. pH=5,5 > 96,7% eliminación en 8h. pH=7 > 88,7% eliminación en 8h. pH=8 y 9 > 34,6% y 18,4% eliminación, respectivamente, en 8 h.	Yin y col., 2012
8	Acid Orange II (AOII)	ZVI=3.0g/L; AOII=100mg/L; Caudal O <sub>2</sub> =24mL/min; pH=3, 5, 7, 9 y 11; Agua desionizada	95% eliminación a pH 3 Cinética primer orden: pH=3 → k=1,58·10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> , pH=5 → k=1,17·10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> , pH=7 → k=8,25·10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> Cinética orden cero: pH=9 → k=0,373 mg/L·min, pH=11 → k=0,076 mg/L·min	He y col., 2013
9	p – nitrofenol (PNF)	ZVI=12g/L; PNP=500mg/L; Irradiación ultrasónica (f=19,8Hz, P=400W); pH=3, 5, 6,5 y 8; Agua desionizada	Valores de pH bajos ayudan a acelerar la tasa de eliminación de PNF por US-ZVI.	Lai y col., 2013

#	Compuestos objetivo	Condiciones experimentales	Observaciones	Referencia
10	Anilina	ZVI=0,3g/L; Anilina=0,05mM; S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =2,5mM; pH=2, 4, 7, 9 y 11; Agua desionizada	Completa eliminación de anilina a pH 4 tras 10 min. pH=2 > 71% degradación en 1h, pH=5 > 76% degradación en 5h pH=7, 9 y 11 > 72%, 56,5% y 44% de degradación, respectivamente.	Hussain y col., 2014
11	Metoprolol (MTP)	SPT-nZVI=1g/L (nZVI soportado en Sepiolita); MPL=3mg/L; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =10mM; pH=3, 5, 7 y 9; Agua desionizada	pH=3, 5, 7 y 9, > 90%, 62%, 65% y 76% de eliminación de MTP, respectivamente, en 60 min.	Danesgkchah y col., 2017
12	Nonilfenol (NF)	nZVI/BC=0.4g/L (nZVI soportado en biocarbón); NF=20mg/L; S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =5mM; pH=3, 5, 7, 9 y 11; Agua desionizada	Eficiencias de degradación de NF: pH: 3 > 5 > 7 > 9 > 11 La degradación de NP aumentó de 55,9% a 99,1% a medida que el pH disminuyó de 11 a 3.	Hussain y col., 2017
13	17α – etinilestradiol (EE <sub>2</sub> )	nZVI=89,5mM; EE <sub>2</sub> =0,01mM; pH=3, 5 y 7; Agua ultrapura	Con purga de N <sub>2</sub> : Eliminación de EE <sub>2</sub> del 99,4%, 99,2% y 27,4% a pH 3, 5 y 7, respectivamente. Sin purga: Eliminación de EE <sub>2</sub> del 99,4%, 83,1% y 69,3% a pH 3, 5 y 7, respectivamente. Con purga de aire: Eliminación de EE <sub>2</sub> del 85,8% a pH 3, 41% a pH 5 y 32,4% a pH 7.	Karim y col., 2017
14	Acetaminofén Cafeína Ácido benzoico Ácido Nitrobenzoico Ácido p- toluensulfónico	C <sub>0</sub> =5mg/L; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =12mg/L (x 2 dosis) pH=3,5, 5,5 y 7,5; Agua de grifo	El pH ácido y la presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> favorecen el proceso oxidativo foto-Fenton, un pH suave alta conductividad y ausencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> desplazan el proceso hacia la etapa reductora.	Santos-Juanes y col., 2017b
15	Amoxicilina (AMX)	B-nZVI=4g/L (soportado en bentonita); AMX=20mg/L; pH=3, 5, 6,7, 11; Agua desionizada	pH=3 → k=0,114 min <sup>-1</sup> , pH=5 → k=0,079 min <sup>-1</sup> pH=6,7 → k=0,067 min <sup>-1</sup> , pH=11 → k=0,037 min <sup>-1</sup>	Weng y col., 2017
16	Tetraciclina (TC)	ZVI=0,4g/L; TC=20mg/L; Caudal aire=500mL/min; pH=2,5, 3, 5, 6,5, 9 y 10; Agua desionizada	Rango de pH de 2,5 – 6,5 la eliminación de TC por ZVI/aire obtuvo altas eficiencias (> 90%). Aumentando el pH las eficiencias de eliminación disminuyeron a 69,8%. Adsorción principal vía de eliminación en condiciones neutras. Oxidación principal vía de remoción en condiciones ácidas.	Cao y col., 2018
17	Propranolol (PRO)	nZVI=0,15g/L; PRO=10,4mg/L; S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =1mM; pH=3, 4,5, 7 y 10; Agua desionizada	Eficiencias de degradación de PRO: pH=3, > 97%, pH=4,5 (natural) > 94,2%, pH=7 > 89,4%, pH=11 > 35,4%	Gao y col., 2018



#	Compuestos objetivo	Condiciones experimentales	Observaciones	Referencia
18	Tetraciclina (TC)	ZVI=0,01g/L; TC=20mg/L; HSO <sub>5</sub> <sup>2-</sup> =0,08mM; pH=2, 3, 4, 5, 7, 9 y 10; Agua desionizada	Mejor eficiencia de eliminación a pH 3 > 88,5% Peor eficiencia de eliminación a pH 7 > 31,7% pH 2, 4 y 5, eficiencias eliminación de 76,6%, 72,5% y 58,3%. respectivamente. pH 9 y 10, eficiencias eliminación de 69,3% y 63,2%, respectivamente.	Cao y col., 2019
19	Sulfadimetoxina (SDM)	ZVI=0,04g/L; SDM=50mg/L; S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =2400mg/L; pH=3, 5, 7, 9 y 11; Agua de acuicultura	La oxidación de SDM por S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /ZVI se vio más influenciada por condiciones básicas que por condiciones ácidas. Orden de los valores de k de la degradación de SDM: pH 5 < pH 3 < pH 7 < pH 9 <<< pH 11, con un rango entre 0,03 y 0,28min <sup>-1</sup> .	Chokejaroenrat y col., 2019
20	Fenitrotión (FNT)	FNT=10mg/L; FNT:S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =1:500 (relación molar); S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> :ZVI=1:1,5 (relación molar); pH=3, 5, 7 y 9; Agua desionizada	FNT se degrada por completo a niveles de pH bajos, siendo el valor de pH óptimo 3.	Liu y col., 2019
21	Propranolol (PRO)	ZVI=0,1mM; PRO=5,2mg/L; Sulfito=0,5mM; pH= 2, 4, 5, 6, 7 y 8; Agua ultrapura	Orden de degradación de PRO después de 30 min: pH 2 (13,4%) < pH 8 (17,7%) < pH 7 (35,6%) < pH 4 (70,4%) < pH 6 (79,7%) < pH 5 (86,9%).	Xie y col., 2019
22	Ciprofloxacina (CIP)	ZVI/Fe <sub>3</sub> C =0,2g/L; CIP=10mg/L; HSO <sub>5</sub> <sup>2-</sup> =0,5mg/L; pH= 3, 5, 7 y 9; Agua desionizada	El pH ácido y neutro favorece la degradación rápida de CIP con máxima eficacia a pH 3, mientras que la eficacia y las constantes de velocidad disminuyen ligeramente con los valores de pH elevados. pH=3 → k=0,695 min <sup>-1</sup> , pH=4 → k=0,419 min <sup>-1</sup> , pH=7 → k=0,313 min <sup>-1</sup> , pH=9 → k=0,202 min <sup>-1</sup>	Zhu y col., 2019
23	Sulfadiazina (SDZ)	ZVI=1mM; S-ZVI=1mM; SDZ=5,0 mg/L; S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =0,5mM; pH=3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 Agua desionizada	pH 3 > k(S-ZVI)=0,185 min <sup>-1</sup> pH 3 > k(ZVI)=0,187 min <sup>-1</sup> Las eficiencias de eliminación de SDZ por S-ZVI/ S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> fueron mejores que ZVI/ S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> en el rango de pH de 4 a 9. S-ZVI puede activar eficazmente el S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> en un rango más amplio de pH.	Guo y col., 2020

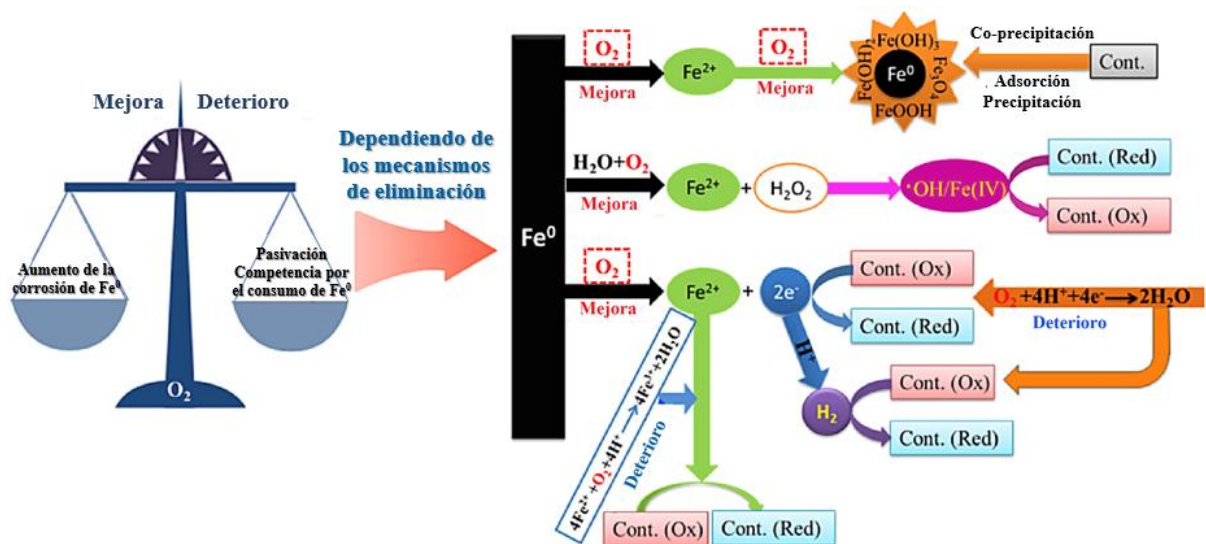
#### 1.4.1.1.2 Oxígeno Disuelto

El oxígeno disuelto (OD) puede ejercer un efecto crucial sobre la corrosión del hierro y, por tanto, sobre la posterior eliminación de contaminantes [Sun y col., 2016; Liu y col., 2019]. La corrosión es un proceso complejo que involucra una variedad de especies intermedias ferroso-férricas, que finalmente se transforman en diferentes óxidos de hierro estables [Triszcz y col., 2009]. El proceso de corrosión del hierro, en agua, está compuesto por efectos anódicos y catódicos. Obviamente, el proceso anódico es la disolución del hierro siguiendo la R. 1.61. En cuanto a la reacción catódica, la reducción de oxígeno dominaría en presencia de oxígeno (R. 1.62), mientras que, en ausencia de oxígeno, la reacción catódica formará gas hidrógeno a través de la reducción de protones (R. 1.63) [Sun y col., 2016].



Aunque se han realizado estudios para explorar los efectos del OD en el rendimiento de ZVI no se han obtenido conclusiones generales. Algunos investigadores afirmaron que la presencia de OD podría disminuir el rendimiento de ZVI debido a la mayor posibilidad de formar una película pasivante, mientras que otros argumentaron que el OD también puede mejorar el rendimiento de ZVI al aumentar la corrosión del hierro. Por ejemplo, Yin y col. (2012) indicaron un notable efecto restrictivo del oxígeno en la reducción de NB por ZVI, donde solo el 21,5% de NB fue degradado por el sistema ZVI/O<sub>2</sub> puro, mientras que burbujando con aire o nitrógeno aumentaba la degradación de NB a 75,2% y 92,3%, respectivamente [Yin y col., 2012]. Por el contrario, también se ha descrito que la eliminación de perclorato [Im y col., 2011], colorantes [Wang y col., 2010] y Cr (VI) [Yoon y col., 2011] aumenta con el aumento de la concentración de OD. Huang y col. (2005) indicaron que en presencia de OD se puede formar una estructura de dos capas. Una capa interna de magnetita y una capa externa de lepidocrocita, lo que deterioraría el rendimiento de ZVI. Mientras que en ausencia de OD, la capa externa de lepidocrocita puede transformarse en magnetita, que no se espera que deteriore el rendimiento de ZVI incluso con un espesor sustancial [Huang y col., 2005].

Por otro lado, el papel del OD en el rendimiento de ZVI puede depender de las condiciones de operación (como la concentración de OD, el tiempo de reacción, la dosis de ZVI, el pH de la solución, etc.) y las propiedades superficiales de los materiales (como el número de sitios activos). Además, dicho rendimiento puede ser específico en cada caso/contaminante, es decir, este efecto puede depender significativamente de los mecanismos de eliminación de los contaminantes (Figura 1.12). Por tanto, el efecto neto del OD sobre la reducción de contaminantes por ZVI es difícil de predecir [Sun y col., 2016; Liu y col., 2019].



**Figura 1.12** - Múltiples funciones del OD en el proceso de eliminación de contaminantes por ZVI. (Modificada de Sun y col., 2016)

### 1.4.1.1.3 Temperatura

Según la ley de Arrhenius, se espera que un aumento de la temperatura conduzca a una generación más rápida de radicales [Cuervo Lumbaque y col., 2019a]. Lai y col. (2014), investigaron la influencia de la temperatura de operación en la reducción de *p*-nitrofenol a alta concentración, así como en los parámetros relevantes como dosis de hierro, pH y velocidad de agitación. La temperatura elevada (por ejemplo, 85°C) podría mejorar significativamente la eficiencia de reducción de *p*-nitrofenol (1.000 – 10.000 mg/L) en aguas residuales industriales. Además, debido al empleo de alta temperatura, la dosis de hierro y la intensidad de agitación podrían reducirse, mientras que el pH de la solución de trabajo podría ampliarse de < 5 hasta 6, 7 [Lai y col., 2014]. Liu y col. (2018), observaron que la tasa de eliminación de cloranfenicol aumentaba al aumentar la temperatura de reacción con una relación lineal entre  $\ln k_{obs}$  y  $1/T$  con un alto coeficiente de correlación ( $R^2=0,988$ ) [Liu y col., 2018].

El mecanismo del efecto potenciador de la temperatura debe atribuirse a tres aspectos [Sun y col., 2016]:

1. El incremento de la temperatura ayuda a superar la barrera de la energía de activación.
2. Un aumento de temperatura, en aquellas reacciones superficiales que implican la absorción de hidrógeno, da lugar a un aumento de la concentración en estado estacionario del hidrógeno absorbido que puede participar en procesos de reducción y ayudar a la eliminación de contaminantes [Bransfield y col., 2007].
3. El aumento de temperatura puede acelerar el transporte de masa al mejorar la energía cinética y el movimiento térmico de las moléculas.

A pesar de ello, se debe buscar una solución de compromiso, ya que aumentar la temperatura produce un aumento en la corrosión de ZVI lo que puede dar lugar a una vida del material más corta [Aditusulindro y col., 2018]. Por lo que, una recomendación adecuada sería trabajar a valores medios de temperatura (30 – 40 °C).

#### 1.4.1.1.4 Concentración inicial de ZVI

Un aumento de la dosis de ZVI puede ejercer un efecto positivo sobre el rendimiento debido al aumento del número de sitios activos y área de superficie reactiva. Xue y col. (2019) estudiaron el efecto de la dosis de hierro en la eliminación de anilina, utilizando dosis de ZVI de 0,1 g/L a 1,5 g/L, a pH 3 y con dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 2 mM (68 mg/L). Cuanto más ZVI se dosificó en el sistema de reacción, se observó mayor velocidad de eliminación ( $k_{obs}$  aumentaron de 0,002 s<sup>-1</sup> a 0,060 s<sup>-1</sup>) [Xue y col., 2019]. Cao y col. (2019), obtuvieron resultados similares a los descritos cuando evaluaron el efecto de diferentes dosis de ZVI (0 – 0,014 g/L) sobre la degradación de tetraciclina por el proceso de ZVI/HSO<sub>5</sub><sup>2-</sup> [Cao y col., 2019]. Por otro lado, Wu y col. (2019) evaluaron el efecto de diferentes dosis de ZVI sobre el sistema nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para degradar NB. Las dosis de nZVI que probaron fueron 28, 56, 84, 112, 140, 168, 180 y 196 mg/L. Cuando se añadieron dosis de nZVI de 28 mg/L a 112 mg/L, la tasa de degradación de NB a los 180 min aumentó de 41,6 a 90,9%. Sin embargo, al ir incrementando la dosis de nZVI hasta incluso valores mayores de 168 mg/L, la tasa de degradación de NB disminuyó considerablemente. Estos resultados fueron atribuidos principalmente a dos razones. Primero, la superficie de nZVI se redujo debido a la aglomeración de partículas, lo que resultó en una disminución de la generación de HO<sup>•</sup>. En segundo lugar, el Fe<sup>2+</sup> eliminó el HO<sup>•</sup> a través de la R. 1.64 [Wu y col., 2019].



Los iones de hierro disueltos generados a partir de ZVI, juegan un papel importante en la eficiencia, ya que la concentración de ROS se ve afectada por la concentración de iones de hierro [Wu y col., 2019]. Sin embargo, una cantidad excesiva de ZVI puede provocar la descomposición del oxidante [Segura y col., 2013; Cuervo Lumbaque y col., 2019a].

#### 1.4.1.1.5 Pre-tratamiento del hierro

El ZVI comercial no pretratado generalmente se cubre con una capa pasiva discontinua de óxidos de hierro, lo que puede dificultar el transporte de especies y productos oxidantes hacia/desde la superficie del hierro, lo que resultará en un bajo rendimiento de eliminación de contaminantes. Por lo tanto, para mejorar el rendimiento del ZVI, en algunos estudios se ha llevado a cabo un pretratamiento antes de la etapa de reacción inicial [Guan y col., 2015; Sun y col., 2016]. Las estrategias comúnmente usadas de tratamiento previo de la superficie de hierro incluyen el lavado ácido, pre-tratamiento con H<sub>2</sub>, ultrasonido y pre-magnetización. Se cree que todos ellos ejercen influencia en el rendimiento de ZVI.

##### ○ **Lavado ácido**

El lavado con ácido es el más empleado, siendo capaz de eliminar la capa de óxido pasivado. El tratamiento con HCl diluido dio lugar a una tasa de reducción más rápida de compuestos orgánicos clorados, nitroaromáticos y nitratos que en los casos no tratados. El efecto positivo inducido por el pre-tratamiento con HCl debería estar asociado con uno o más de los siguientes mecanismos [Sun y col., 2016]:

1. Limpieza de la superficie por disolución del metal y rotura de la capa de óxido pasivante.
2. Aumento del área superficial del metal por grabado y picaduras a través de la corrosión.
3. Aumento en la densidad de sitios altamente reactivos que consisten en “escalones, bordes y torceduras”, después de la corrosión por el ácido.
4. Mayor concentración de  $H^+$  adsorbido y  $Cl^-$  que persisten después del pre-tratamiento con HCl.

- **Pre-tratamiento con hidrógeno**

El gas hidrógeno podría actuar como un agente reductor para prevenir la formación de la capa de óxido de hierro. Liou y col. (2005) emplearon gas hidrógeno a 400°C para activar la superficie de ZVI para mejorar la eliminación de nitratos. En comparación con el ZVI no pre-tratado, el período de retardo de la eliminación de nitratos por ZVI pre-tratado con  $H_2$  desapareció y la constante de velocidad de la reacción de primer orden se incrementó 4,7 veces [Liou y col., 2005]. Lin y col. (2005) emplearon el pre-tratamiento con  $H_2$  y obtuvieron que tanto el número de sitios reactivos como la capacidad de sorción por unidad de superficie de hierro aumentaron debido al pre-tratamiento reductor por  $H_2$  [Lin y col., 2005]. Una de las principales ventajas de este pre-tratamiento sobre el método de lavado con ácido es que no se producen aguas residuales ni lodos. Sin embargo, la aplicación de un pre-tratamiento con  $H_2$  puede estar limitada por la alta temperatura necesaria para que ocurra la reacción [Guan y col., 2015].

- **Ultrasonido**

La aplicación de ultrasonido elimina los productos de corrosión, los precipitados y otros desechos de la superficie del ZVI. Este método sirve para aumentar la superficie de hierro activo [Guan y col., 2015] [Sun y col., 2016]. El ultrasonido provoca picaduras y grietas en muchas superficies metálicas, lo que aumenta las tasas de reacción de degradación, y debe eliminar los productos de corrosión. Sin embargo, Moore y col. (2003) indicaron que no había diferencia significativa entre la velocidad de reacción del hierro envejecido sonicado y la del hierro envejecido no sonicado. Sugirieron que el procedimiento de sonicación no eliminó con éxito los óxidos superficiales para recuperar la reactividad del hierro [Moore y col., 2003]. Esta diferencia de resultados puede deberse a la naturaleza variable de los óxidos y otras fases minerales en la superficie del hierro.

- **Pre-magnetización**

La pre-magnetización se ha utilizado para mejorar la reactividad del ZVI en función de la memoria magnética del ZVI [Li y col., 2017; Pan y col., 2017]. El ZVI pre-magnetizado aún permanece magnetizado durante un tiempo una vez eliminado el campo externo [Liu y col., 2019]. Se ha indicado que el rendimiento mejorado de ZVI pre-magnetizado puede atribuirse a esta memoria magnética. Cada partícula de ZVI magnetizada es un pequeño imán, que puede generar un campo magnético no homogéneo alrededor de la superficie de la partícula de ZVI. Por lo tanto, al ser análogo a la aplicación de un campo magnético débil externo, se puede observar un efecto de mejora [Sun y col., 2016]. Li y col. (2015) observaron que, en comparación con el ZVI sin pre-tratamiento, el ZVI pre-magnetizado obtuvo una mayor tasa de

eliminación de As(III) y la tasa de reacción aumentó progresivamente al aumentar la intensidad del campo magnético para pre-magnetización [Li y col., 2015]. El uso de la pre-magnetización posee, además, diversas ventajas como son la ausencia de productos químicos, la facilidad de operación y el respeto al medio ambiente.

#### 1.4.1.1.6 *Irradiancia*

Son y col. (2009) estudiaron la cinética de degradación del 1,4-dioxano utilizando ZVI en presencia de luz ultravioleta (UV-A y UV-C). Sus resultados indicaron que la constante de velocidad de degradación ( $19 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) en la reacción combinada con UV-C ( $4,2 \text{ mW/cm}^2$ ) y ZVI ( $5 \text{ mg/L}$ ) mejoró significativamente en comparación con lo obtenido con solo ZVI ( $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ). Los autores concluyeron que la mejora de la velocidad de eliminación de 1,4-dioxano se produjo a través de un mayor suministro de  $\text{HO}^\bullet$  a la reacción tipo Fenton inducida por la fotólisis de ZVI y  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Son y col., 2009]. Montesinos y col. (2014) informaron que la eliminación de Cr (VI) usando nZVI mejoró de un 60% al 77% bajo luz visible con longitudes de onda superiores a 555 nm en comparación con el proceso en oscuridad. El mecanismo que propusieron involucraba un proceso fotocatalítico heterogéneo promovido por los óxidos de hierro presentes en forma de capa externa de las nanopartículas de nZVI actuando como semiconductores, al contrario que la pasivación del material que se produce en la oscuridad [Montesinos y col., 2014]. Barndok y col. (2016) estudiaron el uso de microesferas de ZVI para la degradación de 1,4-dioxano mediante el proceso de foto-Fenton y lograron la eliminación completa de 1,4-dioxano en 5 min (relación  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZVI} = 60$ ). Por otro lado, el foto-Fenton solar (utilizando simulador solar) con ZVI eliminó más del 90% de 1,4-dioxano después de 180 min [Barndok y col., 2016a]. Xie y col. (2019) estudiaron la degradación de propanolol mediante un sistema combinado de ZVI y sulfito bajo radiación solar simulada, demostrando que la irradiación y aireación podrían acelerar eficazmente la degradación del propanolol (96,7%) [Xie y col., 2019] [Cuervo Lumbaqué y col., 2019a]. Por otro lado, Cuervo Lumbaqué y col. (2020) estudiaron la degradación de una mezcla de productos farmacéuticos (paracetamol, propranolol, dipirona, fluoxetina, diazepam y progesterona) en aguas residuales hospitalarias mediante un proceso combinado de reducción-oxidación de ZVI en condiciones de luz solar natural [Cuervo Lumbaqué y col., 2020].

La radiación ultravioleta (UVC) se ha utilizado ampliamente para la desinfección del agua potable y el tratamiento de aguas residuales. La evaluación del desempeño de los sistemas ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UVC y ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /UVC ha mostrado que la radiación UV podría eliminar los contaminantes y activar los reactivos oxidantes para la generación de ROS (R. 1.65 y 1.66). El uso de la radiación UVC en procesos de degradación puede ayudar a superar la energía de activación para la oxidación de ZVI y acelerar la generación de  $\text{Fe}^{2+}$ , mejorando así la reacción (R. 1.67 y 1.68) [Cuervo Lumbaqué y col., 2019a].



#### 1.4.1.1.7 *Agentes oxidantes*

Existen diferentes mecanismos de reacción con ZVI como catalizador, dependiendo del oxidante involucrado en el proceso. Entre los agentes oxidantes utilizados se pueden encontrar  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{HSO}_5^{2-}$ ,  $\text{SO}_5^{2-}$  y  $\text{O}_3$  [Cuervo Lumbaque y col., 2019a]. Siendo los seleccionados para el desarrollo de esta Tesis Doctoral tanto  $\text{H}_2\text{O}_2$  como  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , únicamente éstos serán comentados a continuación.

Con  $\text{H}_2\text{O}_2$  el proceso es muy similar a un Fenton heterogéneo. ZVI ha demostrado ser un catalizador útil ya que puede actuar como una fuente de iones ferrosos al sufrir corrosión. El  $\text{Fe}^{2+}$  lixiviado puede activar  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar ROS [Scaria y col., 2021]. En procesos heterogéneos de Fenton, la reacción entre  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede tener lugar en solución, con  $\text{Fe}^{2+}$  lixiviado de la superficie sólida, o involucrar  $\text{Fe}^{2+}$  superficial y  $\text{H}_2\text{O}_2$  disuelto [Nidheesh y col., 2015; Minella y col., 2016]. En el caso de ZVI, la lixiviación de  $\text{Fe}^{2+}$  es limitada y la superficie sólida juega un papel importante [Minella y col., 2016; Ling y col., 2018]. Aunque es más eficiente a pH ácido, el proceso de Fenton heterogéneo con ZVI también es efectivo a valores de pH más altos [Minella y col., 2016], por lo que podría ayudar a solucionar uno de los principales problemas encontrados con el proceso tradicional de Fenton, como es la necesidad de operar a pH cercano a 3 [Minella y col., 2019].

Segura y col. (2013) estudiaron el pretratamiento de un agua residual farmacéutica por oxidación de Fenton con ZVI y  $\text{H}_2\text{O}_2$  y demostraron la eficiencia del sistema aireado ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  cuando se agrega  $\text{H}_2\text{O}_2$  en dos pasos [Segura y col., 2013]. Sin embargo, es importante resaltar que, a concentraciones altas, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  inhibe la corrosión del hierro, por lo que es fundamental emplear una concentración óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Daneshkhah y col., 2017]. El efecto negativo de una alta concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se debe a que se destruyen  $\text{HO}^\bullet$  y la inhibición de la corrosión del hierro por  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Du y col., 2017; Cuervo Lumbaque y col., 2019a].

Además de los ya descritos, la Tabla 1.4 presenta diversos trabajos en los cuales se aborda la eliminación de contaminantes orgánicos mediante Fenton heterogéneo utilizando ZVI.

Por otro lado, el  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  puede ser activado por calor, luz ultravioleta, ultrasonidos y también por ZVI u otros metales de transición, formando el radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), que es un oxidante fuerte y eficiente para la degradación de contaminantes [Wang y col., 2018].

Gao y col. (2018) obtuvieron resultados satisfactorios para la degradación de propranolol por  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  activado con ZVI, bajo irradiación ultrasónica [Gao y col., 2018].

Si se compara con persulfato activado en fase homogénea por iones de hierro, el sistema heterogéneo puede aplicarse a un rango más amplio de pH y es capaz de modular la liberación de  $\text{Fe}^{2+}$  [Wu y col., 2020; Karim y col., 2021].

El ZVI transfiere electrones directamente desde su superficie para reducir el persulfato y para formar  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  o actúa liberando  $\text{Fe}^{2+}$  para activar el persulfato, tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas [Hussain y col., 2012]. En la Tabla 1.5 se resumen diferentes estudios sobre ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  para la degradación de contaminantes orgánicos.

**Tabla 1.4** – Resumen de trabajos sobre la eliminación de contaminantes orgánicos mediante el proceso ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#	Compuestos objetivo	Condiciones experimentales	Observaciones	Referencia
1	Dodecilsulfonato de sodio (DBS) Cloruro de dodecilpiridino (CDP)	ZVI=0,6 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =70 mM (2,38 g/L); pH=2,5 Tiempo de reacción=140 min Agua desmineralizada	Con las condiciones iniciales se produjo una reducción del 51% en el TOC de DBS y ningún efecto en el caso de CDP. Con ultrasonido y adiciones continuas de ZVI (0,3 g) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1,19 g) la mineralización de DBS aumentó hasta el 93% y hasta un 87% en el caso de CDP.	Naldoni y col. (2011)
2	Nitrobenceno (NB)	ZVI-K=0,025, 0,05 y 1 g/L (soportado por caolinita) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0, 2,5, 5, 10 y 20 mM pH=3,48, 4,61, 7,02 Tiempo de reacción=500 min Agua desmineralizada	Se obtuvo un 92% de degradación con las condiciones experimentales óptimas a los 480 min de tratamiento. Condiciones óptimas: 0,05 g/L ZVI-K, 5 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y pH 4,61	Wu y col. (2017)
3	Norfloxacin (NOR)	nZVI=10, 50, 100, 500 y 1000 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =5, 10, 20, 40 y 80 mM pH=3, 4, 5 y 6 Tiempo de reacción=45 min Agua desmineralizada	La mejor eficiencia de degradación se observó a pH 3 – 4, donde casi el 90% de NOR se eliminó en 10 min, considerando pH 4, 20 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 100 mg/L nZVI como óptimo. Para pH ≈ 6 la eficiencia de eliminación se redujo al 15% en 40 min.	Zhang y col. (2017)
4	Anilina Antimonio Cromo	ZVI=0,1, 0,3, 0,5, 0,8 y 1,5 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,5, 1, 2, 6 y 10 mM pH=2, 3, 5 y 7 Tiempo de reacción=160 min Agua desmineralizada	Añadir H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mejora significativamente la eficiencia de eliminación de anilina, antimonio y cromo (Condiciones óptimas: 0,5 g/L ZVI, 2 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y pH 3). Los radicales HO• de la reacción Fenton son los principales encargados de la degradación de anilina, pero la degradación de antimonio y cromo se atribuyó a la corrosión mejorada de ZVI por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	Xue y col. (2019)
5	Cefazolina Imipenem Vacomicina	ZVI=0,02 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,4 mM (400 μM); pH=5, 6 y 7 Tiempo de reacción=90 min Aguas residuales de EDAR	Degradación efectiva a pH 5, pero no a pH 6 y 7. La degradación completa necesitó 90 min, añadiendo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a los 0, 30 y 60 min con dosis de 300, 50 y 50 μM, respectivamente.	Furia y col. (2021)



**Tabla 1.5** – Resumen de trabajos sobre la eliminación de contaminantes orgánicos mediante ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>

#	Compuestos objetivo	Condiciones experimentales	Observaciones	Referencia
1	Paracetamol	ZVI:S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> – 1:1 Tiempo de reacción=90 min pH=3 Agua desionizada	93,2% de eliminación. Liberación constante de Fe <sup>2+</sup> en solución. La activación por calor puede mejorar la producción de radicales sulfatos en el sistema ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> .	Deng y col., 2014
2	Bentazon	ZVI=4,5 mM S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =0,262 mM pH=3 Tiempo de reacción=90 min Agua desionizada	Oxidación completa del contaminante objetivo. El pH ácido favoreció la degradación del contaminante debido a la formación de iones Fe <sup>2+</sup> . Los productos de degradación fueron menos tóxicos que el compuesto original.	Wei y col., 2016
3	Alaclor	ZVI:S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> – 2:1 Tiempo de reacción=60min Agua desionizada	Eliminación completa de alaclor durante el tiempo de reacción (condiciones óptimas ZVI: S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =2:1 y pH ácido). La captación de radicales de sulfato se controló mediante ZVI y se observó una reducción mejorada de Fe <sup>3+</sup> a Fe <sup>2+</sup> .	Wang y col., 2016
4	Nonilfenol	nZVI compatible con biochar (BC) nZVI/BC=0,4 g/L S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =5 mM Tiempo de reacción=120 min Agua desionizada	Eliminación del 96,2%. Los grupos funcionales de oxígeno en la superficie de nZVI/BC mejoraron la producción de radicales sulfato.	Hussain y col., 2017
5	Propanolol	Potencia de ultrasonido=50W S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =1 mM pH=3 nZVI=0,15 g/L Tiempo de reacción=30 min Agua desionizada	Eliminación del 97,1%. El tratamiento con ultrasonido mejoró la transferencia de masa en la solución y, por tanto, la corrosión por ZVI para liberar iones Fe <sup>2+</sup> .	Gao y col., 2018
6	Imidacloprid	ZVI=2 g/L; S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =2,5 mM Tiempo de reacción=80 min Agua desionizada	Eliminación del 96,6%. La menor degradación del compuesto a una mayor concentración de S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> se debió al efecto de autodepuración causado por los radicales sulfato	Hayat y col., 2019
7	Propilparabeno	ZVI=40 mg/L S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =2,75 – 7,25 mM Tiempo de reacción=120 min Agua desionizada Agua de grifo Efluente de MBR (biorreactor de membrana)	Eliminación del 98,5%, bajo las condiciones óptimas (ZVI=40mg/L y S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =5 mM). Los radicales sulfato jugaron un papel importante en la degradación. El t <sub>1/2</sub> se incrementó 3,8 y 81,8 veces cuando se utilizó agua de grifo y efluente de MBR, respectivamente.	Palharim y col., 2020
8	Ampicilina	nZVI-CA=0,2 g/L (soportado con carbón activo, CA) S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> =1 mM Tiempo de reacción=60 min Agua ultrapura	En el sistema nZVI-CA/ S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> se obtuvo la eliminación completa de ampicilina en 60 min. La inmovilización sobre carbón activo mejoró la estabilidad de ZVI y controló la lixiviación de iones de Fe.	Zhang y col., 2020

#### 1.4.1.2 Efecto de las características del ZVI

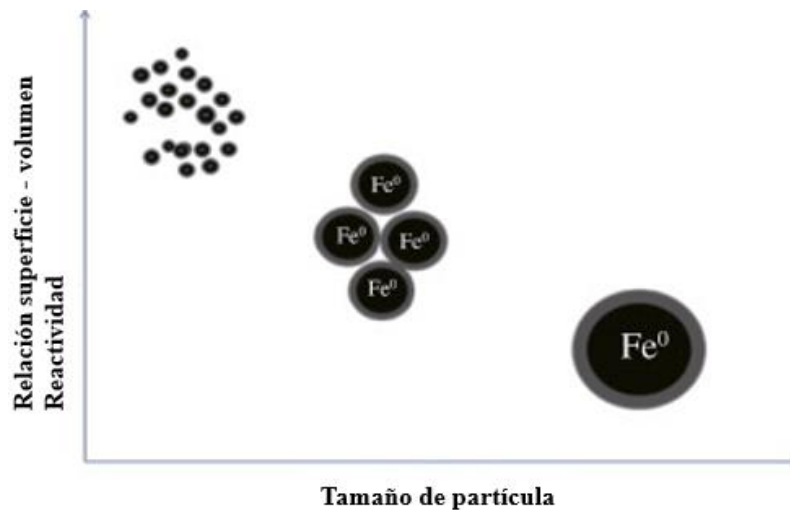
Las muestras de ZVI de diferentes orígenes generalmente muestran un rendimiento diferente en la eliminación de contaminantes [Sun y col., 2016]. Esto se debe principalmente a que las características del ZVI, como son el área superficial, tamaño de partícula, impurezas, entre otras, son diversas entre los distintos tipos que existen (Figura 1.13).



*Figura 1.13 - Características del ZVI que pueden afectar a su eficiencia.*

##### 1.4.1.2.1 Área superficial y tamaño de partícula

El área de superficie específica de las partículas de ZVI se presenta como una característica importante que influye en la adsorción de contaminantes por ZVI. En general, se considera que el aumento de la superficie, disminuyendo el tamaño de las partículas, mejora las tasas de eliminación de contaminantes [Choe y col., 2000; Yirsaw y col., 2016; Sun y col., 2016; Liu y col., 2019].



**Figura 1.14** - Relación entre superficie, reactividad y tamaño de partícula. (Modificada de: Yirsaw y col., 2016)

El tamaño de las partículas también influye en su movilidad y estabilidad y, por tanto, en su reactividad [Cuervo Lumbaque y col., 2019a]. Ambika y col. (2016) estudiaron el efecto del tamaño de partícula sobre la degradación de fenol, evaluando diferentes partículas de hierro grueso-zero valente (cZVI, entre 0,2 y 5 mm), meso-zero valente (mZVI, entre 15 y 30  $\mu\text{m}$ ) y nano-zero valente (nZVI, menor de 100 nm). Los resultados indicaron que mZVI proporcionaron una degradación mayor, evitando desventajas como la aglomeración y la baja reactividad que presentaron cZVI y nZVI [Ambika y col., 2016]. En el estudio realizado por Ma y col. (2018), el uso de nZVI proporcionó una mayor eficiencia en la eliminación de norfloxacin, por la alta superficie específica y la consiguiente mayor disponibilidad de sitios activos, favoreciendo la corrosión de la superficie del catalizador y mejorando la formación de  $\text{HO}^\bullet$ . A pesar de la alta reactividad, nZVI tiene inconvenientes relacionados con el proceso de preparación. Las partículas pueden requerir medios de almacenamiento especiales para mantener la reactividad, debido a su tendencia a la agregación y pasivación [Ma y col., 2018].

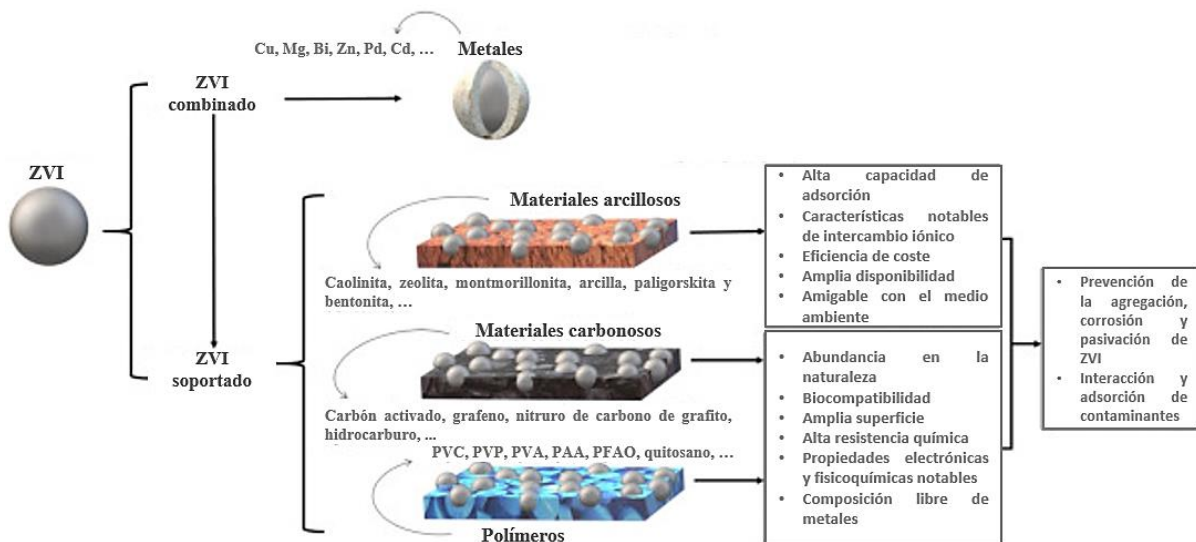
Se ha sugerido que las partículas de mZVI pueden ser especialmente adecuadas para su uso en instalaciones de gran dimensiones y capacidad de tratamiento [Ambika y col., 2016; Cuervo Lumbaque y col., 2019a].

#### 1.4.1.2.2 Sistemas bimetálicos

El ZVI bimetálico (con metales de valencia cero como Cu, Ni, Pd, Ag y Bi) exhibe propiedades supermagnéticas y puede separarse fácilmente de la fase líquida bajo la influencia de un campo magnético externo [Singh y col., 2012]. El metal agregado puede acelerar significativamente la velocidad de corrosión de ZVI, aumentando su reactividad [Chen y col., 2018]. Se ha demostrado que estas partículas bimetálicas (Figura 1.1) presentan una mayor actividad, en comparación con los sistemas monometálicos. Por ejemplo, Ni/nZVI y Cu/nZVI se han utilizado como materiales altamente eficaces para eliminación de productos farmacéuticos a pH 6 [Wu y col., 2018a] y de aguas residuales industriales a pH neutro [Feng y col., 2018]. Además, el Ni se ha utilizado como catalizador para mejorar la estabilidad, evitando la oxidación y proporcionando una mejor estabilidad a la corrosión [Yazdanbakhsh y col., 2016].

### 1.4.1.2.3 *Sistemas soportados*

Las principales limitaciones del uso de ZVI como catalizador son la corrosión y su rápida agregación de partículas. Sin embargo, estas deficiencias también pueden evitarse añadiendo grupos funcionales en su superficie [Zou y col., 2016; Mesa-Medina y col., 2021]. En la Figura 1.15 se muestra un esquema de la potencial combinación de ZVI con otros metales, y sobre diferentes tipos de soportes, junto con sus ventajas de uso y contribución para mejorar el tratamiento [Mesa-Medina y col., 2021].



**Figura 1.15** - Esquema de las posibles combinaciones de ZVI con metales y diferentes tipos de soportes (Modificada de: Mesa-Medina y col., 2021)

Con el fin de mejorar la estabilidad del ZVI en suspensiones y durante el transporte, se han utilizado diversos materiales como soportes o con fines de encapsulación, incluidos biocarbón [Deng y col., 2018], carbón activo [Wu y col., 2018b], filosilicato de magnesio y aluminio [Zhang y col., 2019], vermiculita [Yang y col., 2018; Zhao y col., 2019], bentonita [Weng y col., 2017; Li y col., 2017; Bao y col., 2020; Wang y col., 2021], caolinita [Kakavandi y col., 2019], zeolita [Adityosulindro y col., 2018], grafeno [Liu y col., 2014], esferas de carbono y resina de poliestireno de carbono [Cuervo Lumbaqué y col., 2019a; Pirsahab y col., 2019]. Además, se han utilizado con éxito polímeros como PVP (polivinilpirrolidona) [Tian y col., 2020; Xia y col., 2020] y biopolímeros como el alginato para inmovilizar diferentes especies de hierro [Feng y col., 2018; Weng y col., 2018; Yi y col., 2018; Cuervo Lumbaqué y col., 2019b].

### 1.4.1.2.4 *Agentes quelantes*

El uso de agentes quelantes puede mejorar la eficiencia de degradación de contaminantes ya que el ZVI libera especies de hierro disueltas que en presencia de agentes quelantes permiten operar a diferentes valores de pH [Cuervo Lumbaqué y col., 2019b]. En pruebas que utilizaron nZVI en presencia de diferentes agentes quelantes como EDTA, ácido dietilentriaminopentacético (DTPA), NTA, ácido trans-1,2-ciclohexanodinitrilotetraacético (CDTA), ácido hidroxietilendiaminotetraacético (HEDTA), trietilentetraamina (TRTA) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), se obtuvo que el EDTA presentaba el mejor

efecto quelante con ZVI con un porcentaje en peso de hierro de 91,3%, lo que podría solucionar el problema de estabilidad del ZVI por sus aplicaciones en remediación ambiental y purificación de agua [Allabaksh y col., 2010]. A pesar de ser el EDTA el que proporciona mejores resultados, es importante recordar que no es la mejor opción para remediación de aguas debido a que, como ya se comentó previamente en este documento, se trata de una sustancia tóxica y no biodegradable. Correia de Velosa y col. (2013) estudiaron la degradación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por nZVI en presencia de  $O_2$  y utilizando diferentes agentes complejantes (DTPA, EDTA, glicina, oxalato y citrato). Verificaron que la presencia de agentes complejantes aumentó las constantes de degradación y extendió el rango de pH operativo de 3 a 9, aunque solo EDTA mejoró significativamente la degradación de 2,4-D a pH 7 [Correia de Velosa y col., 2013]. En la evaluación del comportamiento de la degradación de acetaminofen con citrato y  $S_2O_8^{2-}$ , Deng y col. (2014) encontraron que cuando se aumentaba la dosis de citrato de sodio podía competir con el fármaco por los radicales  $SO_4^{\cdot-}$ , reduciendo en consecuencia la eficiencia de degradación [Deng y col., 2014]. Este es uno de los principales problemas al usar quelantes orgánicos, de los que debe minimizarse su concentración para que no haya competencia con el contaminante por los radicales oxidantes. Dong y col. (2017) analizaron la degradación de tricloroetileno (TCE) por nZVI y  $S_2O_8^{2-}$  en ausencia y presencia de EDTA (pH inicial 7,3). La presencia de EDTA aumentó la degradación de TCE por nZVI. Sin embargo, en el sistema nZVI/ $S_2O_8^{2-}$ , la presencia de EDTA inhibió la degradación de TCE. Llegaron a la conclusión de que la presencia de EDTA posiblemente podría inhibir la precipitación de iones  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  en la superficie de nZVI y así reducir la pasivación superficial de nZVI. Sin embargo, el EDTA podría contribuir a la rápida corrosión del nZVI y, por lo tanto, dar lugar a una corta vida útil del nZVI. La generación de una gran cantidad de iones  $Fe^{2+}$  en poco tiempo causada por EDTA también podría llevar a la eliminación de radicales sulfato, lo que limitó la capacidad de los radicales sulfato para la oxidación de TCE [Dong y col., 2017].

Zhang y col. (2019) utilizaron ZVI sulfurado (S-ZVI) junto con EDTA para eliminar rojo ácido 73, mostrando los resultados en los cuales el quelante mejoró significativamente la eliminación del colorante, hasta 6,5 veces más rápida que únicamente con ZVI [Zhang y col., 2019].

De acuerdo con lo visto en literatura el uso de agentes quelantes con ZVI se ha limitado en general a procesos a pH por debajo de 5, con concentraciones elevadas tanto de ZVI como del propio agente quelante. Aunque los resultados obtenidos en estos estudios han sido relativamente satisfactorios, el uso de agentes quelantes a pH neutro o próximo a la neutralidad no ha sido estudiado exhaustivamente. Por tanto, este estudio ha sido uno de los temas centrales de esta Tesis Doctoral.

#### *1.4.1.2.5 Impurezas*

Las diferentes partículas de ZVI que se han utilizado varían ampliamente en su composición y contenido de impurezas [Henderson y col., 2007; Velimirovic y col., 2013]. El hierro fundido, generalmente producido por reducción de mineral (Ej. hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) y limonita ( $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ )) por coque a alta temperatura, puede contener cantidades sustanciales de carbono y silicio, y cantidades más pequeñas de metales de transición (por ejemplo, Cu, Cr y Ni), así como otras impurezas como azufre. En cuanto a la presencia de carbono en las partículas de ZVI, al actuar como sitios no reactivos, un alto contenido de carbono presente en el hierro

fundido puede disminuir su eficiencia [Lin y col., 2005; Velimirovic y col., 2013]. Se ha sugerido que, para evitar el efecto negativo del carbono, su presencia no debería exceder el 0,5% [Sun y col., 2016]. Muchos de los problemas ocasionados por las impurezas presentes en el ZVI se pueden evitar con la aplicación de pre-tratamientos en el hierro, tal y como se comentó en la sección 1.4.1.1.5 de esta Tesis Doctoral.

#### 1.4.1.3 Efecto de la matriz de agua

La eficiencia del ZVI en la eliminación de contaminantes está influenciada por la calidad de la matriz del agua, y por tanto sus interacciones con los componentes disueltos. Los solutos típicos presentes en efluentes de agua natural y aguas residuales incluyen una amplia gama de aniones (como cloruro, sulfato, nitrato o carbonato) y cationes, incluidos calcio y magnesio, así como la materia orgánica natural (Natural Organic Matter, NOM), que pueden ser captadores de radicales ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , etc.) [Sun y col., 2016; Cuervo Lumbaque y col., 2019a].

La absorción de luz también puede tener un efecto inhibitorio, debido a las sustancias presentes en la matriz. También puede dar como resultado la formación de complejos de hierro poco activos y la competencia por los sitios catalíticos activos. Se ha encontrado que la presencia de NOM causa una reducción significativa de la eficiencia de los AOPs, debido a sus fuertes propiedades de absorción de luz y su alta reactividad con radicales oxidantes [Bang y col., 2016]. En el caso del ZVI, el catalizador puede desactivarse por envenenamiento de los sitios activos o ensuciamiento de la superficie, así como por modificación de la carga eléctrica superficial debido a los efectos del pH o la fuerza iónica [Adityosulindro y col., 2018; Lado Ribeiro y col., 2019]. Por otro lado, algunos solutos pueden mejorar el rendimiento del ZVI facilitando la descomposición de los recubrimientos de óxido de  $\text{Fe}^{3+}$  pasivantes o permitiendo la formación de nuevas fases reactivas [Sun y col., 2016].

Considerando los aniones que se encuentran comúnmente en el agua, el  $\text{HCO}_3^-$  tiene una mayor influencia que el  $\text{SO}_4^{2-}$  o el  $\text{NO}_3^-$ , siendo el orden de inhibición generalmente:  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NO}_3^-$  [Gao y col., 2018]. Los estudios han demostrado los efectos inhibitorios sobre la degradación de contaminantes de  $\text{HCO}_3^-$  [Dong y col., 2018],  $\text{Cl}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  [Tan y col., 2018],  $\text{SO}_4^{2-}$  [Ziylan y col., 2015; Ma y col., 2018] y algunos cationes como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  [Daneshkhah y col., 2017]. Sin embargo, en ocasiones algunas de estas especies pueden actuar mejorando la eficiencia, por ejemplo, Agrawal y col. (2002) informaron que la influencia de  $\text{HCO}_3^-$  sobre el proceso depende principalmente de su concentración y del tiempo de exposición, indicando que a concentraciones iniciales de 5 mM la tasa de eliminación de tricloroetano mejoraba en tiempos de exposición cortos (4 – 6 h), y que para tiempos de exposición superiores no se evidenciaba ninguna mejora adicional [Agrawal y col., 2002]. Bi y col. (2009) investigaron sistemáticamente los mecanismos de los efectos provocados por los carbonatos en la eficiencia de ZVI. Observaron que la eliminación de 4-cloronitrobenceno por ZVI (pH de trabajo igual a 10, en el que coexisten en similar concentración  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) mejoró debido a la presencia de bicarbonato a baja concentración (<0.8 mM), donde se planteó la hipótesis de que el  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  amorfo se formaba preferentemente a partir del  $\text{FeCO}_3$  formado en la superficie, permitiendo que el  $\text{CO}_3^{2-}$  libre promoviera la corrosión del hierro. Sin embargo, cuando la concentración de carbonato era superior a 0.8 mM (hasta valores de 8 mM) se

formaba preferentemente  $\text{FeCO}_3$ , que podía pasivar la superficie del hierro [Bi y col., 2009]. A bajas concentraciones, los iones cloruro pueden tener un efecto positivo porque pueden reaccionar con  $\text{HO}^\bullet$  para generar radicales dicloruro ( $\text{Cl}_2^\bullet$ ) y cloro ( $\text{Cl}^\bullet$ ) que luego pueden participar en la degradación de los contaminantes [Martínez-Costa y col., 2018]. Por el contrario, se ha descubierto que el fosfato inhibe la formación de ROS y por tanto la degradación de compuestos orgánicos [Ling y col., 2018].

Lu y col. (2018) informaron que la presencia de ácidos húmicos disminuyó la degradación del ácido *p*-aminobenzoico mediante  $\text{ZVI}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . La competencia entre el contaminante y el ácido húmico por las especies de radicales y el ácido húmico que forma una capa hidrofóbica sobre la superficie de ZVI, reduce la velocidad de reacción. Los iones de hierro y los ácidos húmicos reaccionan para formar partículas coloidales que forman una capa de pasivación [Lu y col., 2018]. Guo y col. (2020) estudiaron la eliminación de sulfadiazina (SDZ) mediante  $\text{ZVI}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . En la evaluación de diferentes concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  (1 - 50 mM), se obtuvo que la eficiencia de eliminación de SDZ mejoró con la adición de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Los  $\text{SO}_4^{2-}$  podría eliminar la capa de pasivación de la superficie del hierro, lo que aumentaría su actividad. Sin embargo, una alta cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  podría conducir a la formación de  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethita) en la superficie de ZVI [Guo y col., 2020].





# **OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL**

---



## 2 OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL

### 2.1 Objetivos Generales

El trabajo de investigación que se recoge en esta Memoria de Tesis Doctoral ha sido desarrollado en el marco de dos proyectos de investigación del Plan Nacional de Ciencia titulados: “Tecnologías eficientes para la eliminación de contaminantes de preocupación emergente, contenidos en Directiva 2013/39/CE o riesgo significativo según Directiva 2008/105/CE (TRICERATOPS)” (referencia CTQ2015-69832-C4-1-R) y “Tecnologías solares avanzadas que abordan diferentes tratamientos de aguas residuales y producción de hidrogeno, incluidos enfoques tecno-económicos (CALYPSOL)” (referencia RTI2018-097997-B-C32).

Un objetivo general de esta Tesis Doctoral ha consistido en evaluar la eficiencia de la tecnología ZVI solar en combinación con agentes oxidantes, aplicada como tratamiento terciario para la eliminación de MC a un pH próximo a la neutralidad, comparándolo con el proceso foto-Fenton a pH circumneutro. Otro objetivo también de importancia ha sido la evaluación de otros AOPs novedosos como procesos de electro-oxidación o basados en O<sub>3</sub>, también realizando una comparativa con el proceso foto-Fenton a pH circumneutro. Y un objetivo fundamental ha sido operar todos estos procesos a pH cercano a la neutralidad, ya que en todos los casos se ha tenido como aplicación fundamental su uso en el tratamiento terciario de efluentes de depuradoras municipales. Estos efluentes no deben sufrir ninguna modificación en su pH para su tratamiento, que impediría un reúso eficiente y sostenible.

### 2.2 Objetivos Específicos

Los objetivos generales presentan los siguientes objetivos específicos, que permitirán llevar a cabo el desarrollo de estos:

1. *Evaluar la adsorción de los MC en la superficie de varias fuentes de hierro de valencia cero (ZVI).*
2. *Determinar el efecto de la corrosión sobre la superficie de los ZVI utilizados, así como el efecto de la concentración inicial de ZVI, agente oxidante y el pH en el rendimiento del proceso.*
3. *Evaluar la eficiencia del proceso basado en ZVI utilizando diferentes agentes oxidantes, y las mejoras posibles que se puedan producir bajo irradiación solar utilizando diferentes concentraciones iniciales de MC.*
4. *Evaluar el efecto de la concentración inicial de diferentes oxidantes (se han elegido peróxido de hidrógeno y persulfato).*
5. *Evaluar si la adición de un agente complejante del hierro puede mejorar el rendimiento de las fuentes de ZVI a pH circumneutro.*
6. *Estudiar el efecto de la presencia de diferentes iones inorgánicos sobre la cinética del proceso, junto al efecto del uso de agua de diferentes calidades y procedencia.*

7. *Estudiar un nuevo ZVI sintetizado a partir de alpechín (residuo de la producción de aceite de oliva), evaluando su comportamiento tanto a escala de laboratorio como en planta piloto en dos tipos de foto-reactores diferentes.*
8. *Comparar la eficiencia de todo lo anterior con el proceso foto-Fenton solar.*
9. *Aplicar diversos procesos basados en ozonización para la eliminación de MC, comparándolos con el proceso foto-Fenton solar a pH circumneutro.*
10. *Evaluar el proceso electro-Fenton y foto-electro-Fenton, comparándolos también con foto-Fenton solar a pH circumneutro.*

### **2.3 Plan Experimental**

El Plan Experimental desarrollado para llevar a cabo la consecución de los objetivos específicos de esta Tesis Doctoral se presenta a continuación.

1. *Evaluar la adsorción de los MC en la superficie de varias fuentes de hierro de valencia cero (ZVI).*

Se han seleccionado los MC que se utilizarán a lo largo del desarrollo del plan experimental: atrazina, carbendacima, clorfenvinfos, diclofenaco, imidacloprid, pentaclorofenol, terbutrina y tiametoxam, todos formando parte de mezclas de varios de ellos. Se ha establecido el método de cuantificación y análisis mediante UPLC/DAD, determinando, también, los límites de detección y cuantificación. Se ha evaluado la fotólisis, hidrólisis y estabilidad de los MC seleccionados junto a pruebas de adsorción de los MC sobre la superficie de las fuentes comerciales de ZVI seleccionadas para el desarrollo del trabajo.

2. *Determinar el efecto de la corrosión sobre la superficie de los ZVI utilizados, así como el efecto de la concentración inicial de ZVI, agente oxidante y el pH en el rendimiento del proceso.*

El efecto de estas variables sobre el tiempo de tratamiento y los consumos de agentes oxidantes están relacionados con la eficiencia del proceso y los costos operativos. Por lo tanto, para el cumplimiento de este objetivo se ha incluido el estudio de la corrosión de las fuentes de ZVI seleccionadas. Este proceso se llevará a cabo tanto a pH ácido como a pH circumneutro y evaluando cuatro mecanismos de corrosión: aire/ZVI, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZVI, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZVI y solar/ZVI. A partir de estos resultados se pueden seleccionar las concentraciones a ensayar de ZVI y oxidantes para cada una de las fuentes de ZVI utilizadas a lo largo de esta Tesis Doctoral. Este estudio también permite establecer el rendimiento del ZVI en condiciones cercanas a la neutralidad y finalmente elegir las concentraciones de agentes oxidantes que se utilizarán posteriormente.

3. *Evaluar la eficiencia del proceso basado en ZVI utilizando diferentes agentes oxidantes, y las mejoras posibles que se puedan producir bajo irradiación solar utilizando diferentes concentraciones iniciales de MC.*

Las concentraciones iniciales de MC (en este caso atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) seleccionadas han sido 1 mg/L, 100 µg/L y 20 µg/L. Las concentraciones más

elevadas se han utilizado para ajustar los diferentes parámetros y finalmente con la mezcla de MC a 20 µg/L de cada uno poder evaluar los procesos bajo condiciones lo más cercanas posible a la realidad. Esta concentración tan baja ha exigido además utilizar extracción en fase sólida, previa a la medida mediante UPLC/DAD.

4. *Evaluar el efecto de la concentración inicial de diferentes oxidantes (se han elegido peróxido de hidrógeno y persulfato).*

Para poder llevar a cabo el desarrollo de este objetivo se han estudiado diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Se han evaluado los procesos tanto bajo condiciones de oscuridad (ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) como bajo radiación solar natural (solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Los resultados permiten conocer las mejores concentraciones de agente oxidante para el proceso, así como determinar la fuente de ZVI más adecuada al objetivo de degradación marcado. Las condiciones de operación más adecuadas se han evaluado con la mezcla de MC en baja concentración, consiguiendo validar los resultados obtenidos previamente.

5. *Evaluar si la adición de un agente complejante del hierro puede mejorar el rendimiento de las fuentes de ZVI a pH circumneutro.*

Tras determinar las condiciones más adecuadas de trabajo se ha estudiado el efecto que produce la adición de un agente complejante bien conocido (ácido etilendiaminodisuccínico, EDDS), trabajando a valores de pH próximos a la neutralidad. Al utilizar ZVI como fuente de hierro se produce la combinación de un proceso heterogéneo que tiene lugar en la superficie del material y un proceso homogéneo que tiene lugar con la lixiviación del hierro a la solución. El uso de EDDS ayuda a mantener en disolución ese hierro lixiviado y así poder aumentar la eficiencia del proceso. Se han estudiado diferentes concentraciones de EDDS aplicadas en el proceso solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y al proceso solar/ZVI.

6. *Estudiar el efecto de la presencia de diferentes iones inorgánicos sobre la cinética del proceso, junto al efecto del uso de agua de diferentes calidades y procedencia.*

Los iones inorgánicos presentes en el agua natural, como sulfatos, carbonatos/bicarbonatos, cloruros, entre otros, así como la materia orgánica, pueden dar lugar a diferentes efectos en la eficacia en el proceso. Se han estudiado carbonatos/bicarbonatos y sulfatos en el proceso solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  y carbonatos/bicarbonatos en el proceso solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , trabajando con la mezcla de MC a 100 µg/L de cada uno y en agua natural. A continuación, se ha trabajado a 20 µg/L de cada MC utilizando extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) para la pre-concentración de las muestras antes de su análisis en UPLC/DAD, con diferentes matrices de agua para conocer la eficiencia del proceso.

7. *Estudiar un nuevo ZVI sintetizado a partir de alpechín (residuo de la producción de aceite de oliva), evaluando su comportamiento tanto a escala de laboratorio como en planta piloto en dos tipos de foto-reactores diferentes.*

Se ha hecho un análisis completo a escala de laboratorio del nuevo material y de las condiciones de operación, siguiendo los mismos pasos descritos en los objetivos previos (Objetivos específicos del 1 al 6), consiguiendo conocer la concentración de agente oxidante y de ZVI más adecuada. Dichos resultados han permitido escalar el estudio a planta piloto, en dos tipos de

foto-reactores: Colector Parabólico Compuesto (CPC) y reactor Raceway Pond Reactor (RPR). Se han evaluado diferentes concentraciones de ZVI y diferentes alturas de líquido (únicamente en RPR).

8. *Comparar la eficiencia de todo lo anterior con el proceso foto-Fenton solar.*

Siempre que se ha considerado necesario, y para conocer hasta qué punto los nuevos desarrollos pudieran producir mejores resultados que el proceso ya conocido de foto-Fenton solar, se han realizado experimentos que permitían esta comparación.

9. *Aplicar diversos procesos basados en ozonización para la eliminación de MC, comparándolos con el proceso foto-Fenton solar a pH circumneutro.*

Se han evaluado tres matrices de agua (agua desmineralizada, agua natural y agua simulada de salida de EDAR), realizando pruebas en la oscuridad con  $O_3$  y  $O_3/H_2O_2$ . Diferentes MC han sido objetivo de estudio (clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina) y el consumo de ozono para cada uno de los casos. Se ha combinado el ozonizador con un foto-reactor solar CPC, para poder trabajar con radiación solar natural, utilizando como matriz de agua el agua simulada de salida de EDAR.

10. *Evaluar el proceso electro-Fenton y foto-electro-Fenton, comparándolos también con foto-Fenton solar a pH circumneutro.*

Se ha evaluado el proceso foto-Fenton solar a escala planta piloto y trabajando a pH circumneutro mediante el uso del complejo  $Fe^{3+}$ -EDDS (proporción molar 1:2  $Fe^{3+}$ :EDDS). Estudiando, a continuación, la estabilidad del complejo  $Fe^{3+}$ -EDDS en oscuridad mediante electro-oxidación y aplicando, además, el proceso foto-electro-Fenton solar. Por otro lado, se han llevado a cabo ensayos de electro-Fenton para evaluar la degradación de MC sin combinarlo con energía solar, probando el efecto en el proceso de diferentes concentraciones de  $Fe^{3+}$  y diferentes valores de densidad de corriente. En todos los casos, los MC objetivos han sido clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina.

# **MATERIALES Y MÉTODOS**

---





### 3 MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Materiales

##### 3.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se encuentran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** – Lista de sustancias utilizadas para la realización de los experimentos, detallando su uso y proveedor.

Reactivo	Uso	Proveedor
Acetato amónico	Reactivo para la medición del hierro	Riedel-de-Haën
Acetonitrilo	Fase móvil para HPLC, preparación de muestras	Sigma-Aldrich
Ácido acético	Reactivo para la medición del hierro	J. T. Baker
Ácido arábigo	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Sigma-Aldrich
Ácido clorhídrico	Limpieza de electro-celdas	Panreac
Ácido etilendiamino-N, N'-disuccínico 35% (p/v) en agua	Agente complejante de hierro	Sigma-Aldrich
Ácido fórmico	Reactivo para la preparación de la fase móvil en HPLC	Merck
Ácido fosfórico	Medida espectrofotométrica de ozono en disolución	Merck
Ácido húmico	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	Ajuste de pH y eliminación de carbonatos	J. T. Baker
Ácido oxálico di-hidratado	Limpieza de reactores	Guinama
Ácido tánico	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Panreac
Atrazina	Contaminante objetivo	Sigma-Aldrich
Bicarbonato de sodio	Reactivo presente en la receta de agua simulada. Reactivo para la medición del persulfato. Sustancia para incrementar el valor del CIT del agua natural	Panreac
Carbonato de sodio	Sustancia para incrementar el valor del CIT del agua natural	Sigma-Aldrich
Carbendacima	Contaminante objetivo	Sigma-Aldrich
Clorfenvinfos	Contaminante objetivo	Sigma-Aldrich
Cloruro de potasio	Reactivo presente en la receta de agua simulada	J. T. Baker
Diclofenaco	Contaminante objetivo	Sigma-Aldrich
Extracto de carne	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Grupo Servyeco

<b>Reactivo</b>	<b>Uso</b>	<b>Proveedor</b>
1,10 Fenantrolina cloruro monohidratado	Reactivo para la medición del hierro	Merck
Formiato de sodio	Fase móvil HPLC para medida del complejo Fe <sup>3+</sup> -EDDS	Riedel-de-Haën
Fosfato monosódico	Medida espectrofotométrica de ozono en disolución	Sigma-Aldrich
Fosfato de potasio	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Riedel-de-Haën
Goma arábiga	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Panreac
Hidróxido de Sodio	Ajuste de pH	J. T. Baker
Imidacloprid	Contaminante objetivo	Bayer Hispania S.A.
Índigotrisulfonato de potasio	Medida espectrofotométrica de ozono en disolución	Sigma-Aldrich
Laurilsulfato de sodio	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Sigma-Aldrich
Lignosulfonato sódico	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Sigma-Aldrich
Metanol	Preparación de patrones, fase móvil HPLC y extracción en fase sólida	J. T. Baker
Nitrógeno técnico industrial	Evaporación de muestras, eliminación de ozono y secado de cartuchos de SPE	Carburos metálicos
Pentaclorofenol	Contaminante objetivo	Sigma-Aldrich
Peptona	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Panreac
Peróxido de Hidrógeno (30% p/v)	Agente oxidante en Fenton y foto-Fenton	Sigma-Aldrich
Persulfato de sodio	Agente oxidante	Sigma-Aldrich
Sulfato de amonio	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Panreac
Sulfato de calcio di-hidratado	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Panreac
Solución de titanio (IV) oxisulfato	Reactivo para la medida de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Riedel-de-Haën
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	Catalizador. Reactivo de Fenton y foto-Fenton	Panreac
Sulfato de hierro (III) monohidratado (75%)	Catalizador. Reactivo de Fenton y foto-Fenton	Panreac
Sulfato de magnesio	Reactivo presente en la receta de agua simulada	Panreac
Sulfato sódico	Electrolito EF y fuente de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en el agua natural	Sigma-Aldrich
Terbutrina	Contaminante objetivo	Sigma-Aldrich
Tetrabutilamino hidrógeno sulfato	Fase móvil HPLC medida del complejo Fe <sup>3+</sup> -EDDS	Sigma-Aldrich
Tiametoxam	Contaminante objetivo	Sigma-Aldrich
Yoduro Potásico	Reactivo para la medición del persulfato	Sigma Aldrich

### 3.1.2 Matrices de agua

En la experimentación de esta Tesis Doctoral se han empleado diferentes matrices de agua. Desde agua desmineralizada y natural hasta aguas residuales municipales reales y/o simuladas.

**Agua ultrapura:** Se obtuvo agua de calidad ultrapura (Milli-Q) a partir de agua desmineralizada tratada por un sistema de agua ultrapura Milli-Q<sup>®</sup> de Merck Millipore (Figura 3.1). El agua obtenida presentó una conductividad de 0,054  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y un COD máximo de 0,3 mg/L.



*Figura 3.1 - Sistema de agua ultrapura Milli-Q<sup>®</sup> de Merck Millipore*

**Agua Desmineralizada:** La Plataforma Solar de Almería (PSA) cuenta con una planta de tratamiento de agua que suministra agua desmineralizada a todas las instalaciones. El proceso consta de varios pasos, en los cuales el agua se filtra con Silex<sup>®</sup>, luego se clora y se filtra nuevamente (5  $\mu\text{m}$ ). Posteriormente, se lleva a cabo un proceso de ósmosis inversa (membranas de poliamida) y finalmente una etapa de electro-desionización que favorece la eliminación de iones no retenidos por ósmosis inversa.

Las características principales del agua desmineralizada son: conductividad  $<10 \mu\text{S}/\text{cm}$ , cloruro  $<0,8 \text{ mg/L}$ , nitrato  $<0,5 \text{ mg/L}$  y COD  $<0,5 \text{ mg/L}$ .

**Agua Natural:** El agua de la PSA proviene de un pozo en Los Llanos de Tabernas, Almería. Esta agua se caracteriza por tener una muy alta dureza y carga iónica, por lo que para la realización de los experimentos se mezcla al 50% con agua desmineralizada con el objetivo de asemejarse a aguas de origen natural más habituales. Los parámetros característicos se presentan en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** – Caracterización del “Agua Natural”.

<b>Parámetros principales</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Conductividad	mS/cm	1,3 – 1,4
pH	-	7,4 – 8,1
COD	mg C/L	0,2 – 1,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	356 – 560
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	12 – 50
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	22 – 35
K <sup>+</sup>	mg/L	3 – 6
Na <sup>+</sup>	mg/L	173 – 247
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	63 – 128
Cl <sup>-</sup>	mg/L	129 – 189
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	5 – 9

Durante el desarrollo de parte de esta Tesis Doctoral se estudió el efecto de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sobre el proceso, para ello la concentración se modificó de acuerdo con el plan experimental abordado, tal cual se comentará en las secciones correspondientes de Resultados y Discusión.

**Agua Simulada de Salida del Tratamiento Secundario de una EDAR:** La preparación del agua simulada de salida del tratamiento secundario de una EDAR se basó en la siguiente receta [APHA Standard Methods, 1998] donde se adicionan compuestos inorgánicos y orgánicos para obtener las características típicas de un efluente de EDAR. Los compuestos inorgánicos fueron los siguientes: 96 mg/L de NaHCO<sub>3</sub>, 60 mg/L de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 60 mg/L de MgSO<sub>4</sub>, 4 mg/L de KCl, 26,6 mg/L de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 7,0 mg/L de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Mientras, los compuestos orgánicos fueron: 1,8 mg/L de extracto de carne, 2,7 mg/L de peptona, 4,2 mg/L ácido húmico, 4,2 mg/L de ácido tánico, 2,4 mg/L de lignosulfato sódico, 0,9 mg/L de laurilsulfato de sodio, 4,7 mg/L de goma arábica, 5,0 mg/L de ácido arábico, aportando 10 mg/L de COD [Zhang y col., 2007].

Esta agua simulada se preparó siempre el día previo a los experimentos y se dejó mezclar durante la noche para asegurar la solubilidad completa de todas las especies.

**Efluente de EDAR:** El efluente secundario de EDAR se recogió de la depuradora de aguas residuales de El Bobar en Almería, España. Esta planta tiene una capacidad de tratamiento de 315.000 habitantes equivalente y recoge las aguas residuales de la ciudad y pueblos cercanos. El efluente recogido, una vez llevado a las instalaciones de la PSA, se pasó a través de un filtro de arena (75 µm), seguido de una microfiltración con cartuchos de 25 µm y 5 µm, en ese orden respectivamente, para eliminar más del 95% de los sólidos en suspensión. El efluente final se almacenó a 4 °C hasta su utilización para los experimentos. La Tabla 3.3 presenta los parámetros característicos de este efluente secundario de EDAR.

Tabla 3.3 – Caracterización del efluente secundario de EDAR

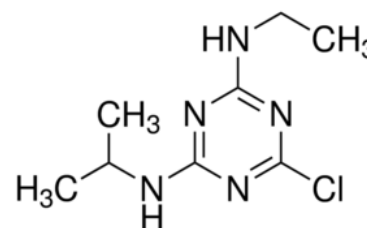
Parámetros Principales	Unidades	Valores
Conductividad	mS/cm	2,4 – 3,2
pH	-	7,4 – 7,7
COD	mg C/L	15,3 – 19,7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	500 – 585
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	86 – 103
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	39 – 63
K <sup>+</sup>	mg/L	26 – 38
Na <sup>+</sup>	mg/L	261 – 297
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	123 – 152
Cl <sup>-</sup>	mg/L	418 – 580
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	3 – 5

### 3.1.3 Microcontaminantes orgánicos

La selección de los microcontaminantes (MC) objetivo que se han estudiado en este trabajo se ha llevado a cabo sobre la base de la Directiva 2013/39/UE que aborda las sustancias prioritarias para la política del agua. Los MC se han seleccionado de acuerdo con su abundancia en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, su solubilidad en agua, su estabilidad frente a la hidrólisis y fotólisis y la facilidad de su análisis. A continuación, se presentan tanto la descripción como las principales características de los MC utilizados a lo largo del desarrollo de esta Tesis Doctoral (*Fuente: Pesticides Properties DataBase (PPDB)* [Pesticides Properties DataBase (PPDB), 2007]).

- **ATRAZINA:** herbicida triacínico. Es una sustancia prioritaria en el agua desde 2008 (2008/105/CE). Se utiliza para el control de malezas y gramíneas latifoliosas y tiene una acción selectiva y sistemática (inhibe la fotosíntesis, fotosistema II) con actividad residual y foliar.

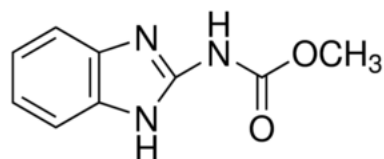
ATRAZINA	
Nombre sistemático (IUPAC)	6-cloro-4-N-etil-2-N-propan-2-il-1,3,5-triazina-2,4-diamina
N° CAS	1912-24-9
Fórmula	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>
Peso molecular, g/mol	215,68
Solubilidad (20°C), mg/L	35
Tipo	Herbicida
Efectos en humanos	Irritante para la piel, los ojos y el sistema respiratorio



- **CARBENDACIMA:** fungicida de uso agrícola. Actúa inhibiendo el desarrollo de los tubos germinativos de los hongos. Esta sustancia se encuentra bajo el Reglamento de Ejecución de la UE 2015/408.

**CARBENDACIMA**

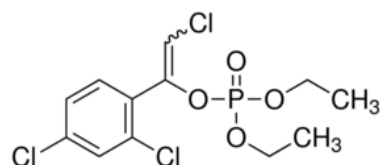
<b>Nombre sistemático (IUPAC)</b>	Metil N-(1H-benzimidazol-2-il) carbamato
<b>N° CAS</b>	10605-21-7
<b>Fórmula</b>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
<b>Peso molecular, g/mol</b>	191,21
<b>Solubilidad (20°C), mg/L</b>	29 (pH 4)
<b>Tipo</b>	Fungicida, Metabolito
<b>Efectos en humanos</b>	Tóxico para la reproducción/desarrollo



- **CLORFENVINFOS:** insecticida organofosforado que se utiliza para el control de plagas domésticas como moscas, pulgas y ratones. Se ha considerado una sustancia prioritaria en el agua desde 2008 (2008/105/CE). Este compuesto se ha utilizado como pesticida comercial organofosforado. Esta clase de pesticidas deben su toxicidad a la capacidad de interferir en la transmisión de impulsos nerviosos, provocando la parálisis y consecuentemente la muerte.

**CLORFENVINFOS**

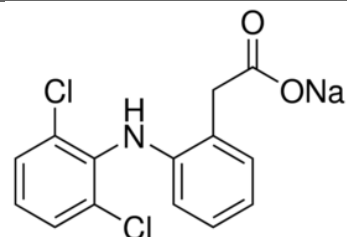
<b>Nombre sistemático (IUPAC)</b>	(EZ)-2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinil dietil fosfato
<b>N° CAS</b>	470-90-6
<b>Fórmula</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
<b>Peso molecular, g/mol</b>	359,6
<b>Solubilidad (20°C), mg/L</b>	145
<b>Tipo</b>	Insecticida
<b>Efectos en humanos</b>	Alterador endocrino Neurotóxico Inhibidor de la colinesterasa



- **DICLOFENACO:** es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo de uso común que se utiliza para tratar el dolor leve a moderado, o los signos y síntomas de la osteoartritis. Esta sustancia se encuentra listada dentro de la Normativa 2013/39/UE.

**DICLOFENACO**

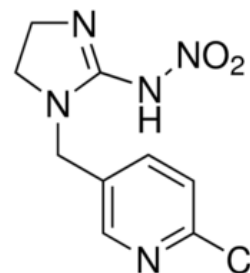
<b>Nombre sistemático (IUPAC)</b>	2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]ácido acético
<b>N° CAS</b>	15307-79-6
<b>Fórmula</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Peso molecular, g/mol</b>	296,15
<b>Solubilidad (20°C), mg/L</b>	2,73
<b>Tipo</b>	Antiinflamatorio



- **IMIDACLOPRID:** es un insecticida neonicotinoide aprobado para su uso en la UE con ciertas restricciones para cultivos con flor. Es una sustancia prioritaria en el agua desde 2015 (2015/495/UE). Se encuentra incluido como insecticida tóxico en la Directiva de la UE 2018/840. Se comercializa para el control de plagas, tratamiento de semillas, insecticida en aerosol, control de termitas, de pulgas.

**IMIDACLOPRID**

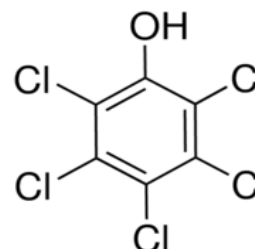
<b>Nombre sistemático (IUPAC)</b>	(NE)-N-[1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]imidazolidin-2-iliden]nitramida
<b>N° CAS</b>	138261-41-3
<b>Fórmula</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
<b>Peso molecular, g/mol</b>	255,66
<b>Solubilidad (20°C), mg/L</b>	610
<b>Tipo</b>	Insecticida neonicotinoide



- **PENTACLOROFENOL:** Se ha utilizado como plaguicida y para preservar la madera. La UE ha limitado su uso y ha sido considerado como una sustancia prioritaria desde 2008 (2008/105/CE).

**PENTACLOROFENOL**

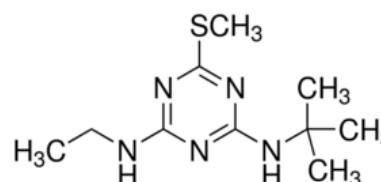
<b>Nombre sistemático (IUPAC)</b>	2,3,4,5,6 - pentaclorofenol
<b>N° CAS</b>	87-86-5
<b>Fórmula</b>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> OH/C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O
<b>Peso molecular, g/mol</b>	266,34
<b>Solubilidad (20°C), mg/L</b>	10
<b>Tipo</b>	Plaguicida y herbicida de acción múltiple Carcinógeno Alterador endocrino
<b>Efectos en humanos</b>	Irritante de piel, ojos y vías respiratorias Afecta la reproducción y desarrollo Neurotóxico, Bioacumula



- **TERBUTRINA:** es un herbicida triacínico. Sustancia prioritaria en el agua desde 2013 (2013/39/UE). Se utiliza para el control de malezas y gramíneas latifoliadas y tiene una acción selectiva y sistemática (inhibe la fotosíntesis, fotosistema II), se adsorbe a través de raíces y follaje y se transloca como actividad residual y foliar.

**TERBUTRINA**

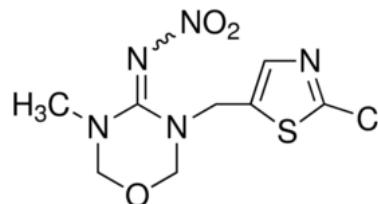
<b>Nombre sistemático (IUPAC)</b>	N2-tert-butil-N4-etil-6-(metilsulfanil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina
<b>N° CAS</b>	886-50-0
<b>Fórmula</b>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S
<b>Peso molecular, g/mol</b>	241,36
<b>Solubilidad (20°C), mg/L</b>	25
<b>Tipo</b>	Herbicida Disruptor endocrino
<b>Efectos en humanos</b>	Irritante para los ojos Posible cancerígeno humano (USEPA*)



\*USEPA: U.S. Environmental Protection Agency

- **TIAMETOXAM:** es un pesticida neonicotinoide utilizado para controlar una amplia gama de plagas comunes. Sustancia prioritaria en el agua desde 2015 (2015/495/UE). Se encuentra incluido como pesticida tóxico en la Directiva de UE 2018/840. Su modo de acción es sistémico con acción por contacto y estómago.

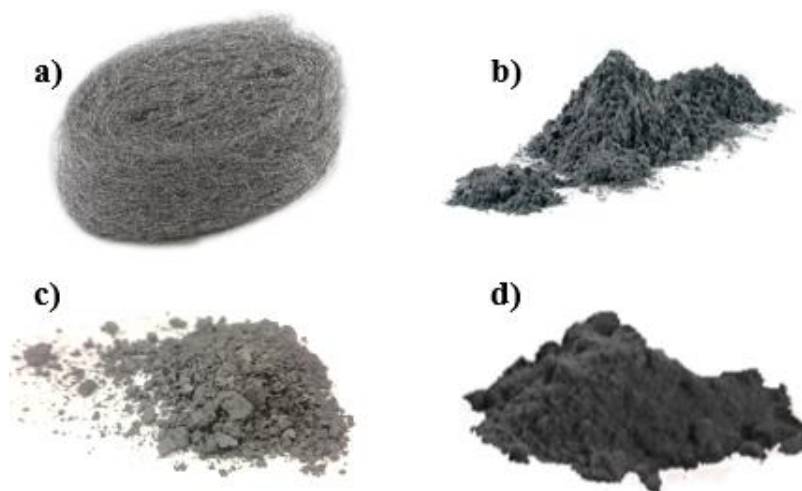
<b>TIAMETOXAM</b>	
<b>Nombre sistemático (IUPAC)</b>	(NE)-N-[3-[(2-cloro-1,3-tiazol-5-il) metil]-5-metil-1,3,5-oxadiazinan-4-iliden]nitramida
<b>N° CAS</b>	153719-23-4
<b>Fórmula</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
<b>Peso molecular, g/mol</b>	291,72
<b>Solubilidad (20°C), mg/L</b>	4100
<b>Tipo</b>	Insecticida neonicotinoide



### 3.1.4 Fuentes comerciales de Hierro de Valencia Cero

A lo largo del desarrollo de esta Tesis Doctoral se utilizaron diferentes fuentes comerciales de ZVI (Figura 3.2):

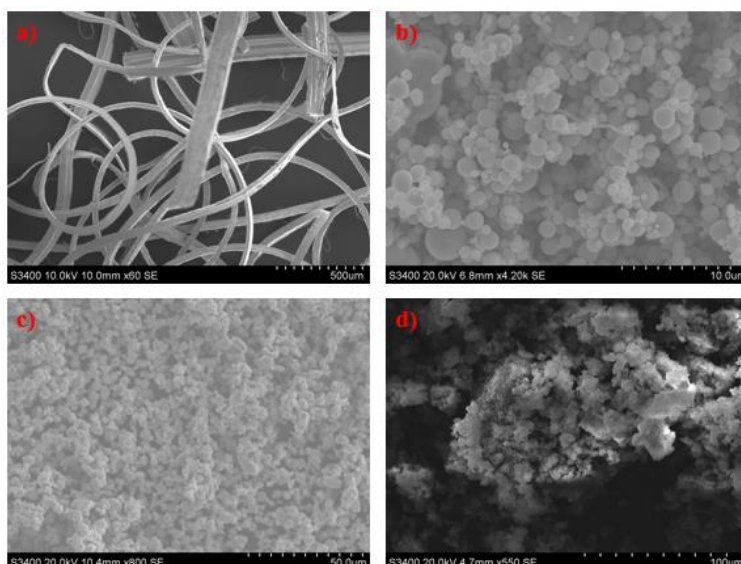
- Lana de acero (denominada como ZVI-SW) suministrada por Indalim (España).
- Microesferas de ZVI con un tamaño de partícula de 1  $\mu\text{m}$ , proporcionadas por BASF Chemical (denominada como ZVI-MS).
- Microesferas de polvo de ZVI proporcionadas por Sigma-Aldrich (denominada como ZVI-S).
- Nanopartículas de ZVI encapsuladas en carbono con un tamaño de partícula de 150 nm  $\pm$  50 nm y una superficie de 190 m<sup>2</sup>/g, creadas a partir de un residuo de la producción de aceite de oliva (alpechín) (ZVI-OMW) y proporcionadas por la empresa SMALLOPS (España).



**Figura 3.2** - Fuentes comerciales de ZVI: a) ZVI-SW, b) ZVI-MS, c) ZVI-S y d) ZVI-OMW



La composición de estas fuentes de ZVI, indicadas por los fabricantes se presenta en la Tabla 3.4. El análisis morfológico de cada fuente de ZVI (Figura 3.3) se llevó a cabo utilizando microscopía electrónica de barrido, cuyo fundamento teórico se indica en el apartado 3.2.6 de este documento (Apartado 3.2.6 de Materiales y Métodos).



**Figura 3.3** - Análisis morfológico de las fuentes de ZVI: a) ZVI-SW, b) ZVI-MS, c) ZVI-S y d) ZVI-OMW.

**Tabla 3.4** – Composición principal de las fuentes comerciales de ZVI

ZVI-SW	ZVI-MS	ZVI-S	ZVI-OMW
74,6 % Fe 23,5 % Ni	97,8% Fe 0,6 – 0,9 % C 0,6 – 0,9 % N 0,3 – 0,5 O	> 99% Fe	44,5% Fe

## 3.2 Técnicas analíticas

### 3.2.1 Parámetros físico-químicos

**Medida de pH:** El pH se midió mediante un método potenciométrico a través de un electrodo de pH. Este electrodo suele combinar el electrodo de referencia y el de medición en el mismo cuerpo de vidrio. El electrodo de medida está compuesto por un bulbo de vidrio selectivo para iones de hidronio lleno de un electrolito, generalmente una solución de KCl (3 mM), en contacto con un electrodo de referencia interno. El electrodo de referencia es un hilo metálico de plata o cloruro de plata con una junta protectora, generalmente de vidrio o cerámica, que evita la mezcla con el electrolito de relleno a la vez que permite cerrar el circuito.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral el equipo utilizado para las medidas de pH fue un pH-metro portátil LAQUAact PH110 (HORIBA) (Figura 3.4), calibrado periódicamente con

soluciones estándar de pH 4,01, 7 y 10,01 de HORIBA. Además, en ocasiones se realizaron medidas de pH con un pH-metro modelo GLP 22 de Crison con un electrodo 50 10 T (Hach) integrado.



*Figura 3.4 - pH-metro portátil LAQUAact PH110 utilizado para determinar el pH.*

**Medida de Conductividad:** La conductividad eléctrica es la capacidad de una sustancia de dejar pasar la corriente eléctrica a través de ella, medida habitualmente en S/m. En medio acuoso está relacionada con la presencia de sales cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar los electrones lo cual es crucial ya que determina la resistencia de la solución.

Para la medición de la conductividad eléctrica de una solución se utiliza un conductímetro. Su funcionamiento consiste en la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos sumergidos en la solución objetivo, determinando la resistencia eléctrica. En esta Tesis Doctoral se utilizó un medidor de conductividad GLP 31 de CRISON (Figura 3.5).



*Figura 3.5 - Medidor de conductividad disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares del Agua en la PSA.*

**Medida de Oxígeno Disuelto:** Un oxímetro (medidor de oxígeno) nos permite obtener la cantidad de oxígeno disuelto (OD) presente en líquidos. Normalmente se utilizan dos escalas de medición, concentración (mg/L) o porcentaje de saturación (%), que se define como el porcentaje de oxígeno disuelto en 1 L de agua, respecto a la cantidad máxima de oxígeno disuelto que puede contener 1 L de agua en contacto con el aire.

En esta Tesis Doctoral para las medidas de oxígeno disuelto en el agua se utilizó una sonda de oxígeno disuelto portátil OXI 45+ de CRISON (Figura 3.6). La cual, además de obtener medidas de OD (mg/L o %), nos permite obtener la temperatura de la muestra. En este dispositivo la presión atmosférica y el contenido de sal se corrigen automáticamente. Las medidas de OD se realizaron de forma directa hasta conseguir la estabilización de estas.



*Figura 3.6 - Oxímetro portátil OXI 45+ de CRISON para la medición de OD.*

**Medida de Turbidez:** La turbidez se define como la propiedad óptica de una suspensión que provoca la dispersión de la luz evitando su transmisión a través de la solución. Una mayor cantidad de sólidos en suspensión en el líquido implica un mayor grado de turbidez, índice que en agua potable y aguas residuales o tratadas implica una menor calidad.

Las mediciones se realizaron mediante nefelometría siguiendo el método 180.1 de USEPA. Se aplica un haz de luz a la solución y la luz dispersa se mide con un detector en un ángulo de 90° desde el haz incidente. La densidad de partículas se calcula en función de la luz dispersada en el detector y los resultados se expresan en unidades nefelométricas de turbidez (Nephelometric Turbidity Units, NTU).

Para las mediciones se utilizó un turbidímetro 2100AN de Hach (Figura 3.7), que permite una cuantificación de 0,1 a 4000 NTU. La calibración del equipo se realizó siguiendo el procedimiento del fabricante, utilizando un Hach 2100AN (estándares de formacina estabilizada IS Stablcal®: 0,1, 20, 200, 1000 y 4000 NTU). Se dispone de una lámpara LED como fuente emisora de luz de 525 nm y dos sensores dispuestos con ángulos de 90° y 180° para la luz dispersa y transmitida, respectivamente. La medida de la turbidez se realiza mediante un cálculo algorítmico teniendo en cuenta las dos señales que llegan al detector. La turbidez de las muestras de agua se midió en una cubeta de vidrio cilíndrica compatible con el turbidímetro,

cuyo contenido de agua se homogeneizó justo antes de colocar la muestra y se registró el valor de turbidez inmediatamente, para evitar los efectos de la precipitación de partículas.



*Figura 3.7 - Equipo de medición de turbidez (turbidímetro 2100N de Hach) disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA.*

### 3.2.2 Medidas espectrofotométricas

#### 3.2.2.1 Medida del hierro en disolución

La medición del hierro se realizó siguiendo la norma ISO 6332 por el método espectrofotométrico utilizando 1,10-fenantrolina. Este procedimiento se basa en la reacción entre el  $Fe^{2+}$  disuelto y tres moléculas de 1,10-fenantrolina (R. 3.1) formando un complejo rojo cuya absorbancia se mide a 510 nm. Para conseguir una correcta formación del complejo, se necesita pH ácido. Se utiliza una solución tampón de ácido acético y acetato de amonio, por lo que el valor de pH varía entre 3 y 3,5, lo que favorece todas las reacciones de  $Fe^{2+}$ .



Este tipo de análisis se realiza agregando a 4 mL de muestra (filtrada con un filtro de nylon de 0,45  $\mu m$  de ASIMIO), 1 mL de 1,10-fenantrolina (1 g/L), y 1 mL de solución tampón (250 g/L de acetato de amonio y 700 mL/L de ácido acético). Las muestras se miden a 510 nm en una cubeta de cuarzo de 1 cm con un espectrofotómetro Evolution 220 UV-Visible de Thermo Scientific (Figura 3.8).

En las muestras de agua, el hierro total está comúnmente presente como una mezcla de hierro ferroso y férrico. Por lo tanto, para medir el hierro total en la muestra se agrega un agente reductor (ácido ascórbico), para reducir el hierro férrico a hierro ferroso y evitar cualquier otra interferencia oxidante en la medición. De modo que, se añade una pequeña cucharada de ácido ascórbico a la muestra.

Si la muestra es incolora, el blanco del equipo se realiza con agua desmineralizada. Si el agua es coloreada, el blanco se prepara con una solución de 4 mL de muestra mezclada con 1 mL de solución tampón y 1 mL de agua desmineralizada, reemplazando de este modo la fenantrolina

por agua, compensando así las interferencias por color. Los resultados de la concentración de hierro se obtienen directamente de una curva de calibración interna (Ec. 3.1), en el rango de 0,25 a 7,5 mg/L, diluyendo la muestra cuando sea necesario.

$$\text{Conc.} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Abs.} (510 \text{ nm})}{0,132} \quad (R^2 = 0,999) \quad \text{Ec. 3.1}$$



*Figura 3.8 - Espectrofotómetro Evolution 220 disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de las instalaciones de la PSA.*

### 3.2.2.2 Medida del peróxido de hidrógeno

La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las muestras de agua se determinó mediante un método espectrofotométrico siguiendo el protocolo DIN 38402H15. Este método colorimétrico se basa en la formación del complejo  $[Ti(O_2)(OH)(H_2O)_3]^+$  entre el reactivo Oxisulfato de Titanio (IV) y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solución. Este complejo tiene una coloración amarilla, como consecuencia de una banda de absorción máxima a 410 nm.

El procedimiento experimental para la determinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en muestras de agua consiste en la mezcla de 5 mL de una muestra filtrada (filtro de jeringa de ASIMIO de 0,45 µm) con 0,5 mL de solución Oxisulfato de Titanio (IV) (esta solución se utiliza tal cual se recibe de Riedel-de-Haën). Esta reacción conduce a la formación instantánea del complejo amarillo mencionado, siendo estable durante al menos 10 horas. La absorbancia se midió con un espectrofotómetro Evolution 220 UV-Visible (Figura 3.8) a 410 nm. Se utilizó agua desmineralizada para hacer el blanco del equipo cuando las muestras fueron incoloras. En el caso de muestras coloreadas, el blanco se preparó con una solución de 5 mL de muestra mezclada con 0,5 mL de agua desmineralizada.

La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las muestras se calculó mediante una recta de calibrado obtenida a partir de los datos de absorbancia medidos en diferentes disoluciones patrón de 0,5 a 60 mg/L (Ec. 3.2). Las muestras fueron diluidas cuando la concentración esperada era superior a 60 mg/L.

$$\text{Conc.} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Abs.} (410 \text{ nm})}{0,0226} \quad (R^2 = 0,999) \quad \text{Ec. 3.2}$$

### 3.2.2.3 Medida del anión persulfato

Se utilizó un método espectrofotométrico para la medición del anión persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) adoptado por Liang y col. (2008) [Liang y col., 2008]. Este método está basado en la oxidación del ion yoduro, el cual reacciona con el anión persulfato y cuyo producto (yodo molecular) presenta un máximo de absorción a 352 nm (R. 3.2).



La reacción se lleva a cabo en presencia de  $\text{NaHCO}_3$  para evitar la previa oxidación del ion yoduro en presencia de  $\text{O}_2$ . El tiempo necesario para la determinación espectrofotométrica una vez añadidos los reactivos, se fijó en 15 min debido a que transcurrido este tiempo y en condiciones de exceso de yoduro la oxidación es completa.

Las medidas se realizaron añadiendo 1 mL de muestra a 0,5 mL de una disolución de  $\text{NaHCO}_3$  (50 g/L) y 3,5 mL de una disolución de KI (71,4 g/L). Tras ello, se agitó la mezcla y se dejó reaccionar durante 15 min, observándose la formación de color amarillo. A continuación, se midió la absorbancia en un espectrofotómetro Evolution 220 UV-Visible (Figura 3.8) a 352 nm en una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso de luz.

La cuantificación del anión persulfato se realizó mediante una recta de calibración empleando una disolución estándar de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  0,01 a 0,75 mM (Ec. 3.3). Las muestras con mayor concentración se diluyeron con agua desmineralizada antes de su análisis.

$$\text{Conc.} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Abs.} (352 \text{ nm})}{4,5374} \quad (R^2 = 0,999) \quad \text{Ec. 3.3}$$

### 3.2.2.4 Medida del ozono en disolución

La concentración de ozono en disolución se determinó mediante el método colorimétrico Índigo, el cual se basa en la relación entre el ozono molecular y el enlace C=C del indigotrisulfonato [Clesceri y Greenberg, 1998].

Para poder determinar la concentración de ozono en las muestras primero se preparó una solución madre de índigo (agua ultrapura y 1 mL de ácido fosfórico y, mientras se agitaba suavemente, se agregaron 770 mg de indigotrisulfonato de potasio y se enrasó el matraz a 1 L con agua ultrapura). El matraz debe estar cubierto con papel aluminio y permanecer en agitación alrededor de 1 h. Reactivo de Índigo II (Indigo Reagent II): 100 mL de la solución madre de Índigo, 10 g de dihidrogenofosfato de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) y 7 mL de ácido fosfórico, enrasando a 1 L con agua ultrapura.



Medición de ozono: 10 mL de Indigo Regent II, 10 mL de muestra y completar a 100 mL con agua desmineralizada (Figura 3.9). Se debe medir la absorbancia de la solución obtenida (Figura 3.8) a 600 nm en menos de una hora en el espectrofotómetro. El blanco se preparó mediante el mismo procedimiento reemplazando la muestra por agua desmineralizada.



**Figura 3.9** - Muestras para medir el ozono en disolución.

Finalmente, la concentración de ozono acuoso se calculó usando la siguiente ecuación (Ec. 3.4):

$$O_3 \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{100 \cdot \Delta Abs}{f \cdot V} \quad Ec. 3.4$$

Donde, 100 es el volumen del matraz utilizado (mL),  $\Delta Abs$  es la diferencia de absorbancia entre el blanco y la absorbancia de la muestra ( $Abs \text{ Blanco} - Abs \text{ Muestra}$ ),  $V$  es el volumen de la muestra (10 mL) y  $f$  es un factor fijo (0,42).

### 3.2.3 Medida del carbono orgánico disuelto

El Carbono Orgánico Disuelto (COD) es la cantidad de carbono orgánico contenida en una muestra de agua después de la filtración a través de un filtro de 0,45  $\mu m$ . Este parámetro se midió en un analizador de carbono orgánico total TOC-L de Shimadzu equipado con un muestreador ASI-L (Figura 3.10). El COD se obtiene de la diferencia entre el carbono total disuelto (CTD) y el carbono inorgánico disuelto (CID) medidos en el agua objetivo.

El CTD se analiza por oxidación directa a  $CO_2$  en una cámara de combustión de forma tubular que se llena con catalizador de platino fijado sobre esferas de alúmina y una vez introducida la muestra la cámara alcanza una temperatura de 680  $^{\circ}C$ . Los gases generados se extraen a través de aire de alta pureza a 150 mL/min, tras lo cual se enfrían y se secan para que un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) puede evaluar la cantidad de  $CO_2$  generado. En el NDIR una señal analógica es convertida por un convertidor analógico/digital obteniendo un área de pico que es evaluada por el software del equipo.

La medición de CID se basa en la descomposición de los carbonatos y bicarbonatos cuando la muestra se introduce dentro de un reactor donde se bombea aire en presencia de ácido fosfórico (25% p/v). Nuevamente, el NDIR se usa después de arrastrar el  $CO_2$  generado con aire de alta pureza.



*Figura 3.10 - Shimadzu TOC-L disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de las instalaciones de la PSA.*

La calibración con estándares analíticos es necesaria para tener curvas de calibración internas disponibles en el software, permitiendo que el equipo proporcione valores de concentración directamente. Se utilizó una solución de hidrogenoftalato de potasio en agua ultrapura para determinar el CTD y una solución de 50 – 50% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  para determinar el CID. Los rangos de la curva de calibración son: 1 – 10, 10 – 50, 50 – 250, 250 – 1000 y 1000 – 4000 mg/L para CTD y 0,5 – 2,5, 2,5 – 15, 15 – 75, 75 – 250 y 250 – 1000 mg/L para CID.  $R^2$  está cerca de 1 para todos los rangos con una desviación estándar de alrededor del 1,5%.

Cuando CTD y CID en una muestra son similares y elevados, dado que el COD se calcula como la diferencia entre ambos, es necesario eliminar el CID de la muestra (para una correcta cuantificación del COD) agregando dos o tres gotas de ácido y dejando agitar antes de su inyección.

Las calibraciones se realizan periódicamente para asegurar el correcto funcionamiento del equipo, además de inyectar soluciones estándar.

Antes del análisis, todas las muestras se filtraron a través de un filtro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  (ASIMIO).

### **3.2.4 Cromatografía iónica**

La concentración de iones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) se determinó mediante cromatografía de intercambio iónico, un método capaz de medir iones y otras moléculas muy polares disueltas en agua. El análisis se basa en la separación de moléculas según sus propiedades de carga eléctrica. Consta de dos fases: la fase estacionaria o intercambiador de iones y la fase móvil. La fase estacionaria es una resina de intercambio iónico que contiene grupos funcionales iónicos fijados en la superficie que interactúan reversiblemente con iones cargados opuestos del analito. La fase móvil consiste en una solución acuosa de iones (disueltos en agua ultrapura) que compiten con los analitos por los puntos activos de la fase estacionaria.



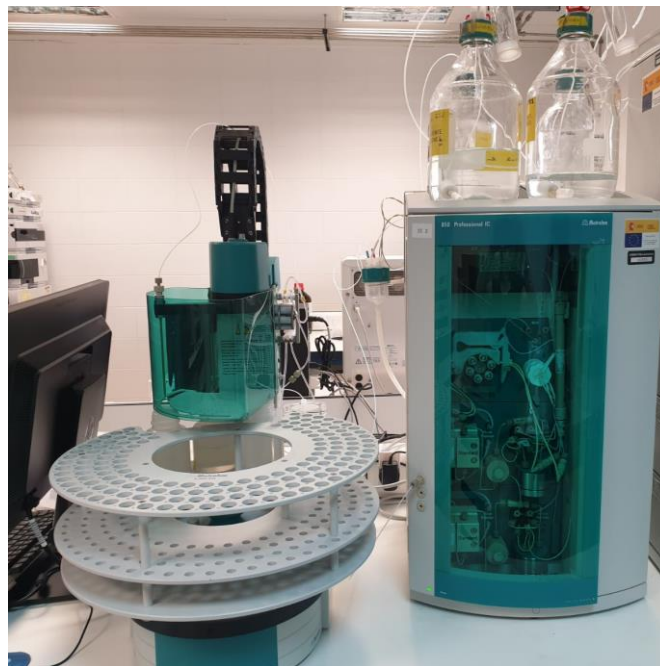
Dependiendo de la carga de iones objetivo, se definen dos técnicas diferentes:

- Cromatografía de intercambio catiónico: la fase estacionaria muestra grupos funcionales cargados negativamente para retener cationes cargados positivamente, comúnmente ácido sulfónico ( $\text{H}^+\text{SO}_3^-$ , ácido fuerte) y ácidos carboxílicos ( $\text{H}^+\text{COO}^-$ , ácido débil).
- Cromatografía de intercambio aniónico: la fase estacionaria contiene grupos funcionales cargados positivamente, como una amina cuaternaria ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ , base fuerte) o aminas primarias ( $\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ , base débil) que retienen aniones cargados negativamente.

Cuando una muestra pasa por estas columnas, los iones se separan mostrando diferentes tiempos de retención según sus interacciones con la fase estacionaria. Una vez separados, cada uno de los analitos es cuantificado mediante un detector de conductividad.

En esta Tesis Doctoral se utilizó un cromatógrafo iónico (IC) Metrohm 850 Professional IC (Figura 3.11). Para la determinación de aniones se utilizó una columna Metrosep A Supp 7 150/4.0 termorregulada a 45 °C con una solución de carbonato de sodio 3,6 mM como fase móvil en un flujo de 0,7 mL/min. Para los análisis de cationes, la columna fue Metrosep C6 150/4.0 con una solución de ácido nítrico 2 mM (850  $\mu\text{L}$ ) y 85 mL/L de ácido piridin-2,6-dicarboxílico como eluyente con un flujo de 1,2 mL/min.

Cada día, se inyectan estándares de 10 mg/L de cada ion que se compara con las calibraciones para garantizar la estabilidad del equipo y por tanto la precisión de las mediciones. Las muestras se filtraron mediante un filtro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  de ASIMIO antes de la inyección en el IC. La dilución aplicada a las muestras fue de 1:10. Las curvas de calibración para cada especie se realizaron en el rango de 0,1 a 20 mg/L, estas curvas se presentan en la Tabla 3.5.



**Figura 3.11** - Metrohm 850 Professional IC utilizado para la determinación de especies iónicas contenidas en muestras de agua.

**Tabla 3.5** – Curvas de calibración de las especies iónicas medidas mediante cromatografía iónica.

ESPECIE IÓNICA	CURVA DE CALIBRACIÓN
F <sup>-</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,093}{0,025}$
Cl <sup>-</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,052}{0,016}$
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} + 0,011}{0,011}$
Br <sup>-</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 1,89 \cdot 10^{-4}}{6,939 \cdot 10^{-3}}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,011}{9,345 \cdot 10^{-3}}$
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,01}{4,865 \cdot 10^{-3}}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,02}{0,011}$
Na <sup>+</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,059}{5,347 \cdot 10^{-3}}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,045}{6,302 \cdot 10^{-3}}$
K <sup>+</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,017}{2,784 \cdot 10^{-3}}$
Ca <sup>2+</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} + 0,011}{4,358 \cdot 10^{-3}}$
Mg <sup>2+</sup>	$Conc. (mg/L) = \frac{\text{Área} - 0,014}{9,962 \cdot 10^{-3}}$

### 3.2.5 Cuantificación de microcontaminantes

#### 3.2.5.1 Extracción en Fase Sólida

La extracción en fase sólida (SPE, siglas en inglés de Solid Phase Extraction) es una técnica que se desarrolló como alternativa a la extracción líquido-líquido, buscando mayor precisión y selectividad en la extracción, menor peligrosidad para el analista (debido a la toxicidad de los disolventes de la extracción L-L) y menor impacto ambiental. Hoy en día es una técnica ampliamente utilizada para la extracción aplicada a muestras tanto líquidas como gaseosas.

Esta técnica analítica de separación consiste en el paso de una muestra acuosa a través de un soporte sólido (cartucho de extracción) conteniendo un material seleccionado para extraer selectivamente los analitos de interés, desechando así otros compuestos que pueden producir interferencias en el análisis. Los analitos son adsorbidos en el soporte y posteriormente eluidos con un disolvente orgánico. Esta elución puede hacerse también selectivamente de acuerdo con las diferentes afinidades entre el analito, el material adsorbente y el disolvente utilizados. Este procedimiento permite, adicionalmente, concentrar los analitos de una muestra (utilizando elevados volúmenes de agua y muy inferiores de disolvente) permitiendo mejorar la detección

de sustancias que se encuentran a muy baja concentración. El mecanismo para la retención de los compuestos de interés en el adsorbente depende de las características propias del analito, así como las del adsorbente, y se basa en interacciones tipo dipolo-dipolo, ion-dipolo, interacciones hidrofóbicas o de intercambio iónico. La diversidad de estas interacciones, además de la diversidad de los materiales adsorbentes disponibles, permite la adaptación del método de SPE a los analitos específicos que se pretenden analizar. Para desarrollar un método SPE es necesario saber qué tipo de analitos se pretende buscar, y cómo se comportan en términos de polaridad, hidrofobicidad, etc. En el desarrollo del método es necesario llegar a un compromiso entre los diferentes parámetros que afectan a la solubilidad de los compuestos a retener, como son el pH o la temperatura. Existirán analitos que se retengan mejor a un pH y otros a otro, es necesario considerar un óptimo general para todos los analitos buscados.

El procedimiento general de SPE consiste en varias etapas:

- *Etapa de acondicionamiento:* consiste en la activación del adsorbente y de los grupos funcionales del mismo. Se consigue pasando un volumen de disolvente apropiado a través del cartucho. Un disolvente muy utilizado para esta etapa es el metanol. A continuación, el disolvente utilizado para la activación se reemplaza por el disolvente de la muestra, normalmente agua Milli-Q a un pH determinado (pH de la muestra, normalmente valores entre 7 – 8).
- *Etapa de carga de muestra:* consiste en pasar el volumen de muestra seleccionado a través del cartucho, las interacciones entre las moléculas de la muestra y la fase estacionaria controlan la retención en el adsorbente. Para obtener la máxima eficacia se debe controlar el caudal de la muestra, siendo los valores pequeños de caudal (1 mL/min por ejemplo) los más adecuados para esta etapa.
- *Etapa de lavado:* esta etapa permite la eliminación de cualquier impureza que pueda quedar retenida manteniendo los analitos en el lecho del adsorbente. En muestras acuosas, se suele utilizar agua Milli-Q para esta etapa.
- *Etapa de secado:* consiste en hacer circular una corriente de nitrógeno a través de la columna, mejorando así el rendimiento de la extracción posterior (elución), y asegurándose que no quedan restos de agua en el medio.
- *Etapa de elución:* en esta etapa se pasa un disolvente adecuado por la columna para eluir los compuestos de interés. El solvente óptimo ha de tener la máxima interacción con el analito y una interacción mínima con las impurezas de la muestra, dejándolas en el adsorbente. Para obtener un valor alto de concentración de analito en las muestras el volumen de elución ha de ser el menor posible.

En general, el proceso de extracción se puede realizar de forma manual o utilizando sistemas que permiten su automatización. La automatización permite extraer una secuencia de muestras sin necesidad de supervisión y de forma repetitiva. Sin embargo, para aplicar diferentes condiciones de extracción (diferentes acondicionamientos, volúmenes de extracción, pH y cartuchos) el sistema de programación de los equipos es a menudo poco operativo.

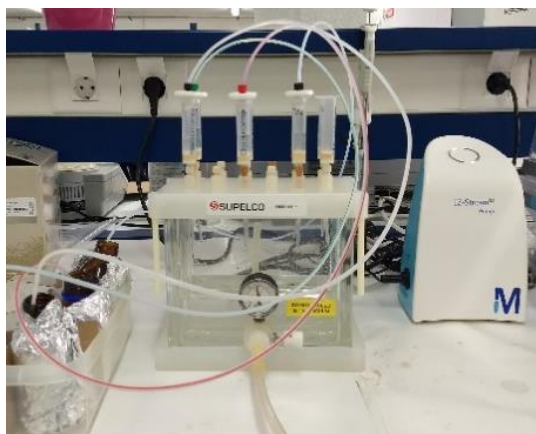
Para muestras complejas se puede aplicar una extracción en fase sólida secuencial o SSPE (por sus siglas en inglés “Sequential Solid Phase Extraction”), que consiste en el paso de la muestra

por varios cartuchos de extracción, de diferente tipo, en serie. O bien del mismo tipo, pero habiendo fijado diferentes pH en la muestra. Esta técnica permite aumentar la selectividad de la extracción y el fraccionamiento de muestras.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se aplicó la SPE, manualmente, en aquellos casos en los que la concentración inicial de cada contaminante objetivo fue 20 µg/L o menor. Se extrajo un volumen de muestra de 50 mL con un cartucho OASIS<sup>®</sup> HLB de 6 cc, 200 mg (número de producto WAT106202) utilizando un colector de vacío (Supelco VISIPREPTM) y una bomba (EZ-StreamTM Pump, Millipore).

Para la etapa de acondicionamiento de los cartuchos, se aplicaron 6 mL de metanol, seguido de 5 mL de agua ultrapura Milli-Q<sup>®</sup> a pH entre 7,5 – 8,0 ajustado con NaOH 0,1 M. Tras ello, las muestras se cargaron con la muestra a un flujo de aproximadamente 1 mL/min, y luego, los cartuchos se lavaron con 4 mL de agua ultrapura Milli-Q<sup>®</sup> a pH 7,5 – 8,0 y se secaron bajo flujo de N<sub>2</sub> durante aproximadamente 30 min. Los cartuchos secos se eluyeron con 4 x 2 mL de metanol. Las muestras en metanol se evaporaron hasta casi la sequedad bajo flujo de N<sub>2</sub> a 35°C, y se reconstituyeron con agua Milli-Q<sup>®</sup>:ACN 90:10 hasta un volumen final de 5 o 10 mL (factor de concentración de 10 o 5), usando un vórtice para homogeneización. Finalmente, este extracto fue el que se analizó mediante cromatografía líquida, tal cual se comenta más adelante.

En el siguiente conjunto de figuras (Figura 3.12 – 3.16) se representa el procedimiento SPE llevado a cabo.



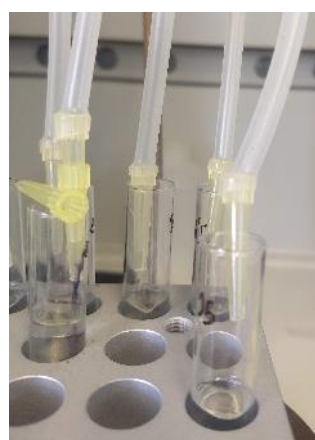
**Figura 3.12** – Etapa de carga de muestras



**Figura 3.13** - Etapa de secado de cartuchos con  $N_2$



**Figura 3.14** - Elución de muestras con metanol



**Figura 3.15** - Evaporación bajo flujo de  $N_2$



**Figura 3.16** - Reconstitución con  $H_2O$  Milli-Q:ACN 90:10

### 3.2.5.2 Cromatografía líquida de alta (o ultra) resolución con detección mediante red de diodos

En esta Tesis Doctoral los MC se determinaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) y cromatografía líquida de ultra resolución (Ultra High Performance Liquid Chromatography, UPLC) en fase reversa, que son técnicas analíticas esenciales para cuantificar muy variadas sustancias orgánicas disueltas en agua.

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es una técnica analítica que permite separar y cuantificar los componentes de una mezcla compleja de contaminantes orgánicos disueltos en agua. La separación se basa en la diferente distribución de los componentes de la muestra entre dos fases inmiscibles, una móvil y una estacionaria, retenida dentro de una columna. La distribución del soluto o analito entre las dos fases depende de la hidrofobicidad del analito y la composición de las fases móvil y estacionaria. En cromatografía de fase reversa, la fase estacionaria es apolar, mientras que la fase móvil es moderadamente polar, pudiendo controlarse esa polaridad mediante mezcla de disolventes. La fase móvil está compuesta por una mezcla de agua ultrapura (habitualmente a un pH ácido fijado con un regulador de pH) y uno o varios disolventes orgánicos, generalmente MeOH o ACN, que fluye a través de una columna que contiene la fase estacionaria. En su mayoría, se emplean columnas con fases estacionarias ligadas químicamente, constituidas generalmente por un soporte de sílice tratada con Me<sub>2</sub>SiCl al que se unen grupos alquilo de cadena lateral, como C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> (C18) o C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (C8). La cromatografía de fase reversa se basa en los principios de fuerzas e interacciones hidrofóbicas de unión entre el analito que es portado por la fase móvil y el ligando hidrófobo inmovilizado de la fase estacionaria. Las moléculas menos polares presentan tiempos de retención más largos, mientras que las moléculas polares eluyen más rápidamente. Mediante un cambio en la fase móvil (mayor porcentaje acuoso u orgánico), la afinidad del analito por la fase estacionaria cambia, y así su tiempo de retención ( $t_R$ ), modificándose la separación a lo largo de la columna. Dependiendo de la complejidad de la mezcla de compuestos que se pretenda separar, se pueden aplicar dos métodos de elución diferentes:

- Elución isocrática: en la cual la composición de la fase móvil no cambia durante el análisis y se suele aplicar para separaciones simples de unos pocos compuestos.
- Elución en gradiente: donde la composición de la fase móvil cambia durante el análisis. Se aplica a mezclas más complejas, es decir, la separación y análisis simultáneo de bastantes contaminantes, ya que los cambios en la polaridad de la fase móvil a lo largo del análisis permiten una mejor separación de los analitos.

Después de atravesar la columna cromatográfica, los analitos son registrados en un detector, o dispositivo que permite medir una propiedad física del analito que está relacionada con la concentración de este. Los detectores de ultravioleta/visible (UV/Vis) suelen ser los más utilizados. Su funcionamiento se basa en la absorción de radiación que experimentan los componentes de una muestra cuando atraviesan la célula de flujo, y que se traduce en una disminución de la intensidad del haz luminoso que se hace pasar a través de esta. En los detectores UV/Vis, la línea de base representa la máxima transmisión de luz. La señal obtenida

se digitaliza y registra con el software. Existe una relación lineal entre el área/altura de pico registrada y la concentración del analito, que se obtiene mediante la calibración con soluciones patrón a partir del estándar puro de cada analito.

La técnica de UPLC se basa en el uso de columnas de 10 – 25 cm de largo, pero, a diferencia de las columnas de HPLC, están empaquetadas con partículas más pequeñas ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Las pequeñas partículas requieren una altísima presión para funcionar (en el rango de 6000 – 15000 psi), siendo esta la razón de la denominación “ultra” de esta técnica. El menor tamaño de partícula supone un incremento significativo de superficie activa de las columnas UPLC. Esto aumenta significativamente su eficiencia, permitiendo separaciones más rápidas sin ninguna reducción de la resolución entre analitos. Además, la nitidez (mayor altura y menor anchura) de los picos contribuye a mejorar la sensibilidad y reducir los límites de detección.



*Figura 3.17 - UPLC-UV/DAD Agilent Technologies: a) Serie 1260 y b) Serie 1200*

Los compuestos objetivo (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) se monitorizaron con un UPLC-UV/DAD Agilent Technologies, Infinity Series 1260 (Figura 3.17a), equipado con una columna de fase reversa ZORBAX XDB C18 (número de producto 927975-902, 4,6 x 50 mm, tamaño de partícula de 1,8  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies). Se utilizó un flujo de 1,0 mL/min y un volumen de inyección de 100  $\mu\text{L}$ . La fase móvil fue agua ultrapura con ácido fórmico 25 mM (A) y ACN (B) con un gradiente lineal progresivo de 5% a 100% de B durante 13 min y 3 min de tiempo de reequilibrio volviendo a las condiciones iniciales. Las características analíticas de atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam se muestran en la Tabla 3.6.

La preparación de las muestras para su inyección en el sistema UPLC consistió en la filtración de 9 mL de muestra a través de un filtro de membrana PTFE hidrofóbico de 0,22  $\mu\text{m}$  de Millipore Millex. A continuación, el filtro se lavó con 1 mL de ACN para extraer cualquier compuesto absorbido, y el ACN se mezcló con la muestra de agua. El objetivo de la adición del



disolvente, además de lo comentado, se basa en detener las reacciones de oxidación, lo que se conoce como “quenching”, y obtener la proporción ACN:H<sub>2</sub>O (1:9) necesaria para el posterior análisis cromatográfico.

**Tabla 3.6** – Tiempo de retención, longitud de onda de medida, límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) y curvas de calibración externas para Atrazina, Carbendacima, Imidacloprid y Tiametoxam.

MC	t <sub>R</sub> , min	λ, nm	LOD, µg/L	LOQ, µg/L	Curva de calibración
Atrazina	8,9	223	1,6	2,3	$Conc. (\mu g/L) = \frac{\text{Área} - 0,7087}{1,0786}$
Carbendacima	4,2	223	5,1	17,1	$Conc. (\mu g/L) = \frac{\text{Área} + 0,5258}{0,6019}$
Imidacloprid	6,4	273	0,3	1,1	$Conc. (\mu g/L) = \frac{\text{Área} + 0,0616}{0,4827}$
Tiametoxam	5,6	254	0,6	1,0	$Conc. (\mu g/L) = \frac{\text{Área} + 0,0214}{0,3442}$

En el caso de los compuestos objetivo clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina, para el seguimiento de la concentración de los procesos de oxidación evaluados se utilizó un sistema UPLC-UV/DAD Agilent Technologies Serie 1200 (Figura 3.17b), equipado con una columna de fase reversa ZORBAX XDB C18 (4,6 x 50 mm, tamaño de partícula de 1,8 µm, Agilent Technologies). Las fases móviles empleadas en la separación cromatográfica fueron ACN (B) y agua ultrapura con ácido fórmico 25 mM (A). Se seleccionó un gradiente lineal progresivo del 10% al 100% de ACN en 14 minutos, con un tiempo de reequilibrio de 3 min. El flujo se fijó en 1 mL/min y el volumen de inyección en 100 µL. En la Tabla 3.7 se indican las características técnicas de clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina. El proceso de preparación de muestras consistió también en la filtración de 9 mL de muestra a través de un filtro de membrana de PTFE hidrofóbico de 0,22 µm de Millipore Millex, pasando a continuación 1 mL de ACN por el mismo filtro.

**Tabla 3.7** – Tiempo de retención, longitud de onda de medida, límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) y curvas de calibración externas para Clorfenvinfos, Diclofenaco, Pentaclorofenol y Terbutrina.

MC	t <sub>R</sub> , min	λ, nm	LOD, µg/L	LOQ, µg/L	Curva de calibración
Clorfenvinfos	10,43	240	0,3	3,2	$Conc. (\mu g/L) = \frac{\text{Área} - 0,7673}{0,104}$
Diclofenaco	9,68	285	0,3	3,4	$Conc. (\mu g/L) = \frac{\text{Área} - 0,8455}{0,1636}$
Pentaclorofenol	10,85	220	0,1	4,4	$Conc. (\mu g/L) = \frac{\text{Área} - 2,8282}{0,5961}$
Terbutrina	7,81	230	0,1	3,8	$Conc. (\mu g/L) = \frac{\text{Área} - 1,4298}{0,5009}$



En esta Tesis Doctoral la degradación de los MC objetivo se estudió a cuatro niveles de concentración, 1 mg/L (sólo en el caso de imidacloprid), 200 µg/L (para clorfenvinfos, diclofenaco, terbutrina y pentaclorofenol), 100 µg/L (para atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) y 20 µg/L (para atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam).

La concentración de Fe<sup>3+</sup>-EDDS se determinó mediante un HPLC Agilent Technologies Series 1100 con una columna de fase reversa Luna C18 (150 x 3,00 mm, tamaño de partícula de 5 µm) disponible en el laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA. Las fases móviles empleadas fueron MeOH (A) y una solución tampón (B) de tetrabutylamino hidrógeno sulfato 2 mM y 15 mM de formiato de sodio. Se siguió un método isocrático que consistía en 95% de B, y 5% de A. La duración del método fue de 7 minutos con un caudal de 0,5 mL/min y un volumen de inyección de 20 µL. Fe<sup>3+</sup>-EDDS tiene absorción máxima a 240 nm [Wu y col., 2014]. El proceso de preparación de muestras se realizó mediante la filtración de 9 mL de muestra a través de un filtro de membrana de PTFE hidrofóbico de 0,22 µm de Millipore Millex, pasando a continuación 1 mL de ACN por el mismo filtro. La curva de calibración externa fue:  $Conc. (mM) = \frac{Áre}{20930} (R^2 = 0,999)$  con un LOD de 0,002 mM y un LOQ de 0,005 mM y tiempo de retención ( $t_R$ ) de 6,05 min.

### 3.2.6 Microscopio electrónico de barrido

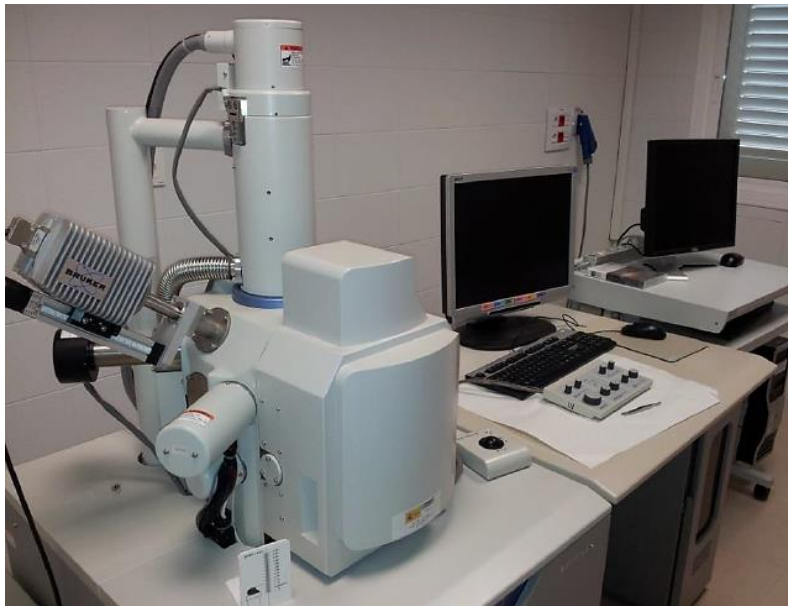
En los procesos heterogéneos es importante conocer las características de la superficie del catalizador. El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas en inglés SEM (Scanning Electron Microscopy) es utilizado como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características micro-estructurales de objetos sólidos. SEM es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra mediante el uso de interacciones electrón-materia.

En esta técnica en lugar de haz de luz se utiliza un haz de electrones para formar las imágenes, lo que permite lograr mayores amplificaciones que con los microscopios ópticos, ya que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones del rango visible. En concreto, en la tecnología SEM el haz de electrones se genera mediante un cátodo de tungsteno. Los electrones generados pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío alrededor de  $10^{-7}$  Torr (para eliminar moléculas indeseables y mejorar las condiciones de la trayectoria del haz de electrones hacia la muestra), donde son acelerados por un campo electromagnético producido por la aplicación de un potencial, con el objetivo de explotar el comportamiento ondulatorio de los electrones. A mayores potenciales se obtendrá mayor resolución ya que la longitud de onda alcanzada será menor, pero para su funcionamiento este parámetro está condicionado por su naturaleza y su resistencia, y también si está aislado. Los electrones acelerados son enfocados por el condensador y las lentes del objetivo, reduciendo al máximo el diámetro del haz de electrones para conseguir una mejor resolución. A continuación, la bobina deflectora barre el haz de electrones por toda la superficie de la muestra.

El haz de electrones interactúa con los átomos de la superficie de la muestra, lo que resulta en una pérdida de energía que se puede expresar de diferentes formas como rayos X, calor o electrones secundarios. Estos electrones secundarios se recogen en un detector creando una

imagen que refleja la superficie de la muestra, proporcionando información sobre formas y texturas. Además, también podemos adquirir la señal de rayos X para realizar un posterior análisis espectrofotográfico de la composición de la muestra.

En esta Tesis Doctoral se empleó un SEM Hitachi S-3400N, Science Systems (Figura 3.18) operando a 10 y 20 kV, para la caracterización de las diferentes fuentes de ZVI utilizadas, disponible en el laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA.



*Figura 3.18 - Microscopio Electrónico de Barrido (Hitachi S-3400N) disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de las instalaciones de la PSA.*

### **3.2.7 Medida de radiación solar**

La radiación global recibida en la superficie terrestre se puede dividir en la suma de dos componentes, directa y difusa. La radiación directa es la que no sufre cambios de dirección al atravesar la masa atmosférica. La radiación difusa es la que ha sufrido dispersión en su paso por la atmósfera.

Dependiendo de la longitud de onda, la energía solar se clasifica principalmente en ultravioleta (de 100 a 400 nm), luz visible (400 a 700 nm) e infrarroja (superior a 700 nm). La radiación ultravioleta es la más importante para los procesos fotocatalíticos y es una pequeña parte del espectro solar, entre el 3,5 y el 8% [Blanco y Malato, 2003].

La radiación UV sufre variaciones en su intensidad por los agentes atmosféricos, que la atenúan, así como por las condiciones meteorológicas [Blanco, 2002]. Las nubes producen, por tanto, una gran disminución de la cantidad de fotones UV que alcanzan la superficie terrestre, aunque su distribución espectral no se ve alterada, siempre que no se presenten efectos de contaminación local.

El estudio del rendimiento de los procesos de descontaminación mediante fotocátalisis solar se debe realizar mediante el análisis de la degradación del compuesto que se desea eliminar del

agua en función del tiempo transcurrido y la radiación incidente sobre el reactor. El tiempo experimental, únicamente, no es una buena variable para el cálculo de la eficiencia y velocidades cinéticas de los procesos fotocatalíticos, ya que no tiene en cuenta que las condiciones de radiación incidente varían.

Las velocidades de reacción fotocatalítica vendrán determinadas por el número de fotones que interactúan con el catalizador, por lo que es necesario cuantificar la radiación incidente, ya que es un factor limitante en dichos procesos. La radiación solar natural incidente se registró mediante el uso de diferentes radiómetros disponibles en la estación de radiación solar del Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA. Esta estación cuenta con cinco radiómetros (dos para medición de radiación global y tres para medición de radiación UV) (Figura 3.19), están ubicados a 3 m de altura y muy cerca de los reactores solares utilizados en este trabajo. Todos los radiómetros están conectados a un ordenador que registra los datos durante el día (cada minuto) en términos de irradiancia incidente de energía solar por unidad de área ( $\text{W}/\text{m}^2$ ). La radiación global se mide con un radiómetro Modelo CMP-6, Kipp & Zonen, que tienen una semiesfera que recibe radiación tanto difusa como directa, una respuesta espectral que varía de 310 a 2800 nm y alta sensibilidad ( $14,7 \mu\text{V}/\text{W}/\text{m}^2$ ). La radiación UV solar se mide con un modelo de radiómetro (CUV-5) cuya respuesta espectral varía de 280 a 400 nm y una sensibilidad de  $300 \mu\text{V}/\text{W}/\text{m}^2$  (Figura 3.20). El valor de irradiancia ( $E_{\text{solar}}$ , en  $\text{W}/\text{m}^2$ ) se calculó dividiendo la señal de salida del radiómetro ( $E_{\text{emf}}$ , en  $\mu\text{V}$ ) por su sensibilidad ( $S$ ,  $\mu\text{V}/\text{W}/\text{m}^2$ ) como se muestra en la Ec. 3.5.

$$E_{\text{solar}} = \frac{E_{\text{emf}}}{S} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Están colocados en el plano horizontal o con una inclinación de  $37^\circ$  (inclinación de reactores CPC), con el fin de utilizar los datos de radiación adecuados según el sistema investigado.



**Figura 3.19** - Radiómetros de la estación de radiación solar del Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA



**Figura 3.20** - Radiómetro CUV 5 de Kipp & Zonen utilizado para mediciones de radiación UV.

Todos los experimentos bajo luz solar natural se llevaron a cabo en las instalaciones de la PSA, ubicadas en Tabernas, España (37° N y 2,4° W). El rango de intensidad de la radiación UV durante los experimentos fue de 18,5 a 52,6 W/m<sup>2</sup>.

Para integrar adecuadamente la radiación UV solar en la cinética de degradación de contaminantes se requiere el cálculo de un parámetro estandarizado que considere todos los factores cuantificables que influyen en el sistema (radiación UV incidente, tiempo de tratamiento, superficie y volumen de fotorreactor), permitiendo la comparación de los experimentos realizados en diferentes días, estaciones o condiciones climáticas. Este parámetro se conoce como  $Q_{UV}$  y se calcula según la Ec. 3.6.

$$Q_{UV,n+1} = Q_{UV,n} + \Delta t_n \cdot \overline{UV}_{G,n+1} \cdot \frac{A_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_{n+1} - t_n \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde  $t_n$  es el tiempo experimental para cada muestra,  $\overline{UV}_{G,n+1}$  es la radiación UV solar promedio medida durante el período  $\Delta t_n$ ,  $A_i$  es el área iluminada,  $V_T$  es el volumen total tratado y  $Q_{UV,n}$  es la energía acumulada en  $t_n$  ( $n$  indica el número de muestra). Siendo  $Q_{UV,n+1}$  la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ/L) en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento.

### 3.3 Reactores y otras instalaciones

#### 3.3.1 Sistema de filtración

Si bien los efluentes de EDAR se someten a una decantación después de haber pasado por un tratamiento biológico secundario, en este efluente aún se encuentran presentes partículas en suspensión que deben ser eliminadas para conseguir el correcto funcionamiento de los tratamientos terciarios, muy importante ya que muchos de ellos precisan una correcta transmisión de luz en el agua.

La unidad de filtración (Figura 3.21) utilizada en este estudio consta de un tanque de alimentación de polipropileno con una capacidad de 1 m<sup>3</sup>. Conectadas a este tanque hay dos bombas centrífugas Techno 15 5 M de ESPA que abastecen a un filtro de arena de 75 µm SETA 16x44” (PEVASA). Después de esta primera filtración, el líquido se envía a través de dos filtros de cartucho AMETEK de tamaño de poro de 25 µm y 5 µm. Luego, la solución filtrada se almacena en un segundo tanque de polipropileno.

El filtro de arena presenta un sistema de lavado y funcionamiento automático, un caudalímetro y dos manómetros WIKA 232.50 con rango de 0 a 6 bares para controlar la presión tanto a la entrada como a la salida. Cuando la diferencia de presión entre ambos manómetros es superior a 0,7 bares implica que el filtro está saturado y, por tanto, es necesario limpiarlo en contracorriente para regenerarlo. Además, el circuito tiene otros dos manómetros WIKA 232.50 instalados en la salida de los filtros de 25 µm y 5 µm. Se aplica el mismo principio de funcionamiento para estos dos manómetros, cuando la presión diferencial entre ambos supera los 0,7 bares, es necesario sustituir los filtros.

Durante el desarrollo experimental se recogió efluente de EDAR en tanques de 1 m<sup>3</sup>, y tras su llegada a las instalaciones de la PSA, se introdujo el agua en el tanque de alimentación del sistema de filtración y se bombeó a través de este sistema de filtración.



**Figura 3.21** - Unidad de filtrado de efluentes: filtro de arena y microfiltros de 25 y 5 µm.



### 3.3.2 *Instalaciones para la descontaminación de aguas mediante Procesos Avanzados de Oxidación*

#### 3.3.2.1 Reactores a escala de laboratorio: botellas de 2 L

Los experimentos a escala de laboratorio tanto en oscuridad como bajo luz solar natural se realizaron en botellas de vidrio DURAN de 2 L (Schott, Alemania) hechas de vidrio de borosilicato que permite la transmisión del 90 % del rango UVA. El volumen de agua fue de 2 L y la superficie iluminada fue de 0,034 m<sup>2</sup>. Los reactores se colocaron en un agitador magnético (ajustado a 450 rpm) para asegurar una mezcla homogénea a lo largo de los experimentos (Figura 3.22).



*Figura 3.22 - Reactor solar de 2 L expuesto a la luz solar natural.*

El uso de este reactor para experimentos solares tiene varias ventajas debido a que permite trabajar con pequeños volúmenes de agua, permitiendo así ensayar varias condiciones operativas de forma simultánea evitando fluctuaciones diarias y no tiene partes oscuras.

*Pruebas preliminares de las fuentes de ZVI.* Se realizaron pruebas de adsorción de los MC objetivo con todas las fuentes de ZVI utilizadas a lo largo de esta Tesis Doctoral. Las concentraciones utilizadas de las fuentes de ZVI fueron: 0,5 g/L (~ 9 mM) para ZVI-SW (lana de acero) y 55,8 mg/L (1 mM) para ZVI-MS, ZVI-S y ZVI-OMW (en polvo). Las pruebas se realizaron en condiciones de oscuridad, cubriendo los reactores con papel aluminio, durante 300 min. Se tomaron muestras cada 5 min durante los primeros 30 min, después cada 30 min hasta completar una hora y cada hora hasta el final de las pruebas. Todas estas pruebas se realizaron a pH circumneutral (7,1 – 8,2). En el caso de ZVI-OMW, dado que se sintetiza a partir de un residuo con alto contenido orgánico, se realizaron pruebas de la cantidad de COD liberado y además se evaluaron los valores de turbidez obtenidos. La concentración de ZVI-OMW utilizada para la realización de estas pruebas fue 1 mM, trabajando tanto a pH circumneutral como a pH 3.

Pruebas de corrosión de las fuentes de ZVI. Los experimentos llevados a cabo para estudiar la corrosión de las fuentes comerciales de ZVI utilizadas en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, permitieron estudiar la liberación de hierro ferroso y hierro total por medio de (i) acción de oxígeno disuelto en condiciones de oscuridad (aire/ZVI), (ii) radiación solar (solar/ZVI) y (iii) adición de agentes oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZVI}$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZVI}$ ) en condiciones de oscuridad. Las concentraciones iniciales de ZVI seleccionadas fueron 0,5 g/L (~ 9 mM) para ZVI-SW (lana de acero) y 55,8 mg/L (1 mM) para ZVI-MS, ZVI-S y ZVI-OMW (en polvo). La concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  fue de 0,5 mM. Para favorecer las condiciones de oscuridad se cubrieron los reactores con papel aluminio. Las pruebas de corrosión se realizaron tanto a pH circumneutro como a pH 3, ajustadas antes de añadir la fuente de ZVI en el agua. El tiempo establecido para la realización de las pruebas de corrosión fue de 180 min. Se tomaron muestras para determinar la concentración de hierro ferroso y total cada 10 min durante la primera media hora, después cada 15 min hasta completar una hora y finalmente cada 30 min hasta el final del experimento. Cuando se adicionaron agentes oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) se siguió el mismo criterio de toma de muestras.

Procedimiento experimental bajo irradiación solar (foto-Fenton solar heterogéneo y evaluación de la activación de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  por ZVI a pH circumneutral). Se siguieron cinco pasos, con algunas particularidades:

1. En aquellos experimentos en los que se modificó la concentración de carbonatos/bicarbonatos y sulfatos, se hizo antes de añadir MC. La degradación de imidacloprid se evaluó a 1 mg/L, mientras que en el caso de la mezcla de MC (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) se evaluó a 100  $\mu\text{g/L}$  y 20  $\mu\text{g/L}$  (de cada MC).
2. Tras 10 min de homogeneización, se añadió la fuente de ZVI seleccionada, cuyas concentraciones fueron 0,5 g/L ZVI-SW y 55,8 mg/L para ZVI-MS, ZVI-S y ZVI-OMW.
  - En aquellos casos en los que se utilizó  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como fuente de hierro para comparar sus resultados con los obtenidos con ZVI, la concentración empleada de  $\text{Fe}^{2+}$  fue de 10 mg/L. Este valor de concentración se obtuvo a partir de la concentración media de hierro liberada en experimentos de corrosión iniciales.
  - En el caso de ZVI-OMW se realizaron pruebas para evaluar la concentración óptima a ser utilizada, en este caso las concentraciones evaluadas fueron 1, 2, 5 y 10 mM.
  - Para los experimentos en los cuales se evaluó el efecto del EDDS sobre el proceso foto-Fenton heterogéneo utilizando ZVI, la concentración de EDDS (0,01 y 0,1 mM) se añadió antes del agente oxidante y directamente al reactor sin la formación previa del complejo. Las concentraciones utilizadas fueron seleccionadas en base a la lixiviación de hierro obtenida según la fuente de ZVI utilizada (1 – 5 mg/L).
3. Tras 5 min de homogenización se añadió el oxidante. Las concentraciones estudiadas a lo largo del proceso experimental fueron 0,5, 3 y 5 mM para  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y 0,5, 1 y 3 mM para  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Este fue el inicio del experimento para los ensayos en la oscuridad.

4. Para experimentos con irradiación solar, inmediatamente después de añadir el oxidante se quitó el papel aluminio para dar comienzo al experimento.
5. La duración de los experimentos con irradiación solar fue de 3 o 5 h, dependiendo del objetivo que se estaba evaluando. La toma de muestra se realizó cada 5 min los primeros 30 min, después cada 15 min hasta los 60 min, y tras ello cada 30 min hasta alcanzar el final del tratamiento. En el caso de los experimentos de 5 h, después de las 2 h iniciales la toma de muestra se realizó cada hora.

Tras finalizar cada experimento el reactor se limpió con ácido oxálico en agua desmineralizada, con el fin de eliminar cualquier posible resto que pudiera quedar de la fuente de ZVI utilizada.

### 3.3.2.2 Reactores planta piloto: Colector Parabólico Compuesto y “Raceway Pond” Reactor

La aplicación a escala planta piloto de los procesos en los que se utilizó ZVI como fuente de hierro se realizaron en dos tipos de reactores, ubicados en las instalaciones de la Unidad de Tratamientos Solares de Agua de la PSA. Las condiciones operativas más adecuadas obtenidas a escala de laboratorio se aplicaron a escala planta piloto. Es importante indicar que de las fuentes de ZVI utilizadas a lo largo de esta Tesis Doctoral, solo fue posible utilizar el ZVI-OMW cuando se trabajó a escala planta piloto, debido a que fue la única fuente de ZVI que pudo mantenerse en suspensión. Dichos reactores fueron:

- Colector Parabólico Compuesto (CPC), siendo el utilizado el prototipo CADOX.
- Raceway Pond Reactor (RPR).

Además, para evaluar las aplicaciones de tratamiento de aguas mediante foto-Fenton solar se utilizó otro reactor CPC, siendo el utilizado en este caso el prototipo SOLEX.

A continuación, se describen las principales características de cada uno de los reactores empleados, así como el procedimiento experimental llevado a cabo.

**Reactor CPC (prototipo CADOX):** Este reactor a escala planta piloto ha sido especialmente diseñado para aplicaciones de tratamiento de aguas mediante foto-Fenton solar (Figura 3.23). [Gernjak y col., 2006; Lapertot y col., 2006]. El circuito hidráulico está formado por un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicato, una bomba centrífuga, un captador tipo CPC con una superficie total irradiada de 4,16 m<sup>2</sup> y un volumen total iluminado de 44,6 L, tubos de vidrio borosilicato, tuberías opacas de conexión de polietileno de alta densidad y válvulas de polipropileno inerte de ¾” de diámetro interno. En la tubería de conexión del tanque con el captador se dispone de un sistema de calefacción formado por cuatro grupos de resistencias y un sistema de refrigeración externo. El sistema global está conectado a un ordenador que adquiere los datos en línea generados por los sensores y transmite las decisiones de control al cuadro de mando.





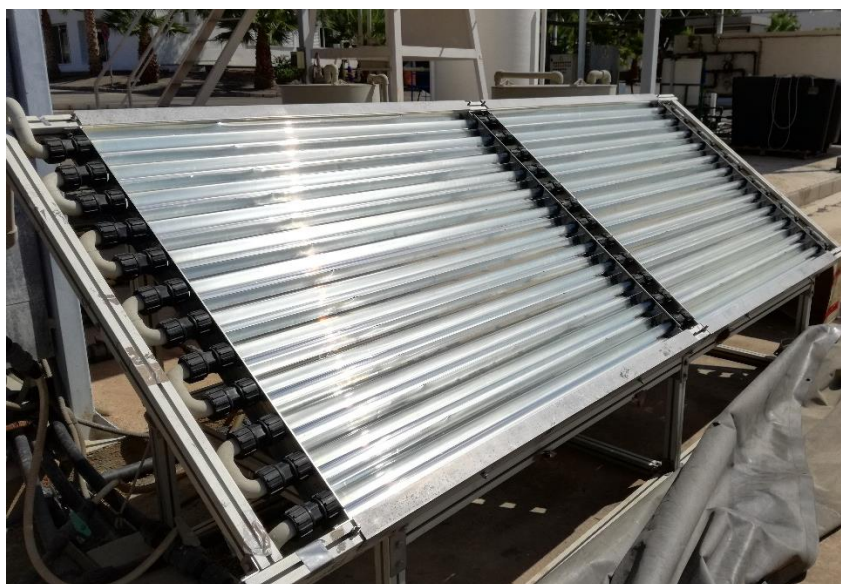
*Figura 3.23 - Reactor tipo CPC: Prototipo CADOX*

La planta piloto tiene un volumen total de 80 L y opera en modo discontinuo. El captador CPC está montado sobre una estructura metálica inclinada  $37^\circ$  (latitud de la PSA) y orientado hacia el sur. Cada tubo de vidrio borosilicato tiene 1,5 m de longitud, 46,4 mm de diámetro interno y 50 mm de diámetro externo. El sistema completo, por tanto, consta de 20 tubos conectados en serie mediante conexiones de PVC (protegidas de la radiación UV con láminas de aluminio) y polietileno. El sistema CPC presenta un factor de concentración de 1. El reflector utilizado es de aluminio anodizado.

El fluido de trabajo circula en el sistema a través de los tubos y finaliza en el tanque de recirculación que tiene una capacidad máxima de 20 L. El sistema posee una bomba centrífuga que es la encargada de impulsar el fluido a través del sistema a un caudal que puede ser regulado mediante un variador de frecuencia para la bomba y un caudalímetro insertado en la tubería. En este trabajo, todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando un caudal constante de 25 L/min, proporcionando un flujo turbulento dentro del circuito, manteniendo activa la refrigeración del sistema para poder llevar a cabo el proceso a una temperatura de 30 – 35 °C.

*Procedimiento experimental en reactor CPC (prototipo CADOX).* Manteniendo el reactor en oscuridad, se llenó el reactor con 75 L de la matriz de agua utilizada y se añadió la concentración de MC establecida (100  $\mu\text{g/L}$  de cada MC). Se dejó homogeneizar la mezcla durante 15 min. A continuación, se añadió la cantidad de ZVI seleccionada (1 o 2 mM de ZVI-OMW). Se dejó homogeneizar la mezcla durante 10 min. A continuación, se añadió el agente oxidante ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  1 mM). Inmediatamente después de añadir el agente oxidante, se procedió a destapar el reactor para dar comienzo al experimento. Con un tiempo de tratamiento de 5 h (300 min), se tomaron muestras cada 5 min durante los primeros 30 min, luego cada 15 min hasta completar la primera hora, cada 30 min hasta alcanzar los 180 min y, finalmente, cada hora hasta el final. Tras la finalización de cada experimento el reactor se limpió con ácido oxálico en agua desmineralizada, con el fin de eliminar cualquier posible resto que pudiera quedar de ZVI. Luego, se realizaron tres limpiezas seguidas con agua desmineralizada, para así asegurar la completa limpieza del reactor.

**Reactor CPC (prototipo SOLEX):** Este fotorreactor está formado por dos módulos de captadores tipo CPC cuyo reflector está fabricado con aluminio anodizado. Cada uno de los módulos está montado sobre un marco de aluminio y consta de 12 tubos, con una longitud total de 1502 mm, diámetro exterior de 32 mm y espesor de pared de 1,4 mm. La estructura global se encuentra inclinada con un ángulo igual a la latitud de la PSA (37°). Los dos módulos están conectados en serie y el fluido de trabajo circula directamente de uno a otro hasta un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicato de 10 L de capacidad, además el tanque dispone de una tapa de cristal que permite introducir algunos elementos durante el experimento tales como reactivos, gas (aire, oxígeno, gas inerte, etc.), electrodos de pH o de oxígeno disuelto (Figura 3.24). Esta planta piloto tiene un volumen total de 40 L siendo el área total iluminada de 3,08 m<sup>2</sup> y el volumen total iluminado de 22 L. Una bomba centrífuga (PAN WORLD, Modelo: NH-100 PX, 100 W) devuelve el fluido a los captadores a un caudal constante de 20 L/min, siguiendo un modo de operación discontinuo. Por otro lado, en la tubería de entrada al tanque de recirculación se encuentra un termopar en línea (PT-100, Philips, Digital-280), que indica la temperatura en cada instante en el interior del fotorreactor.



*Figura 3.24 - Reactor tipo CPC: Prototipo Solex*

**Procedimiento experimental en reactor CPC (prototipo SOLEX).** Este reactor se utilizó en esta Tesis Doctoral para foto-Fenton solar a pH circumneutro y utilizando EDDS (Fe<sup>3+</sup> 0,1 mM, Fe<sup>3+</sup>:EDDS 1:2 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mg/L). El complejo Fe<sup>3+</sup>-EDDS fue preparado antes de empezar cada experimento (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O en 40 – 50 mL de agua acidificada en agitación hasta disolución, se cubre el vaso con papel de aluminio y se agrega EDDS, removiendo vigorosamente hasta que se evidencia un fuerte color amarillo). Se llenó el reactor con 39 L de la matriz de agua utilizada y se añadió 200 µg/L de cada MC. Homogeneización de la mezcla durante 10 min. Se añadió al reactor el complejo y se dejó homogeneizar durante 5 min. Se añadió H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e inmediatamente se procedió a destapar el reactor para empezar el experimento. Se tomaron muestras cada 5 min durante la primera media hora de experimento, después cada 15 minutos hasta la primera hora y a continuación cada 30 min hasta la finalización del experimento.

**Tabla 3.8** – Resumen de las características principales de los reactores tipo CPC utilizados en esta Tesis Doctoral.

Parámetros	Prototipo CADOX	Prototipo SOLEX
Volumen Iluminado (L)	44,6	22
Superficie iluminada (m <sup>2</sup> )	4,16	3,08
Volumen total (L)	75	39

**Reactor tipo “RACEWAY POND REACTOR”.** Un RPR consiste en un estanque poco profundo con paredes que dividen el sistema en canales, creando un circuito cerrado en el que se utiliza un impulsor mecánico para mover el agua. El diseño más simple (una pared central divide el RPR en dos canales) se ha utilizado para foto-Fenton solar, aunque se han sugerido opciones más complejas con múltiples canales para la producción de microalgas en operación a gran escala [Cabrera-Reina y col., 2021]. La sencillez de este reactor da como resultado unos costes de inversión extremadamente bajos, pero hay que destacar que su uso se limita al tratamiento de aguas que precisan poco tiempo de reacción (minutos) y no tóxicas. Además, como sistema abierto, está sujeto a pérdidas de agua por evaporación, aunque se puede esperar que sea baja debido a los cortos tiempos de tratamiento. Otra característica notable de los RPR es que la profundidad del líquido se puede modificar fácilmente durante el tratamiento. Por lo tanto, la profundidad del líquido se puede adaptar de acuerdo con el nivel de radiación solar, asegurando que siempre haya suficientes fotones disponibles en el fondo del reactor [Cabrera-Reina y col., 2021]. En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se han utilizado dos RPR fabricados en PVC (Figura 3.25), cuyas características principales se presentan en la Tabla 3.9.



**Figura 3.25** - Raceway Pond Reactor: a) RPR-1 y b) RPR-2

**Tabla 3.9** – Características principales de los RPR utilizados en esta Tesis Doctoral.

Parámetros	RPR-1	RPR-2
Altura (cm)	15/10	5
Volumen total (L)	90/60	17
Largo (m)	1,42	0,97
Ancho (m)	0,45	0,37
Superficie iluminada (m <sup>2</sup> )	0,596	0,335

*Procedimiento experimental en reactor RPR.* Manteniendo el reactor en oscuridad, se llenó el reactor con el volumen establecido y a continuación 100 µg/L de cada MC. Se dejó homogeneizar la mezcla durante 5 min. Se añadió la cantidad de ZVI seleccionada (1 o 2 mM de ZVI-OMW), homogeneizando durante 5 min. Se añadió el agente oxidante ( $S_2O_8^{2-}$  1 mM) e inmediatamente después se procedió a destapar el reactor para dar comienzo al experimento (300 min). Las muestras se tomaron cada 5 min durante los primeros 30 min de tratamiento, después cada 15 min hasta la primera hora, cada 30 min hasta los 180 min y, finalmente, cada hora hasta el final (300 min). Tras la finalización de cada experimento el reactor se limpió con ácido oxálico en agua desmineralizada, con el fin de eliminar cualquier posible resto que pudiera quedar de ZVI. A continuación, se limpió el reactor con agua desmineralizada.

### 3.3.2.3 Planta piloto de ozonización

La planta piloto de ozonización (Figura 3.26) consiste en un reactor de columna con un difusor de entrada de  $O_3$  (situado en la parte inferior de la columna) para operación discontinua con una capacidad máxima de 20 L (planta piloto Anseros PAP, Anseros Klaus Nonnenmecher GmbH, Alemania), permitiendo trabajar a un volumen mínimo de 8 L. En la parte superior de la columna se encuentra situado un deshumidificador de gas.

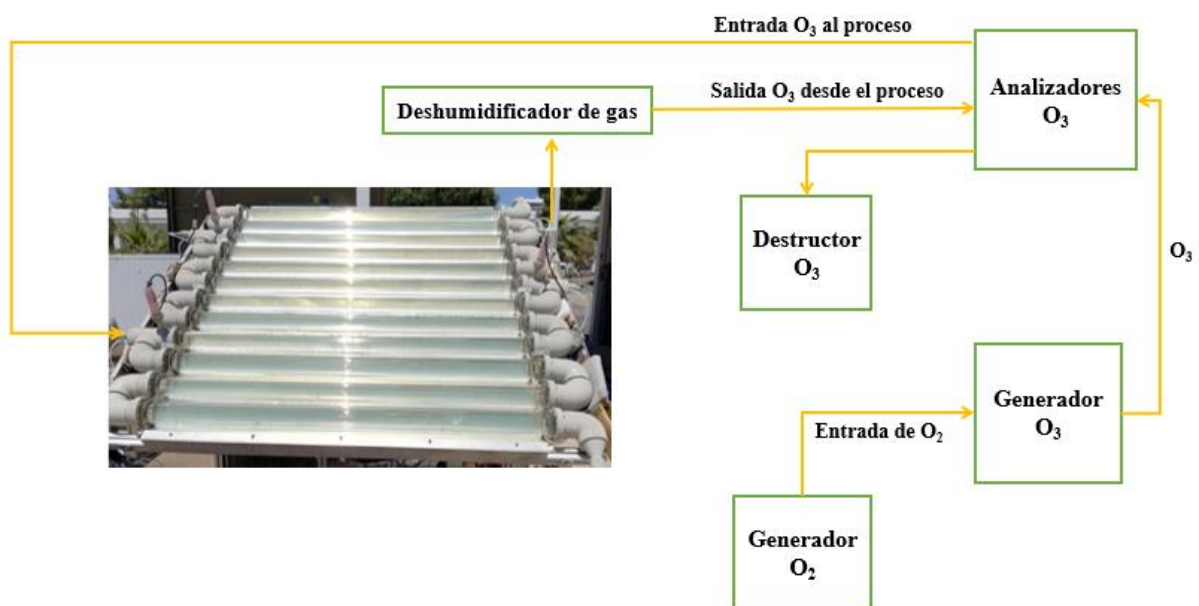
La producción de ozono se realiza a partir de aire ambiental mediante un generador de oxígeno (Anseros SEP100). El oxígeno es separado del resto de componentes del aire mediante tamices moleculares y entra al generador de ozono (Anseros COM-AD02), en el cual, al aplicar un elevado voltaje se genera ozono. La entrada de aire al generador de ozono se regula mediante un caudalímetro y el porcentaje de generación de ozono se regula con un variador. Dos analizadores UV no dispersivos (Ozomat GM-6000-OEM) se utilizaron para medir la concentración de ozono a la entrada y a la salida. El sistema cuenta con un destructor de ozono. Además, el equipo dispone de un detector de ozono ambiental (Anseros, SEN 6060-S) conectado a una alarma para la vigilancia continua.





**Figura 3.26** - Planta piloto de ozonización ubicada en las instalaciones del Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA.

Por otro lado, la producción de ozono puede ser conectada a un reactor CPC para poder llevar a cabo procesos de ozonización bajo radiación solar natural, siendo el esquema de conexiones el que se presenta en la Figura 3.27. La entrada de  $O_3$  al reactor se realiza por medio de uno de los tubos ubicados en la parte baja del reactor CPC, situándose la salida en los tubos finales (en la parte superior del reactor).



**Figura 3.27** - Esquema de conexiones: Planta ozono + CPC

En la siguiente tabla (Tabla 3.10) se presentan las principales características del reactor CPC acoplado a la planta piloto de ozonización.

**Tabla 3.10** – Características principales del reactor CPC (NOVO75) acoplado a la planta de ozono.

Parámetros	CPC (NOVO75)
Volumen iluminado (L)	68,2
Superficie iluminada (m <sup>2</sup> )	2
Volumen total (L)	120
Diámetro interno tubos (mm)	75
Longitud tubos (m)	1,5
Inclinación CPC	37°
Número de tubos	12

Se midió el ozono a la entrada ( $C_{O_3,i}$ , g/Nm<sup>3</sup>) y a la salida ( $C_{O_3,o}$ , g/Nm<sup>3</sup>), de modo que el consumo de ozono de cada muestra,  $O_{3cons,n}$  g/L, se pudo calcular mediante la Ec. 3.7 teniendo en cuenta el caudal de aire de entrada ( $Q_a$  Nm<sup>3</sup>/h) fijado a 0,06 Nm<sup>3</sup>/h y el consumo de ozono de la muestra previa ( $n - 1$ ). Además, se tiene en cuenta el volumen de reacción ( $V_r$ , L) y el tiempo de muestreo ( $t_n$ ).

$$O_{3cons,n} \left( \frac{g}{L} \right) = O_{3cons,n-1} + \frac{Q_a \cdot (C_{O_3,i,n} - C_{O_3,o,n}) \cdot (t_n - t_{n-1})}{V_r} \quad Ec. 3.7$$

Procedimiento experimental en ozonizador. La mezcla de cuatro MC (clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina), 200 µg/L de cada MC, se añadió desde la solución madre (preparada en MeOH) a la matriz de agua. La planta piloto de ozonización acoplada a la columna se utilizó con un volumen total de 12 L, mientras que cuando se acopló al CPC se utilizó un volumen total de 120 L. El generador de ozono se ajustó al 20% de potencia, con una producción de 1,5 g O<sub>3</sub>/h. La toma de muestra se realizó cada 5 min los primeros 15 min, después cada 10 min hasta completar una hora de tratamiento y, finalmente, cada 30 min hasta los 120 min. El ozono residual de las muestras se eliminó burbujando N<sub>2</sub> (durante 1 min). A lo largo del proceso experimental se realizaron diferentes combinaciones, mostradas en la Tabla 3.11. La concentración evaluada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue 1,5 mM (50 mg/L).

**Tabla 3.11** – Combinaciones realizadas utilizando la planta piloto de ozonización a lo largo del plan experimental de la Tesis Doctoral.

	OZONIZACIÓN			OZONIZACIÓN SOLAR		
	DW	NW	SW	DW	NW	SW
O <sub>3</sub> (pH 6)	X	X				
O <sub>3</sub>		X	X			X
O <sub>3</sub> (pH 11)	X					
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		X				X

*Nota:* Si no se indica el pH es porque se trabajó a pH circumneutral. DW = Demineralized Water (agua desmineralizada), NW = Natural Water (agua natural) y SW = Simulated Water (agua simulada).

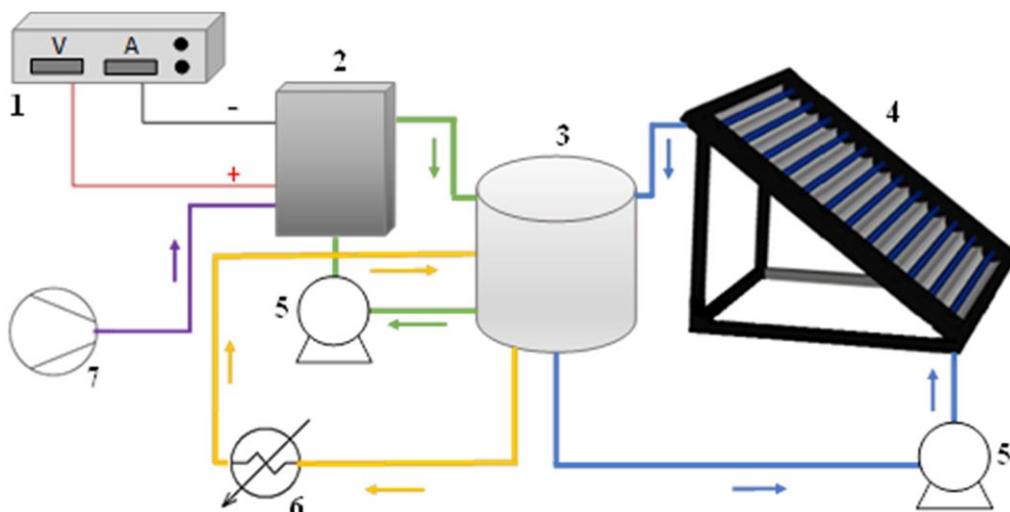
Para todos los experimentos se comienza preparando la matriz de agua con 200  $\mu\text{g/L}$  de cada MC. En los experimentos con la columna (12 L) la mezcla de MC se añadió al agua antes de ser introducida en la columna, mientras que en el caso de los experimentos con CPC (120 L) primero se llenó el reactor con la matriz de agua y luego se añadió la mezcla de MC y se dejó homogeneizar durante 10 min. En este punto se pueden dar dos opciones:

- $\text{O}_3$ : Tras la homogeneización se comenzó a pasar aire en el sistema y tras ello se encendió el generador de ozono para así dar comienzo al experimento. En el caso de los experimentos con radiación solar, el reactor se destapó inmediatamente después de encender el generador de ozono.
- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ : Se añadió la concentración establecida de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y tras unos minutos de homogeneización se continuó con el proceso a).

Tras la finalización de los experimentos, tanto la columna como el reactor CPC, se limpiaron con agua desmineralizada, realizando varios lavados para asegurar su completa limpieza.

#### 3.3.2.4 Planta piloto de electro-Fenton y electro-foto-Fenton

Los procesos SPEF a escala de planta piloto han sido realizados en combinación con un fotorreactor solar CPC por la Unidad de Tratamientos Solares de Agua en las instalaciones de la PSA. El esquema de la planta piloto se presenta en la Figura 3.28. El sistema electroquímico consistió en cuatro celdas electroquímicas (Electro MP-Cell) adquiridas de ElectroCell (Figura 3.29a) instaladas en paralelo y conectadas a un tanque de 100 L y a un fotorreactor solar CPC (Figura 3.29b). Esta configuración confiere una gran versatilidad al sistema, ya que permite el desarrollo de ensayos electroquímicos (con el número de celdas deseado) con y sin la combinación con el fotorreactor CPC. Alternativamente, el sistema permite realizar pruebas solares sin que la solución pase a través de las celdas electroquímicas.



**Figura 3.28** - Esquema de la planta piloto electroquímica. Principales componentes: (1) fuente de alimentación, (2) ElectroCell con ánodo BDD y cátodo de carbono-PTFE (electrodo de difusión de gas), (3) tanque, (4) fotorreactor solar CPC, (5) bombas centrífugas, (6) intercambiador de calor, (7) compresor de aire [Salmerón y col., 2021].

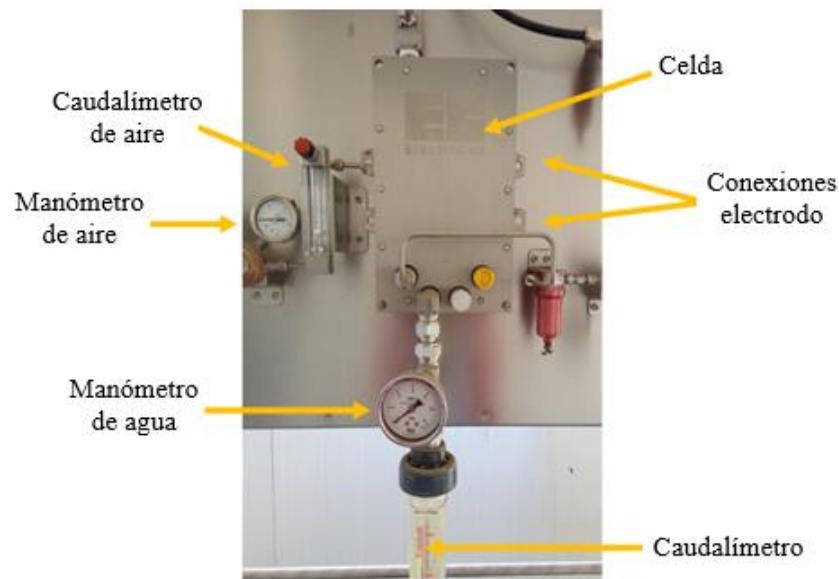


**Figura 3.29** - Imágenes de los principales componentes de la planta piloto electroquímica: a) Electro MP-Cells, b) Fotorreactor solar CPC.

Cada celda electroquímica está formada por una malla de niobio cubierta con una fina película de BDD como ánodo y un electrodo de difusión de gas (gas-diffusion electrode, GDE) de carbono-PTFE como cátodo, ambos con una superficie de  $0,01 \text{ m}^2$ . La celda tiene una configuración de filtro-prensa, por lo que fue necesario utilizar placas separadoras, que permiten flujo a través de ellas, de plástico tanto para mantener los electrodos separados entre sí como para separarlos de las partes inicial y final de la celda. Cada una de ellas tiene 6 mm de ancho y disponen de canales de entrada y salida específicos para los flujos de aire y agua. En este caso, se aseguró que el aire pasara detrás del cátodo de carbono-PTFE para suministrarle oxígeno y que el flujo de agua pasara por el ánodo. Para evitar fugas, se utilizaron juntas de goma (1 mm de ancho) en el montaje de los diferentes componentes, aplicando un par máximo de 10 Nm evitando la deformación y rotura de las piezas de plástico.

Un compresor de aire ABAC de 1,5 kW suministró aire comprimido al cátodo GDE. El aire de entrada a la celda (Figura 3.30) se reguló con un regulador de presión Spectrotec LT2000 NG y un caudalímetro Tecfluid 2100 estableciendo una presión y caudal fijos en cada caso.





*Figura 3.30 - Instrumentación para monitorear las entradas de aire y agua a la celda, así como las conexiones de los electrodos a la fuente de alimentación.*

Una bomba LAFERT ST 90L L2 de 1,8 kW hace circular el agua hacia la celda a través de tuberías de acero inoxidable de  $\frac{3}{4}$ " de diámetro. En la entrada de agua se instalaron un caudalímetro Tecfluid PT11 y un manómetro AISI 316L para monitorizar estos parámetros, pero a lo largo de los experimentos llevados a cabo, el caudal se reguló mediante la potencia de la bomba, controlada mediante un modulador de frecuencia ACS355-03E-05A6-4 de ABB. Al operar el sistema, es crucial garantizar que la presión del aire sea siempre más alta que la presión del agua para evitar que pase al circuito de aire.

Los electrodos se conectaron a una unidad de suministro de energía Delta Electronika 70 – 22 con una salida límite de 70 V y 22 A. Cuando está activa, esta unidad suministra una corriente constante al sistema, mientras muestra una caída de voltaje de la celda.

El fotorreactor solar CPC fue alimentado directamente desde el tanque a través de tuberías de polietileno de alta densidad de 1" con una bomba magnética PAN World de 0,75 kW regulada por un modulador de frecuencia VAT-3FD (General Electric) monitoreando el flujo con un caudalímetro Tecfluid PT11. El fotorreactor solar CPC tiene una superficie total iluminada de  $2 \text{ m}^2$ , con 10 tubos de vidrio de borosilicato de 1,5 m de longitud y 45 mm de diámetro interior con un volumen irradiado de 23 L. El fotorreactor se instaló en una plataforma de aluminio inclinada  $37^\circ$  según las coordenadas geográficas de PSA ( $37^\circ \text{ N}$ ,  $2,4^\circ \text{ W}$ ). Finalmente, la planta piloto se acopló a un sistema de control automático de temperatura desarrollado por ECOSYSTEM S.L., que contenía un enfriador de agua y dos resistencias eléctricas para mantener la temperatura controlada durante los experimentos.

Los procesos electroquímicos tienen que aplicarse en aguas con conductividad alta para permitir el flujo de electrones, por lo que se desarrollaron los experimentos en una solución acuosa con 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El volumen de agua tratada en experimentos de electrooxidación fue de 30 L, mientras que cuando se combinó con el fotorreactor solar CPC, el volumen total fue de 75 L.

*Procedimiento experimental en electroquímica.* Se adiciona la matriz de agua al depósito (30 L para EF y 75 L para SPEF), y los MC a 200 µg/L de cada uno (clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina). Homogeneización de 15 – 20 minutos. Se conecta el sistema de control de temperatura para mantener 25 (± 5) °C. Si es necesario, se ajusta el pH agregando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En los experimentos de EF o SPEF (0,1 mM de Fe<sup>3+</sup>), cuando se trabajó a pH circumneutral se utilizó EDDS (Fe<sup>3+</sup>:EDDS de 1:2). Se ajusta el flujo de agua, mientras la presión y el flujo de aire se ajustan manteniendo la presión de aire ligeramente por encima de la presión de agua. Con todos los parámetros de operación estables, se toma una muestra inicial y se inicia el experimento. El tratamiento con EF se inició encendiendo la fuente de alimentación de los electrodos (para SPEF además se destapó el reactor CPC). Se tomaron muestras a intervalos de tiempo más cortos al inicio del experimento, y posteriormente cada 30 min. Una vez finalizado cada experimento, se limpia el sistema con una solución ácida a pH 3 (HCl y agua desmineralizada), y finalmente la planta piloto se enjuaga tres veces con agua desmineralizada.

En aquellos casos en los que se consideró oportuno se calculó el consumo energético obtenido en kWh/m<sup>3</sup>. Dicho cálculo se llevó a cabo por medio de la Ec. 3.8:

$$(\text{kWh}/\text{m}^3)_n = (\text{kWh}/\text{m}^3)_{n-1} + \frac{I \cdot V_{\text{cell}} \cdot ((t_n - t_{n-1})/60)}{V} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde se necesita conocer la intensidad de corriente aplicada ( $I$ , A), la tensión de la celda ( $V_{\text{cell}}$ , V), el consumo de energía de la muestra previa ( $n - 1$ ), el volumen total ( $V$ , L) y el tiempo de muestreo ( $t_n$ ).

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El creciente interés en la reutilización de agua y la aparición de regulaciones más estrictas, están acelerando el interés en la búsqueda de nuevos tratamientos o combinación de tratamientos que sean económicamente viables, innovadores e inofensivos para el medioambiente, para poder ser implementados a gran escala. A lo largo del presente documento se han descrito y planteado los principales AOPs estudiados (tecnología solar ZVI, ozono/solar y electro-oxidación).

El capítulo de Resultados y Discusión se ha dividido en las siguientes secciones, donde se presentan y discuten los principales resultados:

- 1) *Evaluación de fuentes comerciales de ZVI en combinación con energía solar para eliminar microcontaminantes del agua natural a pH circumneutral.*
- 2) *Eliminación de microcontaminantes mediante procesos solares de ZVI a pH circumneutral: efecto de la matriz de agua y de los agentes oxidantes.*
- 3) *Eliminación de microcontaminantes en fotorreactores solares a escala planta piloto con nanopartículas de ZVI obtenidas de alpechín.*
- 4) *Nuevo enfoque a los procesos solares de oxidación avanzada para la eliminación de sustancias prioritarias basadas en la electrooxidación y la ozonización a escala planta piloto.*

En las tres primeras secciones se presenta un estudio de la aplicación de la tecnología solar ZVI como tratamiento terciario para eliminar una mezcla de cuatro MC a baja concentración (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) llevado a cabo a pH circumneutral. Se han evaluado diferentes posibilidades no estudiadas como el uso de EDDS como agente complejante del hierro y dos agentes oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) en combinación con el uso de radiación solar natural. Además, se ha evaluado el efecto en diferentes matrices de aguas simuladas y reales. Todo el estudio ha sido enfocado para poder aplicar la tecnología solar con ZVI a escala planta piloto. Cabe destacar que se presenta el primer estudio llevado a tal escala con ZVI. Finalmente, en la última sección se presenta un estudio comparativo de varios AOPs solares llevados a cabo también a pH circumneutral, como el proceso de foto-electro-Fenton solar, y la ozonización solar, para la eliminación de cuatro MC objetivo (clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina) a baja concentración y en diferentes matrices de agua. La intención fundamental ha sido disponer de herramientas variadas que permitan tomar decisiones en cuanto al tratamiento adecuado a elegir al mismo tiempo que desarrollar protocolos para conocer la eficiencia de diferentes tipos de AOPs.

#### 4.1 Evaluación de fuentes comerciales de ZVI en combinación con energía solar para eliminar microcontaminantes del agua natural a pH circumneutral

Existen varios estudios donde se han evaluado diferentes concentraciones iniciales de ZVI, desde mg/L hasta g/L [Hayat y col., 2019], materiales comerciales o sintetizados (polvo, nanopartículas, lana de acero, etc.) [Hayat y col., 2019], con diferentes concentraciones iniciales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,5 – 50 mM) y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (0,5 – 15 mM) [Yuan y col., 2016; Hayat y col., 2019]. Prácticamente todos los estudios que se encuentran en literatura son bajo condiciones de oscuridad y hay muy pocos estudios evaluando el comportamiento del ZVI bajo radiación solar natural [Cuervo Lumbaqué y col., 2019a]. Teniendo en consideración que las concentraciones de hierro en el rango de 1 – 20 mg/L (0,02 – 0,36 mM) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 10 a 100 mg/L (0,3 – 3 mM) a pH circumneutral se consideran condiciones suaves del proceso de foto-Fenton [Gomis y col., 2015; Kanakaraju y col., 2018], el primer estudio que se ha desarrollado en esta Tesis Doctoral con ZVI se centró también en el uso de concentraciones bajas (dentro de los rangos anteriormente mencionados) de los principales reactivos (ZVI,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) para poder compararlo con foto-Fenton homogéneo en condiciones similares.

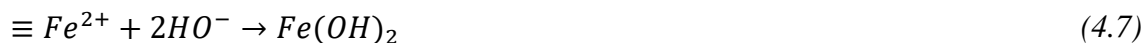
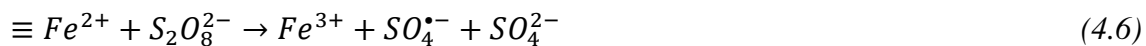
Este estudio fue realizado con ZVI bajo radiación solar natural a pH circumneutral, en combinación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) utilizando tres fuentes comerciales de ZVI diferentes (lana de acero, ZVI-SW, y dos microesferas en polvo, ZVI-MS y ZVI-S). Por un lado, se llevó a cabo la evaluación de los diferentes mecanismos que intervienen en la corrosión del ZVI, estudiando las contribuciones individuales de los procesos que intervienen en la degradación de los MC. Se evaluaron la adsorción, la fotólisis solar y el mecanismo de fotocatalisis convencional basado en semiconductores por el efecto de los posibles óxidos de hierro generados en la superficie del ZVI. Se abordó también la corrosión por oxidación debido a que el proceso no se realiza en ausencia de oxígeno. Además, se incluyeron diferentes estrategias de adición de agentes oxidantes (dosis secuencial o bien dosis inicial única). Se utilizó imidacloprid como MC objetivo a una concentración de 1 mg/L (mayor de la considerada habitual para MC) para poder observar tendencias claras en los efectos de los diferentes mecanismos estudiados. Finalmente, la mejor fuente de ZVI y estrategia de dosificación de agentes oxidantes fue utilizada para degradar una mezcla de cuatro MC (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) a baja concentración (100  $\mu\text{g/L}$  de cada uno) en agua natural a pH circumneutral.

Se realizaron también experimentos con procesos ya estudiados con anterioridad como solar/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  y solar/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  utilizando  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para comparar los resultados con los de ZVI. Las concentraciones iniciales de ZVI de 0,5 g/L ( $\sim 9$  mM) de ZVI-SW y 55,8 mg/L (1 mM) de ZVI-MS y ZVI-S se seleccionaron en base a experimentos preliminares y porque demasiado ZVI podría ser contraproducente debido a la proliferación de reacciones secundarias [Segura y col., 2013; Cuervo Lumbaqué y col., 2019a] o podría dar lugar a una elevada turbidez en el reactor, impidiendo así el desarrollo del proceso solar. Al comparar lana de acero con microesferas de polvo, la masa de la lana de acero fue mayor que la masa del ZVI en polvo. El objetivo fue que la cantidad fuese lo suficientemente grande como para garantizar que, si se

producía una corrosión significativa, se pudiera cuantificar adecuadamente el hierro. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor de vidrio de borosilicato con 2 L de agua natural, y el objetivo del tratamiento fue lograr una degradación del 80% del contenido total de MC para permitir una comparación de resultados en un nivel coherente de degradación. La matriz de agua utilizada en el desarrollo de estos experimentos fue agua natural, eliminando la mayor parte de los carbonatos/bicarbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ) mediante reacción con ácido sulfúrico bajo agitación durante 24 h antes de la realización de los experimentos. El valor promedio inicial de carbonatos/bicarbonatos fue de alrededor de 458 mg/L (CIT  $\approx$  90 mg/L), y se adicionó ácido hasta alcanzar valores de 77 mg/L (CIT = 15 mg/L).

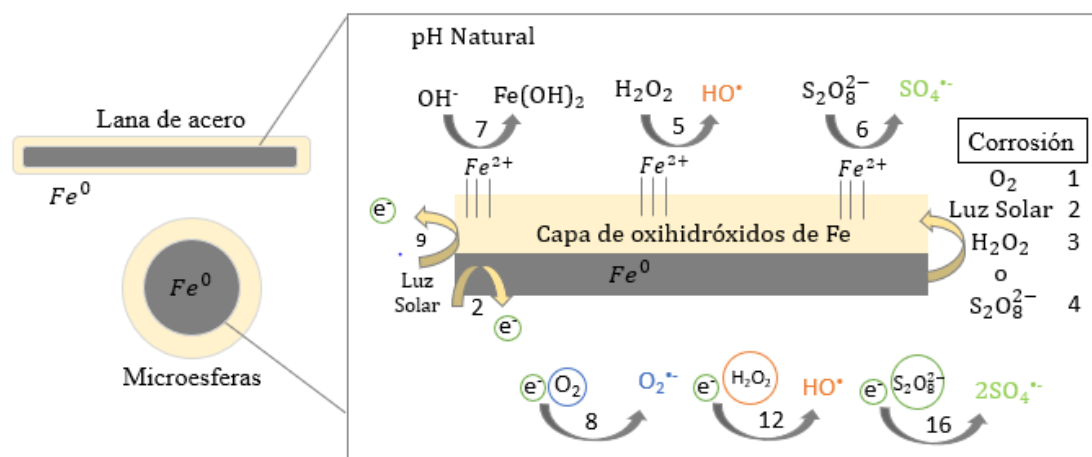
#### 4.1.1 Estudio de la corrosión de ZVI

El ZVI en agua sufre una serie de reacciones que hace que se vaya corroyendo, por lo tanto, es importante evaluar los diferentes mecanismos de corrosión que se pueden dar en el sistema bajo estudio a las condiciones de operación que se han fijado. Se estudiaron cuatro mecanismos de corrosión diferentes (Figura 4.1): (i) aire/ZVI en oscuridad (R. 4.1), (ii) solar/ZVI (R. 4.2), (iii)  $\text{H}_2\text{O}_2$ /ZVI en oscuridad (R. 4.3) y (iv)  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /ZVI también en oscuridad (R. 4.4). Se ha monitorizado la evolución de  $\text{Fe}^{2+}$  y Fe total durante los procesos. Estos mecanismos se estudiaron tanto a pH ácido como a pH circumneutro, pudiendo así comprobar lo que se indica en la literatura respecto a que la generación de  $\text{Fe}^{2+}$  y Fe total disuelto es mayor a pH ácido que a pH neutro [Sun y col., 2016]. Debido a que la concentración de hierro requerida para la eliminación de MC no es alta [Klamerth y col., 2013; Miralles-Cuevas y col., 2015; Santos-Juanes y col., 2017b], los resultados obtenidos de la corrosión de las fuentes de ZVI empleadas se evaluaron a pH circumneutro.



La corrosión (R. 4.1 – 4.4) favorece la aparición del proceso de Fenton heterogéneo con  $\text{Fe}^{2+}$  anclado al ZVI (R. 4.5) o la generación de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  cuando se trabaja con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (R. 4.6). Barndök y col. (2016b), sugirieron que el  $\text{Fe}^{2+}$  resultante en R. 4.2 y R. 4.3 (a pH circumneutro) permanece anclado a la superficie del ZVI, donde tiene lugar la reacción clásica de Fenton (R. 4.5) [Barndök y col., 2016b]. Cao y col. (2018), propusieron otras vías de reacción como la generación de  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (especie predominante a pH más alto) por R. 4.8 debido a los electrones ( $e^-$ )

) liberados por R. 4.2 [Cao y col., 2018]. Además, se ha descrito en la literatura la generación de oxi-hidróxidos de hierro en la superficie del ZVI, como goethita ( $\alpha$ -FeOOH), magnetita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), etc., por reacción de ZVI con oxígeno disuelto, H<sub>2</sub>O y otros iones de la matriz de agua (ej. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [Phillips y col., 2000; Sun y col., 2016; Zhang y col., 2018].

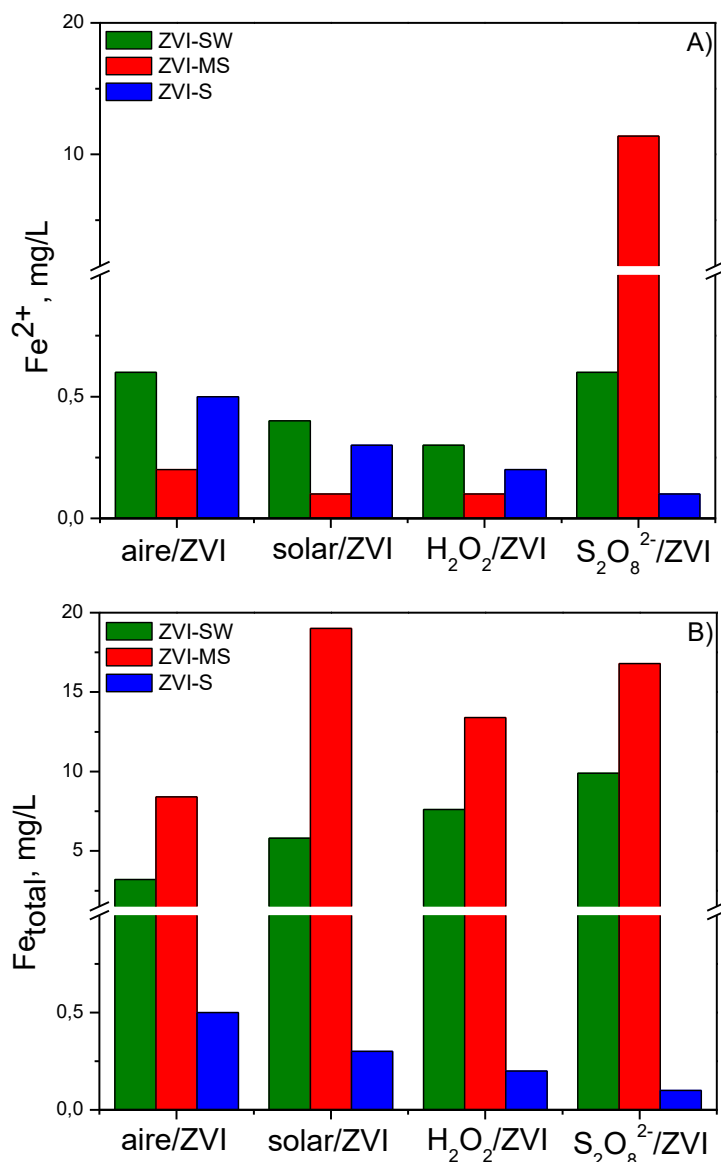


**Figura 4.1** - Principales mecanismos de reacción de ZVI a pH neutro con agentes oxidantes. Los números hacen referencia a las diferentes reacciones relacionadas con la aplicación de ZVI en este estudio.

En la Figura 4.2 se presentan los resultados de Fe<sup>2+</sup> y Fe total liberados después de 180 min de las tres fuentes de ZVI consideradas en esta sección. El proceso aire/ZVI (R. 4.1) mostró una mayor liberación de Fe total que de Fe<sup>2+</sup> solo con ZVI-SW y ZVI-MS y una ligera diferencia con el ZVI-S. El Fe<sup>2+</sup> resultante fue muy similar para ZVI-SW y ZVI-S siendo aproximadamente de 0,6 mg/L, mientras que para el caso de ZVI-MS fue de 0,2 mg/L. Por el contrario, ZVI-MS fue la fuente de la cual se liberó mayor cantidad de Fe total (Figura 4.2) (~ 8 mg/L) seguida de ZVI-SW (~ 4 mg/L) y ZVI-S (~ 0,5 mg/L). Durante el proceso aire/ZVI, se midió la generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (R. 4.1), pero éste no se detectó en ningún momento. Lee y col. (2015), explicaron que, bajo pH neutro, las nanopartículas de ZVI en los sistemas O<sub>2</sub>/ZVI son solo una fuente de Fe<sup>2+</sup>, y R. 4.7 es predominante, dando lugar a que el hierro precipite [Lee y col., 2015].

En las pruebas de solar/ZVI, se observó que la concentración de Fe<sup>2+</sup> liberada siguió el mismo orden que aire/ZVI: ZVI-SW > ZVI-S > ZVI-MS, siendo 0,4 mg/L la concentración más alta alcanzada. En el caso del Fe total el orden seguido fue ZVI-MS (18 mg/L) > ZVI-SW (6 mg/L) > ZVI-S (0,3 mg/L).





**Figura 4.2** -  $Fe^{2+}$  (A) y  $Fe$  total (B) liberados de diferentes fuentes de ZVI a pH circunneutro con aire, radiación solar natural,  $H_2O_2$  y  $S_2O_8^{2-}$ . Condiciones experimentales:  $[ZVI-SW]=0,5$  g/L,  $[ZVI-MS]=55,8$  mg/L,  $[ZVI-S]=55,8$  mg/L,  $[H_2O_2]=0,5$  mM y  $[S_2O_8^{2-}]=0,5$  mM.

Cuando se trabajó en presencia de  $H_2O_2$  (0,5 mM), el comportamiento general fue muy similar al obtenido con aire/ZVI y solar/ZVI tanto para el  $Fe^{2+}$  como para el Fe total liberado. Sin embargo, al trabajar en presencia de  $S_2O_8^{2-}$  (0,5 mM), el  $Fe^{2+}$  liberado cambió sustancialmente siendo el orden  $ZVI-MS > ZVI-SW > ZVI-S$ . En general, los resultados indicaron que la corrosión por  $S_2O_8^{2-}$  fue mayor, especialmente para ZVI-MS.

Finalmente, se puede concluir que trabajando a pH circunneutro y con bajas concentraciones de ZVI, la liberación de  $Fe^{2+}$  fue baja en general, excepto para ZVI-MS, que lixivió aproximadamente 10 mg/L de  $Fe^{2+}$  con  $S_2O_8^{2-}$ . Es importante mencionar que al final de las pruebas de corrosión (180 min), todas las fuentes de ZVI estaban completamente corroídas, lo que dificultaba su reutilización. Este hecho contradice numerosos estudios publicados en la literatura, que indicaron la recuperación y reutilización de las fuentes de ZVI [Yuan y col., 2016; Cuervo Lumbaque y col., 2019a; Hayat y col., 2019]. Esta situación puede también estar

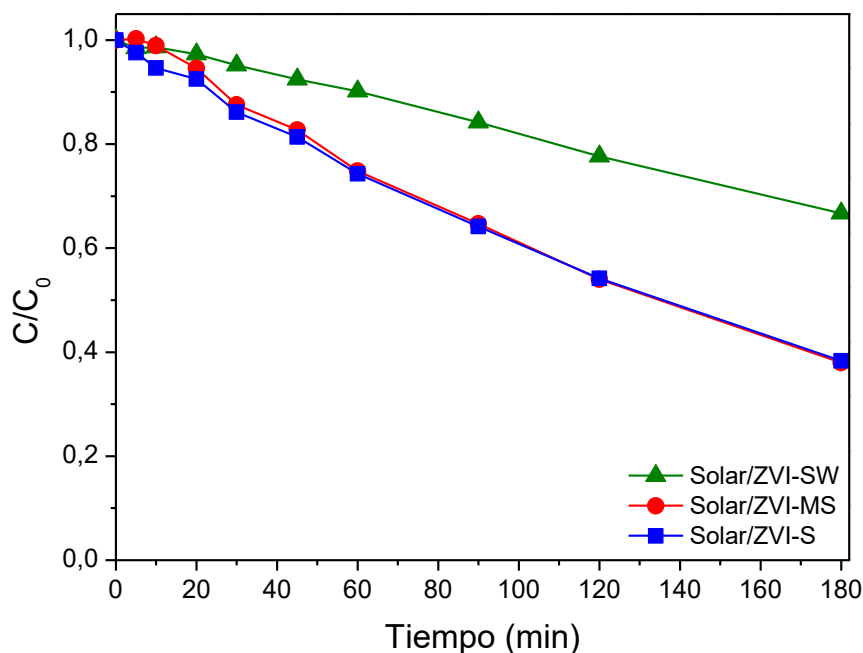
influenciada por la concentración de ZVI utilizada (0,5 g/L ZVI-SW y 55,8 mg/L ZVI-MS y ZVI-S), que en comparación con las reportadas en otros estudios se consideran bajas. Al utilizar grandes cantidades de ZVI no es posible apreciar el deterioro de la fuente de ZVI y permite su reutilización [Sciscenko y col., 2021]. El trabajar con elevadas cantidades de reactivo además de ser un problema a nivel económico, puede suponer un obstáculo muy importante a la hora de llevar el proceso a una escala mayor, como se comentará en la sección 4.3 de este documento.

#### **4.1.2 Adsorción de contaminantes, fotólisis solar, y proceso solar/ZVI**

Se llevaron a cabo una serie de ensayos de control de degradación de imidacloprid (1 mg/L), como la adsorción, fotólisis solar y pruebas de solar/ZVI, para determinar la contribución de cada proceso en el proceso global solar/ZVI/agente oxidante. Además, se evaluó el posible efecto de formación de oxi-hidróxidos de hierro, como  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Sun y col., 2016] [Zhang y col., 2018] que podrían actuar como semiconductores.

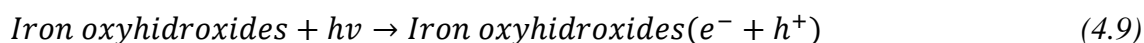
Sun y col. (2016), mencionaron que el pH circumneutro puede favorecer el proceso de adsorción debido a que: (i) la baja corrosión de ZVI preserva las fases sólidas de hierro y/o (ii) aumenta la densidad de electrones debido al Fe<sup>2+</sup> anclado en la capa de óxido de hierro generada durante las etapas de corrosión [Sun y col., 2016]. En este caso, los experimentos realizados a pH circumneutro en condiciones de oscuridad, no mostraron adsorción significativa de imidacloprid después de 300 min cuando se utilizaron ZVI-MS y ZVI-S. Con ZVI-SW, la adsorción fue del 10% en 180 min, probablemente favorecida por su morfología (sólido esponjoso), que proporciona una mayor superficie de contacto.

La fotólisis de imidacloprid bajo radiación solar alcanzó una degradación del 54% en 180 min. Mientras que, en el proceso solar/ZVI se alcanzó una degradación del 60% de imidacloprid al final del experimento (180 min) con ZVI en polvo (ZVI-MS y ZVI-S). Sólo un 33% de degradación de imidacloprid fue alcanzado con la lana de acero (ZVI-SW) Figura 4.3.



**Figura 4.3** - Degradación de imidacloprid en agua natural por solar/ZVI a pH circunneutro utilizando tres fuentes comerciales de ZVI. Condiciones experimentales:  $[ZVI-SW]=0,5g/L$ ,  $[ZVI-MS]=[ZVI-S]=55,8 mg/L$ .

En varios estudios se ha observado la degradación de contaminantes orgánicos por la presencia de oxi-hidróxidos de hierro bajo radiación solar [Phillips y col., 2000; Lee y col., 2015]. La radiación solar y los oxi-hidróxidos de hierro pueden producir especies reactivas de oxígeno (ROS) debido a sus propiedades semiconductoras (R. 4.9 – 4.12). Por ello, uno de los controles que se ha realizado con todos los ZVI evaluados ha sido el proceso solar/ZVI.



La degradación de imidacloprid en el proceso solar/ZVI-SW fue más lenta que durante la fotólisis, probablemente debido al efecto de apantallamiento causado por la lixiviación de hierro total (6,4 mg/L) y el ZVI en sí. Respecto a ZVI-S y ZVI-MS no se observó una diferencia significativa respecto a la fotólisis, ya que solo se consiguió ~5% de degradación adicional de imidacloprid con el proceso solar/ZVI en comparación con la fotólisis solar. El hierro lixiviado fue de 0,6 mg/L para ZVI-MS e insignificante para ZVI-S, diez veces menor que para el ZVI-SW. Por ello, de los resultados preliminares puede deducirse que el efecto semiconductor fue insignificante.

#### 4.1.3 Evaluación del proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro

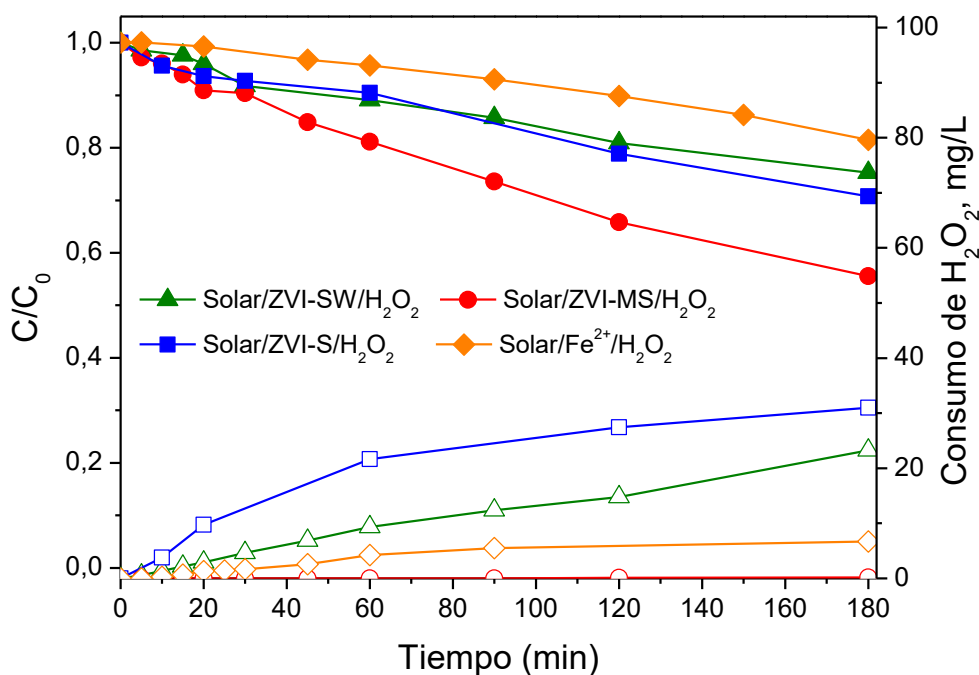
Previo a evaluar el proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se decidió llevar a cabo la evaluación de ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con 1 mg/L de imidacloprid y 0,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En cuanto a ZVI, se utilizaron 0,5 g/L para ZVI-SW y 55,8 mg/L para ZVI-MS y ZVI-S.

No hubo degradación significativa de imidacloprid después de 180 min con ninguna de las fuentes de ZVI en polvo que fueron probadas, pero se obtuvo una degradación del 18% con ZVI-SW con un consumo de 1,2 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El elevado consumo de peróxido de hidrógeno sin observar degradación de los contaminantes es debido a la R. 4.3, donde principalmente el ZVI es corroído. Furia y col. (2021) indicaron que trabajando a valores de pH entre 5 – 7, es posible evitar la pérdida de eficiencia en el proceso aumentando la concentración de ZVI y/o de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, siempre y cuando este aumento se haga hasta valores óptimos conocidos, ya que un exceso de estos reactivos también puede producir una pérdida de eficiencia del proceso, retrasando la producción de HO<sup>•</sup> [Furia y col., 2021]. También se obtuvo un elevado Fe total lixiviado (12,9 mg/L) del ZVI durante el proceso. Cabe destacar que la concentración de Fe total lixiviado se encuentra en el mismo rango descrito en el estudio de corrosión cuando se evaluó la corrosión en el proceso ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Apartado 4.1.1).

Dado que en el sistema ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el elevado consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se debe principalmente a su intervención en las reacciones secundarias de corrosión, se decidió probar dos estrategias para la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante los experimentos solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (i) adiciones secuenciales de 0,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tan pronto como fuera inferior a 0,1 mM (Figura 4.4) y (ii) una única dosis inicial de 3 mM (Figura 4.5). Dado que en este estudio se busca trabajar con el proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en condiciones suaves de foto-Fenton, no se incrementó la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por encima de 3 mM.

En general, para todas las fuentes de ZVI, la degradación de imidacloprid y el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fueron mayores con la dosis inicial única de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las bajas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en los ensayos con adiciones secuenciales limitaron la velocidad de reacción del proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Una mayor concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con una única dosis inicial favoreció la reacción R. 4.3, generando una mayor cantidad de Fe<sup>2+</sup> anclado en la superficie del ZVI, que, posteriormente, aumentó la producción de HO<sup>•</sup> a través de R. 4.5 y lixivió una cantidad significativa de hierro a través de R. 4.7. Esto concuerda con los resultados encontrados por GilPavas y col. (2019), quienes observaron que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un factor limitante para el uso de ZVI debido al alto consumo asociado a la corrosión de ZVI (R. 4.3), siendo necesaria una alta concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para mejorar la eficiencia del tratamiento [GilPavas y col., 2019].

En los experimentos solar/ZVI-SW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con adición secuencial (dos adiciones de 0,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la degradación de imidacloprid fue del 31% y se lixiviaron 4,5 mg/L de Fe total. Cuando se utilizó ZVI-MS, la degradación de imidacloprid fue del 44% con lixiviación de Fe total mucho menor (0,6 mg/L), mientras que la degradación de imidacloprid fue del 29% con ZVI-S con una lixiviación de Fe total de 0,2 mg/L (Tabla 4.1). En el caso de ZVI-MS y ZVI-S solo se realizó una adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya que no hubo un consumo excesivo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

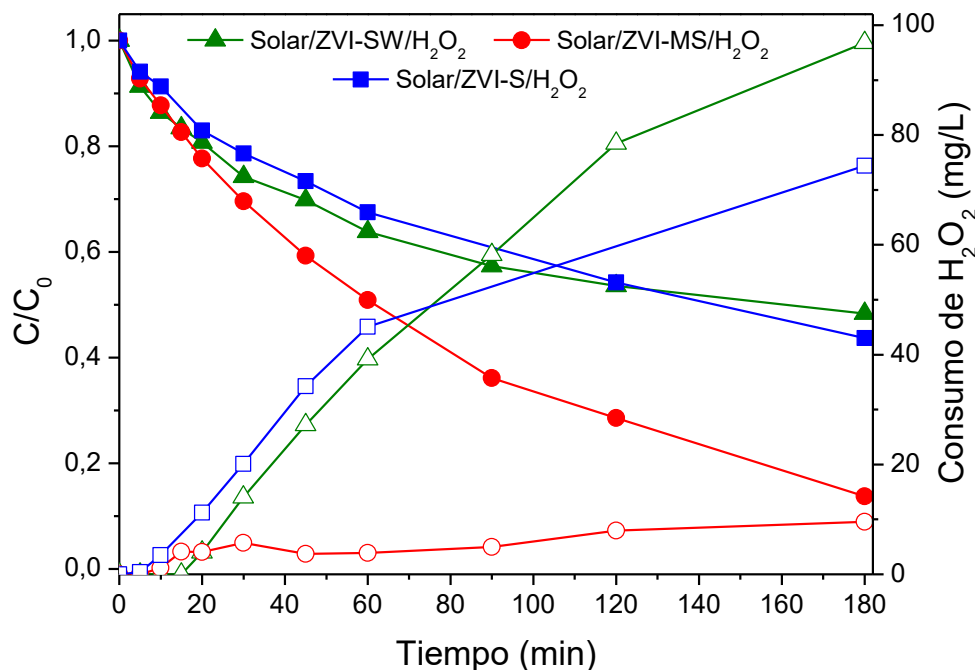


**Figura 4.4** - Degradación de imidacloprid (símbolos sólidos) y consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (símbolos vacíos) por solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro. Adición secuencial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,5 mM. Condiciones experimentales: [ZVI-SW]=0,5 g/L, [ZVI-MS]=[ZVI-S]= 55,8 mg/L y [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=10 mg/L.

Para evaluar la contribución del Fe<sup>2+</sup> precipitado al proceso se realizó una prueba control a pH circumneutro usando FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O como fuente de hierro (Figura 4.4). Se añadió H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en dosis de 0,5 mM y la concentración de Fe<sup>2+</sup> fue de 10 mg/L (concentración media de hierro liberada en experimentos de corrosión). La degradación de imidacloprid fue del 18% con 0,53 mM de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este resultado nos hizo considerar que entre el 20 – 30 % de la degradación de imidacloprid cuando se aplica el proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede ser atribuida al efecto del hierro precipitado después de lixiviar y a los óxidos de hierro que también lixivian al medio.

En los experimentos con una única dosis inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 4.5), la única fuente de ZVI que produjo una concentración de Fe total significativa fue ZVI-SW (18,1 mg/L), ya que los experimentos con ZVI-MS y ZVI-S dieron lugar a concentraciones de Fe total lixiviado inferiores a 0,5 mg/L (Tabla 4.1). Esto demostró que, en las condiciones estudiadas, las fuentes de polvo eran mucho más resistentes a la lixiviación que la lana de acero. El consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con ZVI-SW y ZVI-S fue de 2,8 mM y 2,2 mM, respectivamente, mientras que fue de solo 0,30 mM con ZVI-MS. La degradación de imidacloprid alcanzada fue del 86%, 56% y 52% para ZVI-MS, ZVI-S y ZVI-SW, respectivamente. En el caso de ZVI-SW y ZVI-S, la degradación de imidacloprid se debió a la suma de la reacción R. 4.5 y, probablemente, el proceso de foto-Fenton heterogéneo. Ambos mecanismos conducen a un alto consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Con respecto a ZVI-MS, la degradación de imidacloprid fue mayor, pero el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue menor que con las otras fuentes de ZVI por lo que el mecanismo de degradación es diferente que el de los otros dos casos. Como se explicó anteriormente, la corrosión de ZVI-MS por radiación solar es considerable (R. 4.2), generando una alta concentración de Fe total. Esta reacción, a su vez, genera electrones, que reaccionan con O<sub>2</sub>, produciendo O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (R. 4.8), o con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produciendo HO<sup>•</sup> (R. 4.12). La producción de radicales mediante esta reacción consume menos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que en

el proceso foto-Fenton heterogéneo y podría explicar el porcentaje de degradación tan elevado alcanzado con el proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.5** - Degradación de imidacloprid (símbolos sólidos) y consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (símbolos vacíos) por solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutral. Dosis inicial única de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 3 mM. Condiciones experimentales: [ZVI-SW]= 0,5 g/L, [ZVI-MS]=[ZVI-S]= 55,8 mg/L.

Se calcularon las constantes cinéticas para los principales procesos involucrados: solar/ZVI, ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, las cuales se muestran en la Tabla 4.1 junto a los procesos donde no intervino el ZVI. Las contribuciones relativas de los procesos individuales se pueden calcular dividiendo sus constantes cinéticas ( $k_{ZVI/H_2O_2}$  y  $k_{solar/ZVI}$ ) por la constante cinética del proceso general ( $k_{solar/ZVI/H_2O_2}$ ). Por tanto, en los experimentos que fueron llevados a cabo con la dosis única de 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la contribución del proceso solar/ZVI fue del 27,5%, 50% y 62,4% para ZVI-SW, ZVI-MS y ZVI-S, respectivamente. En el caso de ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la contribución fue del 10% para ZVI-SW e insignificante para ZVI-S y ZVI-MS. Finalmente, las contribuciones del proceso global (solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para cada fuente de ZVI fueron del 62,4%, 50% y 37,6% para ZVI-S, ZVI-MS y ZVI-SW, respectivamente. Estos resultados demuestran la importancia del proceso solar/ZVI en el proceso global, especialmente con las fuentes de polvo (ZVI-MS y ZVI-S), ya que las reacciones R. 4.2 y R. 4.9, parecen ser las responsables de la generación de radicales y la degradación del contaminante.

Buscando alcanzar el objetivo del 80% de eliminación de MC, se obtuvo que solo ZVI-MS alcanzó este valor. Sin embargo, el tiempo de tratamiento (157 min) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mM) necesarios son muy elevados si se comparan con otros procesos bien conocidos como el foto-Fenton solar a pH neutro utilizando agentes complejantes de hierro [Miralles-Cuevas y col., 2014; De la Oba y col., 2017] o la ozonización [Nahim-Granados y col., 2020; Roccamante y col., 2020].

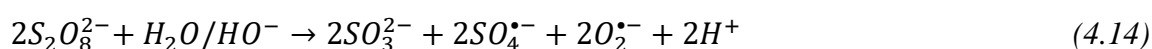
**Tabla 4.1** – Constantes cinéticas, porcentajes de degradación, consumos de oxidantes y hierro total liberado durante todos los procesos evaluados con 1 mg/L de imidacloprid.

Tratamientos a pH circunneutro	k (min <sup>-1</sup> )	%degradación/ tiempo, min	Consumo oxidante (mM)	F <sub>Etotal</sub> , (mg/L)
<b>Ensayos de control</b>				
Fotólisis solar de Imidacloprid	0,0053	54/180	--	--
Solar/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0008	18/180	0,53	10,3
Solar/Fe <sup>2+</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	0,0020	40/180	0,07	8,3
<b>ZVI-SW</b>				
Solar/ZVI	0,0022	33/180	--	6,4
ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mM)	0,0008	18/180	1,24	20,7
Solar/ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Dosis de 0,5 mM)*	0,0020	31/180	0,68	4,5
Solar/ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Dosis única de 3 mM)	0,0080	52/180	2,84	18,1
ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (0,5 mM)	0,0059	59/180	0,39	13,4
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis de 0,5 mM)*	0,0100	80/180	0,42	6,8
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis única de 1 mM)	0,0267	80/60	0,40	10,0
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis única de 3 mM)	0,0944	80/18	0,58	16,3
<b>ZVI-MS</b>				
Solar/ZVI	0,0055	62/180	--	0,6
ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mM)	--	0/180	--	3,0
Solar/ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Dosis de 0,5 mM)*	0,0032	44/180	0,17	0,6
Solar/ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Dosis única de 3 mM)	0,0110	80/157	0,30	0,07
ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (0,5 mM)	0,0002	9,4/180	0,11	1,5
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis de 0,5 mM)*	0,0224	80/60	0,014	1,2
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis única de 1 mM)	0,0385	80/45	0,052	7,8
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis única de 3 mM)	0,0969	80/20	0,12	7,2
<b>ZVI-S</b>				
Solar/ZVI	0,0053	61/180	--	0,01
ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mM)	--	0/180	0,11	1,0
Solar/ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Dosis de 0,5 mM)*	0,0020	29/180	0,92	0,25
Solar/ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Dosis única de 3 mM)	0,0085	56/180	2,18	0,14
ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (0,5 mM)	0,0002	8/180	0,12	0,03
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis de 0,5 mM)*	0,0183	80/79	0,035	0,01
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis única de 1 mM)	0,0367	80/45	0,09	0,15
Solar/ZVI/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Dosis única de 3 mM)	0,0951	80/20	0,13	0,20

(\*) Adiciones secuenciales de 0,5 mM de agente oxidante

#### 4.1.4 Activación de persulfato por ZVI bajo radiación solar a pH circumneutro

Como ya se ha comentado, la corrosión de ZVI por  $S_2O_8^{2-}$  se basa en R. 4.4. Si el  $Fe^{2+}$  generado permanece anclado a la superficie de ZVI, el mecanismo de reacción de  $S_2O_8^{2-}$  produce  $SO_4^{\bullet-}$  a través de R. 4.6. El  $SO_4^{\bullet-}$  también podría ser producido por R. 4.14, mientras que la producción de  $SO_4^{\bullet-}$  a partir de  $S_2O_8^{2-}$  mediante R. 4.16 es inducida por la corrosión solar de ZVI (R. 4.2). Independientemente de la fuente de  $SO_4^{\bullet-}$ , los radicales  $HO^{\bullet}$  se pueden generar en un paso adicional a través de R. 4.15. Hayat y col. (2019) explicaron que la degradación de contaminantes se lleva a cabo por  $SO_4^{\bullet-}$  y  $HO^{\bullet}$  a pH circumneutro con un bajo aporte de  $O_2^{\bullet-}$  (R. 4.13) [Hayat y col., 2019].



Teniendo en cuenta este mecanismo y siguiendo un procedimiento análogo al llevado a cabo cuando se utilizó  $H_2O_2$  como agente oxidante, se evaluaron los procesos  $S_2O_8^{2-}$ , ZVI/ $S_2O_8^{2-}$  y solar/ZVI/ $S_2O_8^{2-}$ , con el fin de determinar la contribución de cada uno por separado. El imidacloprid no fue degradado cuando se utilizó solamente  $S_2O_8^{2-}$  a una concentración de 0,5 mM, lo que implica que R. 4.14 no tiene lugar a temperatura ambiente y al pH de operación.

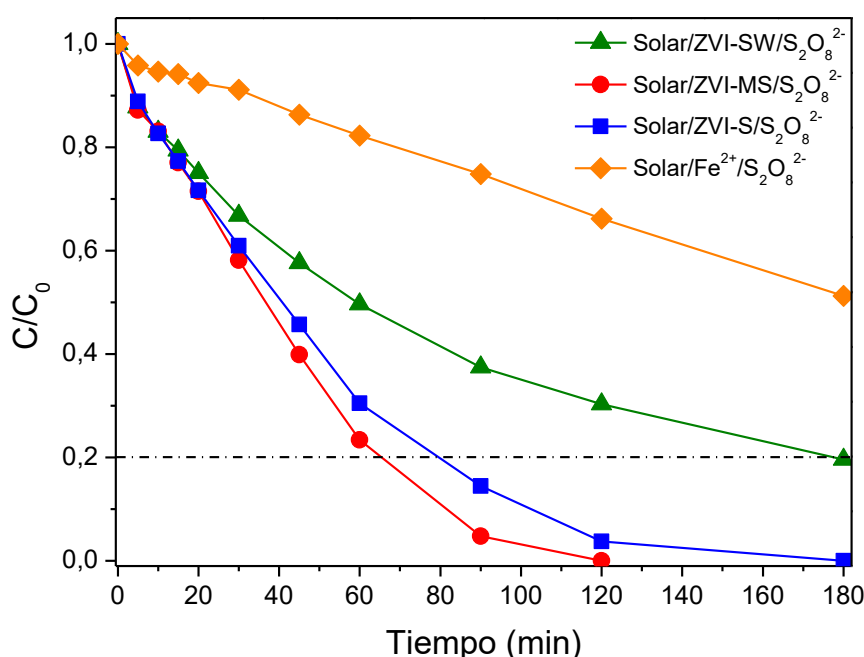
Respecto al proceso de activación del  $S_2O_8^{2-}$  en presencia de ZVI, la degradación de imidacloprid dependió de la fuente de ZVI. Con ZVI-SW, la degradación de imidacloprid fue del 59%, mientras que con ZVI-MS y ZVI-S fue de solo el 10%. Esta diferencia significativa está relacionada principalmente con la corrosión y la lixiviación del hierro. El Fe total lixiviado al final del experimento de ZVI-SW fue de 13,4 mg/L, para ZVI-MS fue de 1,5 mg/L y para ZVI-S de 0,03 mg/L (Tabla 4.1). La corrosión no fue la misma que los resultados de la Figura 4.2, pero la tendencia de corrosión fue similar a la del ZVI-S que no lixivió Fe. En cuanto al consumo de  $S_2O_8^{2-}$ , se alcanzó 0,39 mM con ZVI-SW, 0,11 mM con ZVI-MS y 0,12 mM con ZVI-S. Por lo tanto, la corrosión por  $S_2O_8^{2-}$  de ZVI-SW fue significativa (R. 4.4) seguida por la generación de  $SO_4^{\bullet-}$  como resultado de la reacción entre  $S_2O_8^{2-}$  y el  $Fe^{2+}$  anclado, representado por R. 4.6. Por el contrario, las fuentes ZVI-MS y ZVI-S mostraron una mayor resistencia a la corrosión por  $S_2O_8^{2-}$  y con menores consumos de  $S_2O_8^{2-}$ .

En los experimentos solar/ZVI/ $S_2O_8^{2-}$ , también se estudiaron dos estrategias para la adición del agente oxidante: (i) adiciones secuenciales de 0,5 mM de  $S_2O_8^{2-}$  y (ii) una sola dosis inicial estudiando dos concentraciones diferentes: 1 y 3 mM de  $S_2O_8^{2-}$ .

En los experimentos de adición secuencial (Figura 4.6), se alcanzó una degradación de imidacloprid mayor del 80% con las tres fuentes de ZVI evaluadas. El tiempo de reacción fue de 180 minutos para ZVI-SW, 65 minutos para ZVI-MS y 80 min para ZVI-S. En cada experimento solo se requirió la adición de una dosis de 0,5 mM de  $S_2O_8^{2-}$ . La elevada cantidad



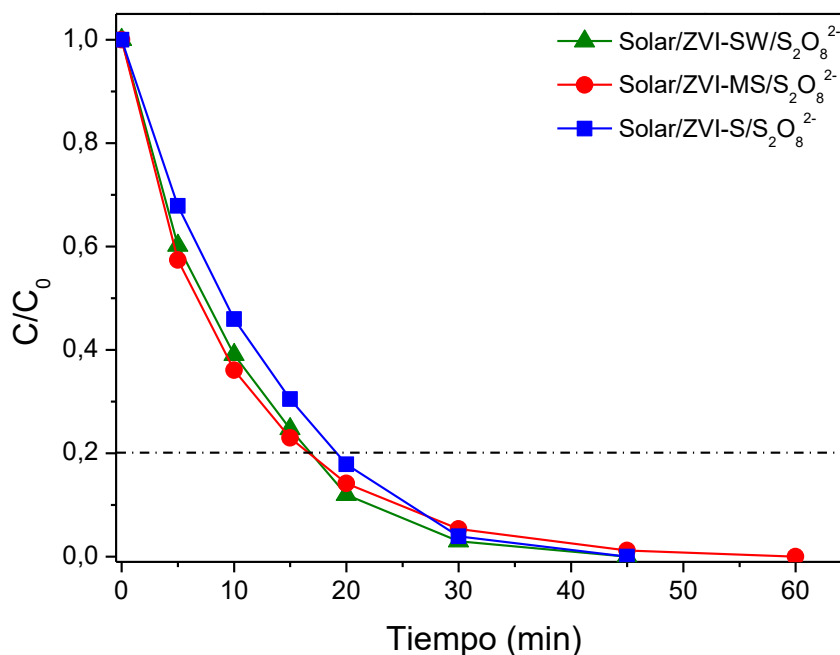
de hierro que se liberó de ZVI-SW provocó un importante efecto de apantallamiento que limitó la importancia de los procesos relacionados con el sol. El consumo relativamente alto de  $S_2O_8^{2-}$  (0,42 mM) y la alta concentración de hierro medida al final del experimento solar/ZVI-SW/ $S_2O_8^{2-}$  (6,8 mg/L) sugieren que el mecanismo de degradación es muy similar al descrito para el experimento ZVI-SW/ $S_2O_8^{2-}$ . Los consumos de  $S_2O_8^{2-}$  con ZVI-MS y ZVI-S también fueron bajos, como en las pruebas en oscuridad, 0,014 mM y 0,035 mM, respectivamente (Tabla 4.1). En este caso, cuando se utilizó ZVI-MS o ZVI-S, la descontaminación probablemente fue iniciada por R. 4.2 (interacción del ZVI con la luz solar) en lugar de por R. 4.4 (corrosión ZVI por  $S_2O_8^{2-}$ ), generando electrones en el medio, que reaccionan con  $S_2O_8^{2-}$  produciendo  $SO_4^{\cdot-}$  (R. 4.16), o incluso con  $O_2$  produciendo  $O_2^{\cdot-}$  (R. 4.8), que no implicó ningún consumo de  $S_2O_8^{2-}$  por otras vías de corrosión del ZVI.



**Figura 4.6** - Degradación de imidacloprid mediante solar/ZVI/ $S_2O_8^{2-}$  y solar/ $Fe^{2+}$ / $S_2O_8^{2-}$  con adición secuencial de  $S_2O_8^{2-}$  a pH circunneutro. Condiciones experimentales:  $[ZVI-SW]=0,5$  g/L,  $[ZVI-MS]=[ZVI-S]=55,8$  mg/L y  $[Fe^{2+}]=10$  mg/L.

Para las tres fuentes de ZVI estudiadas, 3 mM  $S_2O_8^{2-}$  dio lugar a una mayor tasa de degradación de imidacloprid, alcanzando el 80% de degradación en menos de 20 min (Figura 4.7); de hecho, se encontraron diferencias insignificantes entre las diferentes fuentes de ZVI, lo que nos indicó que el proceso de descontaminación había alcanzado una tasa máxima. El mayor consumo de  $S_2O_8^{2-}$  (0,58 mM) y de hierro lixiviado (16,3 mg/L) correspondió a ZVI-SW, lo cual muestra que el mecanismo de reacción no cambió significativamente, al descrito anteriormente. Con respecto a ZVI-S, el consumo de  $S_2O_8^{2-}$  aumentó con respecto a los datos obtenidos con el resto de las concentraciones de  $S_2O_8^{2-}$  utilizadas (0,13 mM), probablemente como consecuencia de las reacciones R. 4.6 y R. 4.7. A pesar de ello, esta situación no se tradujo en una mayor lixiviación de hierro (0,2 mg/L). En cambio, la cantidad de hierro lixiviado con ZVI-MS aumentó considerablemente hasta 7,2 mg/L, lo que demuestra que, posiblemente, el mecanismo de reacción está en una posición intermedia entre lo que ocurre con ZVI-SW y ZVI-S. Esto

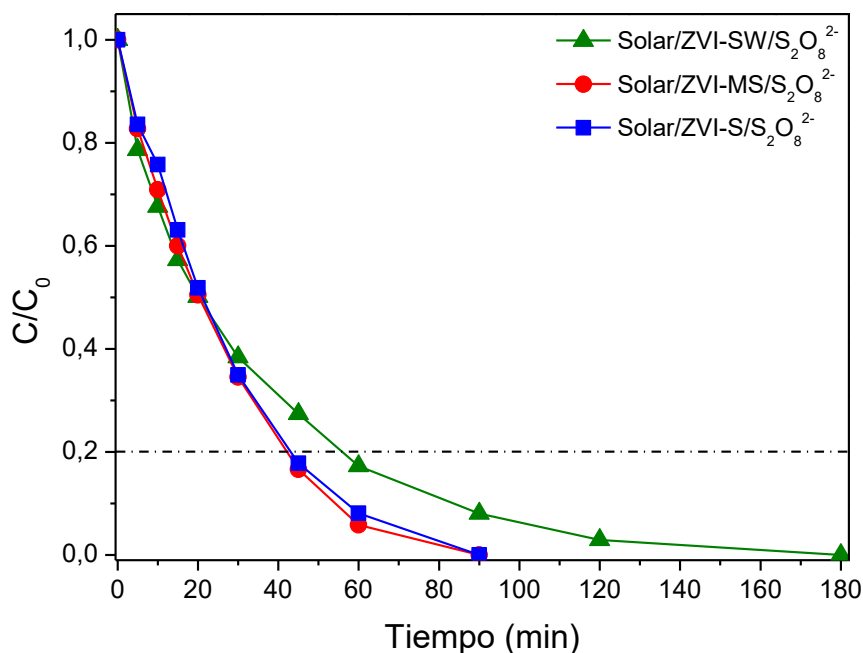
también es acorde con el consumo de  $S_2O_8^{2-}$ , que también aumentó de 0,014 mM con 0,5 mM de  $S_2O_8^{2-}$  a 0,12 mM con 3 mM de  $S_2O_8^{2-}$ .



**Figura 4.7** - Degradación de imidacloprid mediante solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circumneutro con dosis única de 3 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Condiciones experimentales: [ZVI-SW]=0,5 g/L y [ZVI-MS]=[ZVI-S]=55,8 mg/L.

Como el  $Fe^{2+}$  anclado precipita debido a R. 4.7 y al pH de trabajo, se realizó un experimento adicional evaluando el proceso solar/ $Fe^{2+}$ /S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> usando  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , en lugar de ZVI, como fuente de  $Fe^{2+}$ , con 0,5 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> y 10 mg/L de  $Fe^{2+}$  (Figura 4.6), con el fin de determinar la contribución de reacciones heterogéneas por el hierro lixiviado y el S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. En estas condiciones, la degradación de imidacloprid fue del 40%, lo que indica que la lixiviación de hierro contribuye significativamente al proceso global de descontaminación; siendo el consumo de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> de 0,07 mM.

Dado que se desaconseja el uso de grandes cantidades de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> porque la concentración de sulfato en el agua aumenta proporcionalmente, también se probó una concentración intermedia de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> de 1 mM (Figura 4.8). La degradación de imidacloprid alcanzó el 80% después de 50 min con ZVI-SW con 0,44 mM de consumo de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. La contribución de los procesos solar/ZVI y ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> fue de 8,2% y 22%, respectivamente. El tiempo de tratamiento para alcanzar el objetivo de degradación fue de 42 min para ZVI-MS y ZVI-S con un consumo de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> de 0,052 mM y 0,090 mM, respectivamente. Las contribuciones de los procesos individuales fueron muy similares tanto para ZVI-MS como para ZVI-S, aproximadamente un 15% para el proceso solar/ZVI e insignificante para los procesos en oscuridad ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. La contribución del proceso solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> fue del 85%, lo que demuestra el importante efecto de la activación del S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> con la radiación solar para la generación de radicales y la degradación del contaminante.



**Figura 4.8** - Degradación de imidacloprid mediante solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circumneutro con dosis única de 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Condiciones experimentales: [ZVI-SW]=0,5 g/L y [ZVI-MS]=[ZVI-S]=55,8 mg/L.

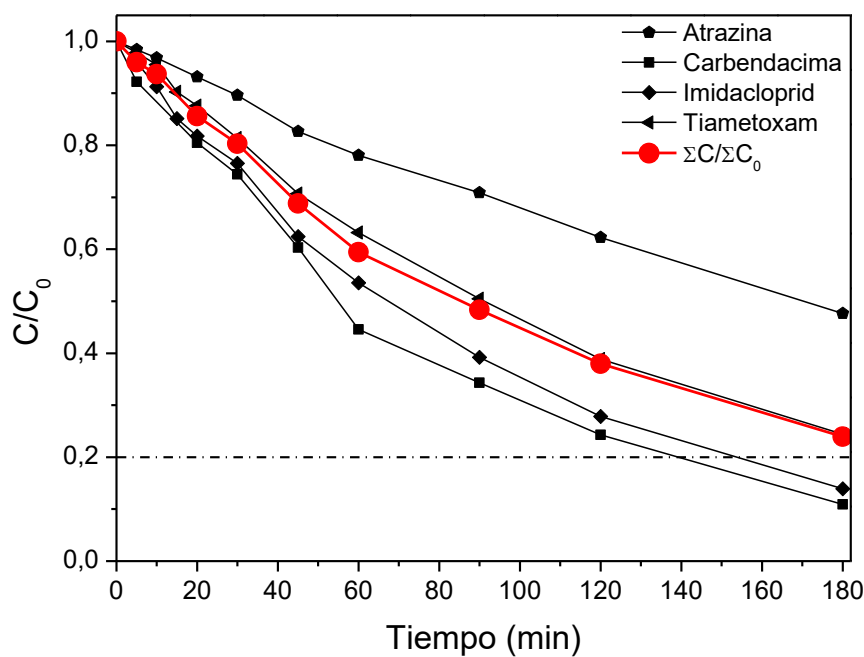
La comparación de los procesos solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> y solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante las constantes cinéticas resultantes (Tabla 4.1) muestra que S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> funcionó significativamente mejor con todas las fuentes de ZVI. En el caso de ZVI-SW, el valor de la constante cinética aumentó de 0,0080 min<sup>-1</sup> para 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 0,0267 min<sup>-1</sup> para 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. En el caso de ZVI-MS y ZVI-S, para las mismas condiciones, las diferencias estaban en el mismo rango (constantes cinéticas 3 – 4 veces más altas con S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). Para ZVI-MS los valores pasaron de 0,0110 min<sup>-1</sup> a 0,0385 min<sup>-1</sup>, y para ZVI-S de 0,0085 min<sup>-1</sup> a 0,0367 min<sup>-1</sup>. Por lo tanto, la combinación de energía solar, ZVI y S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> demostró un mayor potencial de aplicación para la degradación de contaminantes que usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.1.5 Aplicación de condiciones de operación seleccionadas del proceso solar/ZVI/oxidante a bajas concentraciones de contaminantes

En base a los resultados mostrados anteriormente se seleccionó ZVI-MS, 1 mM, como fuente de hierro, ya que se logró una degradación mayor del 80% de imidacloprid con el menor consumo de oxidante y la menor lixiviación de hierro tanto para solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, trabajando en todos los casos a pH circumneutro. Las concentraciones de oxidantes seleccionadas fueron 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Se utilizó una mezcla de cuatro MC (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) en concentraciones bajas (100 µg/L cada uno) para determinar la eficiencia del proceso en condiciones más cercanas a las encontradas en las aguas residuales municipales no tratadas y no muy alejadas de las encontradas en los efluentes secundarios de EDAR.

La degradación de la suma normalizada de MC y el comportamiento individual de cada MC con el proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mM) se muestra en la Figura 4.9. Al final del tratamiento (180 min), el 76% de la suma total de la mezcla de MC fue eliminado. La degradación individual

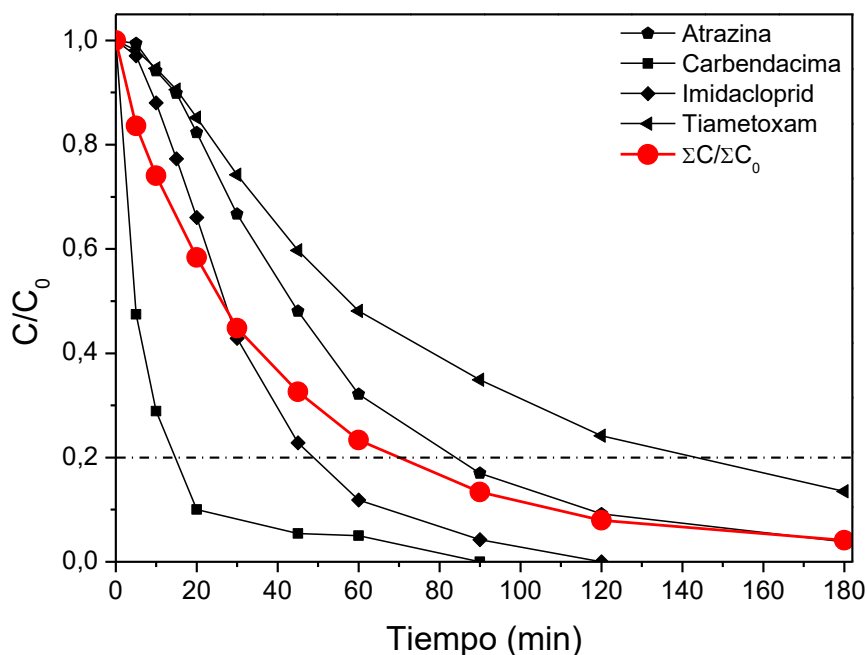
de los MC fue: 52% atrazina, 89% carbendacima, 86% imidacloprid y 76% tiametoxam. Al igual que ocurrió cuando solo se utilizó imidacloprid como MC objetivo, el consumo de  $H_2O_2$  fue bajo (0,3 mM), lo que confirma que la generación de electrones a través de las reacciones R. 4.2 y R. 4.9 (Figura 4.1) como el principal mecanismo de reacción para la degradación de contaminantes. La concentración de Fe total lixiviado en este caso fue de 3 mg/L.



**Figura 4.9** - Degradación de MC mediante solar/ZVI-MS/ $H_2O_2$  con una sola dosis de 3 mM de  $H_2O_2$  a pH circunneutro. Condiciones experimentales:  $[MC]_0=100 \mu\text{g/L}$  (cada uno) y  $[ZVI-MS]=55,8 \text{ mg/L}$ .

Los resultados basados en el proceso solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$  (1 mM) se muestran en la Figura 4.10. Se alcanzó el 80% de degradación de la suma total de los MC después de 69 min, con un consumo de  $S_2O_8^{2-}$  de 0,13 mM y 3,7 mg/L de hierro lixiviado. La persistencia de los MC a la degradación siguió el mismo orden que el encontrado para el proceso con  $H_2O_2$ . Carbendacima e imidacloprid se eliminaron después de 90 y 120 min, respectivamente. Atrazina se degradó casi por completo después de 180 min, y la degradación de tiametoxam fue del 87%.

A lo largo de esta secuencia de experimentos solar/ZVI/agente oxidante utilizando 100  $\mu\text{g/L}$  de cada MC objetivo, el pH se mantuvo en valores de  $7,2 \pm 0,2$ . La turbidez medida al final de los experimentos se situó en torno a 6 NTU, no siendo un impedimento para el desarrollo de los procesos estudiados. Finalmente, en cuanto a la mineralización se observó que no superó el 12% en todos los casos.



**Figura 4.10** - Degradación de MC mediante solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> con dosis única de 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circunneutro. Condiciones experimentales: [MC]<sub>0</sub>=100 µg/L (cada uno) y [ZVI-MS]=55,8 mg/L.

#### 4.1.6 Conclusiones Sección 1

En el desarrollo de este estudio se demostró la oxidación de diferentes MC a pH circunneutro mediante el proceso ZVI solar en combinación con peróxido de hidrógeno (solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y persulfato (solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), utilizando agua natural como matriz.

El estudio de corrosión, mediante los diferentes mecanismos que influyen en la corrosión del ZVI, mostró la importancia del hierro liberado en el agua por ZVI. La lana de acero resultó mucho más corroída que las fuentes de ZVI en polvo durante los ensayos de degradación de MC. Los resultados también han demostrado que la corrosión puede ser contraproducente para los procesos solares a pH circunneutro debido al efecto de apantallamiento causado por la lixiviación y, por lo tanto, el hierro precipitado. En las condiciones establecidas, las fuentes de ZVI se corroyeron significativamente después de los 180 min de tratamiento, lo que dificultaría su posible reutilización en aplicaciones de descontaminación de agua.

En el proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se confirmó que una sola dosis inicial era la mejor opción para lograr el objetivo de tratamiento deseado. ZVI-MS mostró los mejores resultados, aunque el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue alto debido a su participación (ineficiente) en la corrosión de ZVI. Con el proceso solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> se logró más del 80% de degradación de imidacloprid en menos de 60 min con todas las fuentes de ZVI. Independientemente de la fuente de ZVI seleccionada, mayor concentración de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (0,5 – 3 mM) aumentó la tasa de eliminación de imidacloprid.

Este estudio también permitió mostrar que el uso de ZVI en combinación con radiación solar no produce ningún material semiconductor en su superficie.

ZVI-MS fue seleccionado como la mejor fuente de ZVI y también demostró su eficacia para la degradación de varios MC diferentes a bajas concentraciones. El proceso solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>

se comportó mejor que el proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con menores tiempos de tratamiento y menor consumo de oxidante. El tiempo de tratamiento y el consumo de oxidante estuvieron en el mismo rango (decenas de minutos, rango de mg/L de oxidante) que otros procesos fotoquímicos basados en hierro a pH circumneutro, como se describe en la literatura para el tratamiento de MC en agua. El uso potencial de ZVI para estas aplicaciones también podría aprovechar su poder de reducción, ya que algunos MC son altamente resistentes a la oxidación.

#### **4.2 Eliminación de microcontaminantes mediante procesos solares de ZVI a pH circumneutro: efecto de la matriz de agua y de los agentes oxidantes**

En la sección previa el estudio se centró en la eliminación de contaminantes mediante los procesos solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> en agua natural a pH circumneutro, donde se evaluaron tres fuentes comerciales de ZVI, obteniéndose los mejores resultados con las microesferas de ZVI proporcionadas por BASF Chemical (ZVI-MS). En la actual sección se presenta un paso más en la evaluación del efecto de la matriz de agua en los procesos de ZVI bajo radiación solar natural llevados a cabo con ZVI-MS. Inicialmente se estudió el efecto de sulfatos y carbonatos/bicarbonatos en los procesos solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Además, el ZVI libera especies de hierro disueltas que, en presencia de agentes complejantes del hierro que lo puedan mantener en disolución a pH circumneutro, podrían permitir el desarrollo de un proceso similar al foto-Fenton [Wu y col., 2014]. De modo que bajo esta consideración, se probó el EDDS como agente complejante a diferentes concentraciones, para complejar el hierro disuelto lixiviado del ZVI-MS. Es importante destacar que el EDDS no ha sido probado previamente en combinación con los procesos solar/ZVI para la eliminación de MC. Finalmente, se evaluó el rendimiento de los procesos solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> utilizando efluentes reales de EDAR. En todas las pruebas se analizó la eliminación de una mezcla de MC compuesta por atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam en el rango de µg/L.

Antes de desarrollar los resultados obtenidos, es importante indicar que para llevar a cabo el plan experimental se establecieron varias condiciones operativas basadas en los resultados presentados y discutidos en la sección previa (Sección 4.1): 55,8 mg/L (1 mM) de ZVI-MS, 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> y 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se estudiaron enfoques diferentes tratando de mejorar el proceso solar/ZVI-MS/agente oxidante. Se evaluó el efecto de carbonatos/bicarbonatos y sulfatos sobre el proceso, modificando las concentraciones en agua natural de estas especies, de acuerdo con el plan experimental. En una serie de experimentos, la concentración inicial de carbonatos/bicarbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) presente en el agua natural (valor promedio ≈ 458 mg/L, CIT ≈ 90 mg/L) se disminuyó hasta alcanzar valores de 77 y 178 mg/L, correspondiente a valores de CIT de 15 y 35 mg/L, respectivamente, por reacción con ácido sulfúrico bajo agitación durante 24 h. En otra serie experimental, se agregó hidrogenocarbonato de sodio y carbonato sódico para aumentar la cantidad de carbonatos/bicarbonatos presente en el agua natural hasta 763 mg/L (valor de CIT alrededor de 150 mg/L) manteniendo la agitación durante al menos 20 h para su disolución completa, antes de la realización del experimento.

Para modificar las concentraciones iniciales de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en el agua natural (valor promedio  $\approx 95 \text{ mg/L} = 1 \text{ mM SO}_4^{2-}$ ) se añadió sulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Las concentraciones de sulfato estudiadas fueron de 95, 192, 384 y 672 mg/L, obteniendo dichas concentraciones tras la adición de 1, 3 y 6 mM de sulfato al valor promedio presente en el agua natural. De este modo, los rangos estudiados fueron 77 – 763 mg/L para los carbonatos/bicarbonatos (15 – 150 mg/L en términos de CIT) y 1,0 – 7,0 mM para los sulfatos. Todos estos valores se seleccionaron basándose en las concentraciones habituales encontradas en las aguas naturales y efluentes de EDAR.

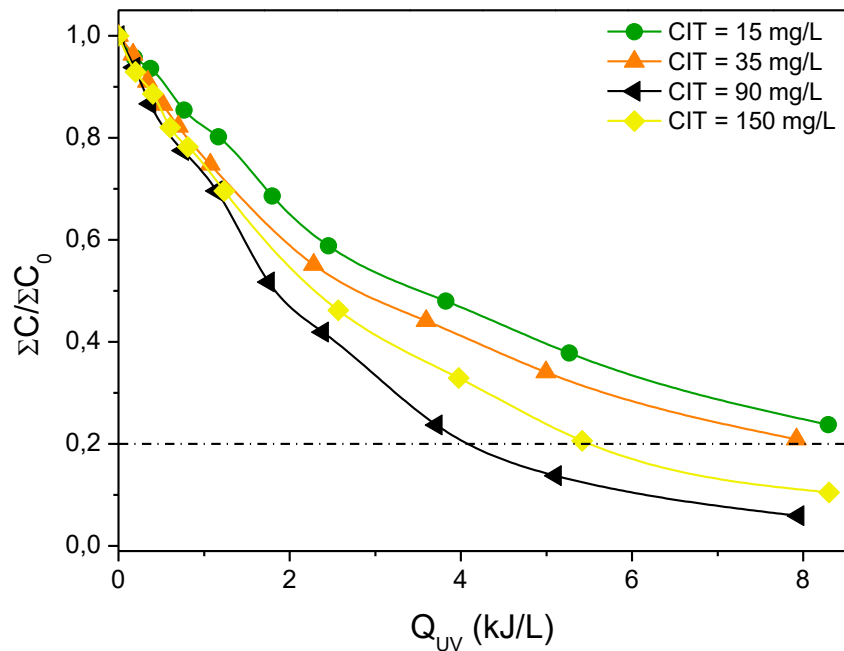
Como ya se ha indicado, también se evaluó la adición de EDDS, siendo las concentraciones de EDDS elegidas en base a la lixiviación de hierro estudiada en la sección anterior ( $\sim 0,01 - 0,10 \text{ mM}$ ). El estudio con EDDS se llevó a cabo con agua natural sin modificar. Por otro lado, en los experimentos en los que se trabajó con efluente de EDAR, dicho efluente también se utilizó sin modificar. Tal y como se indica en la sección de Materiales y Métodos este efluente fue pre-tratado con el fin de eliminar los sólidos en suspensión que pudieran interferir en el proceso a estudio. La concentración de carbonatos/bicarbonatos del efluente de EDAR utilizado presentó un valor promedio de 542 mg/L (CIT  $\approx 106 \text{ mg/L}$ ).

Los experimentos se realizaron con 100  $\mu\text{g/L}$  de cada MC seleccionado, confirmando después las mejores condiciones de tratamiento con 20  $\mu\text{g/L}$ , más próxima a la carga total real de MC que se puede llegar a encontrar en los efluentes de EDAR [Pal y col., 2010; Luo y col., 2014; Bui y col., 2016]. En todos los casos, el objetivo del tratamiento fue lograr una degradación del 80% de los MC. Todos los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de borosilicato con 2 L de agua.

#### **4.2.1 Evaluación del efecto de los carbonatos/bicarbonatos en el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{H}_2\text{O}_2$ a pH circumneutro**

Cuando se aplican AOPs, como el proceso solar/ZVI/agente oxidante, la velocidad de eliminación de MC suele disminuir con el aumento de la complejidad de la matriz de agua debido a la presencia de numerosas especies orgánicas e inorgánicas que compiten con los MC objetivo por los agentes oxidantes [Lado Ribeiro y col., 2019]. Numerosos estudios han informado que los tipos y la concentración de estos solutos en las diferentes matrices de agua dictarían el rendimiento del ZVI, mejorando o no su eficiencia en función de las condiciones experimentales y la estructura del ZVI [Cuervo Lumbaque y col., 2019a; Minella y col., 2019; Chokejaroenrat y col., 2019]. En este sentido, se pueden encontrar resultados contradictorios en la literatura, los cuales indican que es necesario continuar estudiando estos factores para ver el efecto producido, sobre todo en nuevos materiales de ZVI.

En la Figura 4.11 se muestran los perfiles de degradación normalizados de la suma de MC en función de la energía acumulada en kJ/L. Se ha evaluado el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{H}_2\text{O}_2$  llevado a cabo con diferentes concentraciones de carbonatos/bicarbonatos, expresadas en términos de CIT (15 – 150 mg/L). La concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada fue 3 mM, y los valores medios de pH inicial y final fueron de  $7,4 \pm 0,3$  y  $7,7 \pm 0,2$ , respectivamente.



**Figura 4.11** - Efecto de la concentración de carbonatos/bicarbonatos en la degradación de la mezcla de MC obtenidos a lo largo del proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circunneutro. 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para CIT 15 y 35 mg/L, se obtuvo un 76% y un 79% de degradación del contenido total de MC tras 180 min de tratamiento, lo que equivale a valores de  $Q_{UV}$  de 8,3 y 7,9 kJ/L, respectivamente. Por otro lado, el objetivo del 80% de eliminación de MC se alcanzó a los 102 y 124 min para los ensayos con 90 mg/L y 150 mg/L de CIT, respectivamente. En este caso, los valores de  $Q_{UV}$  resultantes fueron de 4,3 kJ/L y 5,4 kJ/L. Por lo tanto, el contenido de CIT de 90 mg/L proporcionó una mejora en la degradación de los MC objetivo. Por encima de este valor, no hubo una mejora de la eficiencia del proceso, es más, disminuyó ligeramente. Las constantes cinéticas obtenidas fueron 0,008, 0,009, 0,016 y 0,013  $\text{min}^{-1}$  para concentraciones de CIT de 15, 35, 90 y 150 mg/L, respectivamente. La literatura indica que el efecto de los carbonatos/bicarbonatos en el proceso ZVI depende de su concentración y tiempo de exposición [Agrawal y col., 2002; Sun y col., 2016]. Es importante señalar que, aunque los carbonatos pueden acelerar las tasas de reacción del hierro al principio, a largo plazo su presencia en el medio va deteriorando el rendimiento del ZVI por la formación de precipitados de carbonato de hierro que pasivan la superficie. Esta ventaja sobre el proceso Fenton homogéneo se debe a que, en tiempos de reacción cortos (4 – 6 h), las altas concentraciones de carbonatos pueden actuar inicialmente activando la superficie del ZVI, ya que eliminan la fina capa pasivante que se produce al principio de la reacción. Esto da lugar a que la degradación de los contaminantes se lleve a cabo en menores tiempos de tratamiento. Con el paso del tiempo, la capa pasivante en la superficie del ZVI aumenta, y los carbonatos ya no pueden eliminarla, por lo que reaccionan con los radicales hidroxilo presentes, reduciendo así la eficiencia de la degradación [Agrawal y col., 2002; Klausen y col., 2003]. Por otro lado, Gutiérrez-Zapata y col. (2017) reportaron que, aunque los iones carbonato actúen como neutralizadores (“scavengers”) de radicales HO<sup>•</sup>, a altas concentraciones de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>=</sup> también es posible la formación de complejos Fe(II)-carbonato que deberían ser capaces de descomponer eficientemente el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Gutiérrez-Zapata y col., 2017]. En general, el contaminante más recalcitrante en esta serie



experimental fue la atrazina, seguido de tiametoxam, imidacloprid y carbendacima. A modo de ejemplo, para el experimento realizado con 90 mg/L de CIT y considerando el 80% de eliminación como objetivo del tratamiento, los valores de  $Q_{UV}$  para atrazina, tiametoxam, imidacloprid y carbendacima fueron 7,9, 4,4, 3,7 y 3,2 kJ/L, respectivamente. En la Tabla 4.2 se puede encontrar más información relacionada con la constante cinética y energía acumulada de los contaminantes individuales.

Por otro lado, el consumo de  $H_2O_2$  cuando se alcanzó el 80% de degradación de los MC (o a los 180 min, si no se alcanzó el 80%) estuvo en el rango de 0,20 mM a 0,26 mM. El hierro total lixiviado fue muy similar (0,4 – 0,8 mg/L) para los experimentos de 15 mg/L, 35 mg/L y 150 mg/L de CIT, mientras que aumentó hasta 3,5 mg/L para el experimento de 90 mg/L de CIT. Varios autores han informado que el aumento del contenido inorgánico de la matriz del agua aumenta la lixiviación del hierro, ya que estos iones actúan como electrolitos en la solución favoreciendo la corrosión del hierro [Triszcz y col., 2009; Santos-Juanes y col., 2017b]. Es importante destacar que estos valores de hierro corresponden a muestras sin filtrar, ya que el hierro total disuelto en todos los casos fue insignificante, por lo que la contribución del proceso homogéneo en las condiciones operativas seleccionadas fue irrelevante. Estos resultados refuerzan las afirmaciones indicadas en los resultados obtenidos en los estudios previos en esta Tesis Doctoral, donde se concluyó que el principal mecanismo de reacción en el proceso ZVI se debe a la interacción directa entre la luz solar y la superficie del ZVI en el sistema solar/ZVI/ $H_2O_2$ . La reacción de ZVI y la luz UV solar es una de las reacciones de corrosión que se llevan a cabo (R. 4.2), generando  $Fe^{2+}$  y electrones. Estos electrones que reaccionan con el  $O_2$ , produciendo  $O_2^{\cdot-}$  (R. 4.8), o con el  $H_2O_2$ , generando  $HO^{\cdot}$  (R. 4.12).

**Tabla 4.2** – Constantes cinéticas y  $Q_{UV}$  de cada MC para el proceso solar/ZVI-MS/3 mM  $H_2O_2$  en agua natural con diferente contenido de carbonatos/bicarbonatos expresado como CIT.

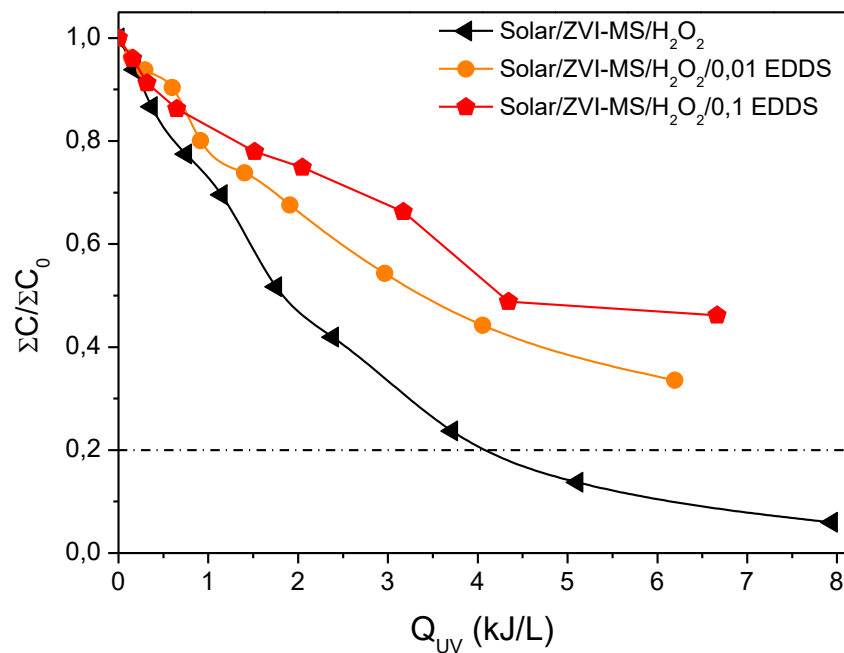
<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>				
<b>CIT (mg/L)</b>	<b>Atrazina</b>	<b>Carbendacima</b>	<b>Imidacloprid</b>	<b>Tiametoxam</b>
<b>15</b>	0,004	0,012	0,011	0,008
<b>35</b>	0,005	0,011	0,013	0,008
<b>90</b>	0,011	0,023	0,018	0,016
<b>150</b>	0,008	0,016	0,016	0,013
<b><math>Q_{UV}</math> (kJ/L)</b>				
<b>CIT (mg/L)</b>	<b>Atrazina</b>	<b>Carbendacima</b>	<b>Imidacloprid</b>	<b>Tiametoxam</b>
<b>15</b>	8,3	6,3	6,6	8,3
<b>35</b>	7,9	6,7	5,0	7,9
<b>90</b>	7,9	3,2	3,7	4,4
<b>150</b>	8,3	4,8	4,5	5,4

#### 4.2.2 *Evaluación del proceso solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro con EDDS como agente complejante del hierro*

Como se ha indicado previamente, dado que el ZVI libera especies de hierro, la adición de agentes complejantes del hierro al proceso podría ser una opción interesante para aprovechar el hierro lixiviado, evitando su precipitación. Por otro lado, se debe comentar que, aunque el uso de agentes quelantes ha proporcionado resultados interesantes en el contexto de los AOPs, esta alternativa también proporciona COT adicional en el medio de reacción y podría aumentar el coste del proceso, así como la ecotoxicidad. En este contexto, en esta parte del plan experimental planteado se estudió el efecto de la adición de 0,01 mM y 0,1 mM de EDDS en el rendimiento del proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se comparó con el mismo proceso realizado sin adición de EDDS. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y ZVI-MS utilizada fue de 3 mM y 1 mM, respectivamente, como en la serie experimental anterior, y, en este caso, se utilizó agua natural sin modificar. Todos estos ensayos se realizaron a pH circumneutro sin variación significativa del pH durante los experimentos. Los valores medios de pH inicial y final de la serie experimental completa fueron  $7,4 \pm 0,2$  y  $7,8 \pm 0,1$ , respectivamente.

En la Figura 4.12 se muestran los perfiles de degradación normalizados de la suma de MC en función de la energía acumulada obtenidos a lo largo del estudio del proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/EDDS. Los resultados mostraron que la eficiencia del proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era menor cuando se adicionaba el agente complejante. En el experimento sin adición de EDDS se alcanzó el 80% de eliminación de MC después de 102 minutos, pero cuando se añadió EDDS se obtuvieron tasas de degradación más bajas. Después de 180 min de tratamiento, se obtuvo un 66% de degradación del contenido total de MC en el ensayo con 0,01 mM de EDDS, mientras que este valor fue del 54% en el experimento con 0,1 mM de EDDS. El ZVI-MS lixivió cantidades bajas de Fe durante el proceso, 0,1 y 0,3 mg/L para los experimentos de 0,01 y 0,1 mM EDDS, respectivamente, convirtiéndose esto en un impedimento para la formación del complejo Fe<sup>3+</sup>-EDDS. Debido a que, si no se formaba el complejo Fe<sup>3+</sup>-EDDS, la adición de EDDS solo proporcionaba materia orgánica adicional en la solución que competía con los MC objetivo por las especies radicales, reduciendo la eficiencia global del proceso. Esto concuerda con los resultados obtenidos, ya que el aumento del contenido de EDDS y, en consecuencia, de COD en solución (1,2 mg/L para 0,01 mM frente a 12 mg/L para 0,1 mM) disminuyó la eficiencia del proceso en términos de eliminación de MC.

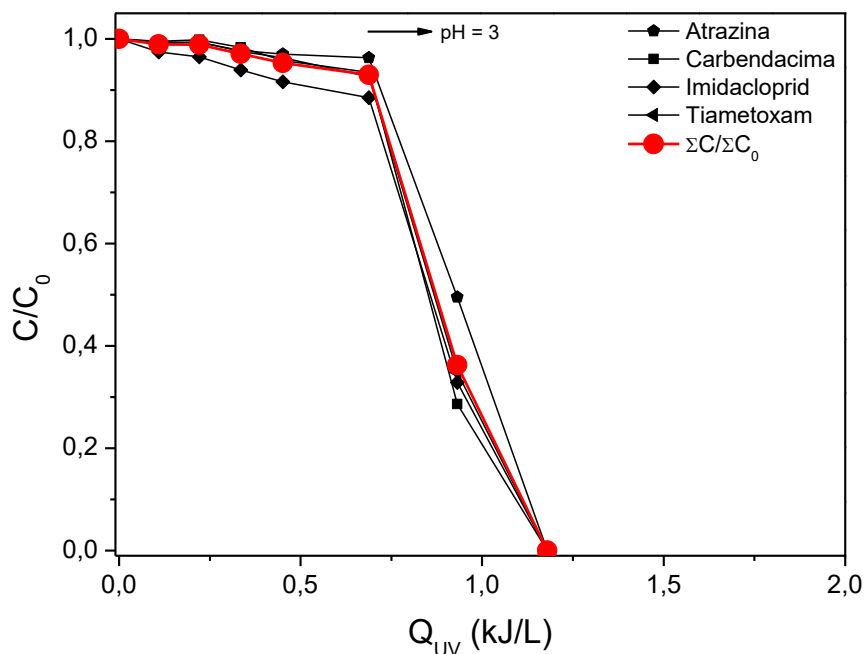
Los consumos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al final del tratamiento fueron de 0,09 mM y 0,04 mM para los ensayos de 0,01 mM y 0,10 mM de EDDS, respectivamente. Esto supone una ligera disminución respecto al consumo obtenido cuando no se añadió EDDS al proceso (0,20 mM). Los consumos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> revelaron una baja contribución del proceso foto-Fenton (heterogéneo y homogéneo) a la degradación global de los MC.



**Figura 4.12** - Efecto de la adición de EDDS en la degradación de la mezcla de MC mediante el proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro.

Se han realizado varios estudios con ZVI y agentes quelantes a valores de pH inferiores a 5 en ausencia de luz UV. Por ejemplo, Sanchez y col. (2012) estudiaron el efecto de ZVI (15 g) quelado con NTA (100 mg/L) como catalizador sobre la oxidación de seis ácidos orgánicos (tirosol, p-curámico, vainílico, cinámico, cafeico y p-hidroxifenilacético) encontrados generalmente en las aguas residuales de almazaras, a lo largo de 360 min de tiempo de tratamiento y a un pH ácido (valores entre 3 – 4). Los ácidos orgánicos cafeico, 4-hidroxifenilacético y vainílico mostraron una conversión total después de 180, 240 y 300 min de reacción, respectivamente. El ácido cumárico, tirosol y ácido cinámico lograron conversiones de 90, 87 y 68%, respectivamente, después de 360 min de reacción [Sanchez y col., 2012]. Por otro lado, Bautitz y col. (2012) estudiaron la degradación de diazepam con ZVI utilizando EDTA como agente quelante, trabajando a pH ácido (pH 2 – 3). Evaluaron parámetros como la concentración (5, 25 y 40 g/L) y pretratamiento de ZVI, así como el efecto de complejación con EDTA (119 mg/L) en condiciones oxidantes y anóxicas, obteniéndose los mejores resultados en condiciones oxidantes tras el pretratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Bautitz y col., 2012]. Zhou y col. (2018) analizaron la degradación de diclofenaco en un sistema ZVI/EDTA a pH 5,0 potenciado por un campo magnético. Identificaron el HO<sup>•</sup> como la especie reactiva predominante para la degradación de diclofenaco en sistema ZVI/EDTA, ya sea en presencia o ausencia de campo magnético [Zhou y col., 2018]. En atención a estos antecedentes, se llevó a cabo un experimento solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con EDDS (0,1 mM) a pH 3. Se comenzó trabajando a pH circumneutro, como en todos los experimentos realizados a lo largo de este documento, y tras 30 min de tiempo de tratamiento se procedió a bajar el pH a 3. Tras esa bajada de pH y después de 20 min a pH 3, se observó la completa eliminación de los MC objetivo (Figura 4.13). En ese tiempo fue posible observar un aumento en la lixiviación del hierro, ya que como se ha comentado previamente, el ZVI lixivía más cantidad de hierro a pH ácido, favoreciendo de este modo la formación del complejo Fe<sup>3+</sup>-EDDS. Lo que permitió que el hierro se mantuviera en

disolución. El consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue de 2,1 mM para degradar por completo los MC (50 min de tratamiento). En ese mismo tiempo, la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  y Fe total lixiviados fue de 2,6 y 18,2 mg/L, respectivamente. A pesar de obtener una completa eliminación de los MC, no se consideró esta opción de tratamiento, ya que como es sabido, la principal ventaja del uso de agentes quelantes de hierro es la posibilidad de trabajar a pH neutro.



**Figura 4.13** - Efecto de la adición de EDDS en la degradación de la mezcla de MC mediante el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{H}_2\text{O}_2$  con 3 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 3.

Con el objetivo de demostrar la imposibilidad de la formación del complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS cuando se añadió EDDS directamente al reactor, se llevó a cabo el proceso solar/ZVI-MS sin adicionar agente oxidante con 0,01 mM y 0,1 mM de EDDS (Figura 4.14). En estas condiciones, la lixiviación del hierro puede ser causada por la radiación solar y el oxígeno disuelto (corrosión ZVI-MS). Se confirmó mediante HPLC-UV que no se formaba complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS durante el tratamiento.

De este modo, considerando que ni en las condiciones de operación más sencillas el uso de EDDS presenta ventajas para el rendimiento del proceso, se puede afirmar que el uso de agentes complejantes de hierro no es compatible con ZVI, al menos en las condiciones utilizadas en esta Tesis Doctoral (pH circumneutro). En este caso, los ensayos reflejaron una degradación de MC  $\approx 20\%$ , con y sin adición de EDDS e independientemente de la concentración de EDDS. En la Figura 4.15 se presentan los datos de degradación de cada uno de los MC estudiados, en ella es posible observar como el MC menos recalcitrante es el imidacloprid ( $\approx 50\%$  de degradación tras 180 min de tratamiento en todos los procesos aplicados, posiblemente con un fuerte efecto de fotólisis directa), seguido por el tiametoxam ( $\approx 30\%$  de degradación después 180 min de tratamiento en todos los casos). Atrazina y carbendazim no se ven prácticamente alterados a lo largo de los procesos aplicados (solar/ZVI-MS, solar/ZVI-MS/0,01 mM EDDS y solar/ZVI-MS/0,1 mM EDDS).

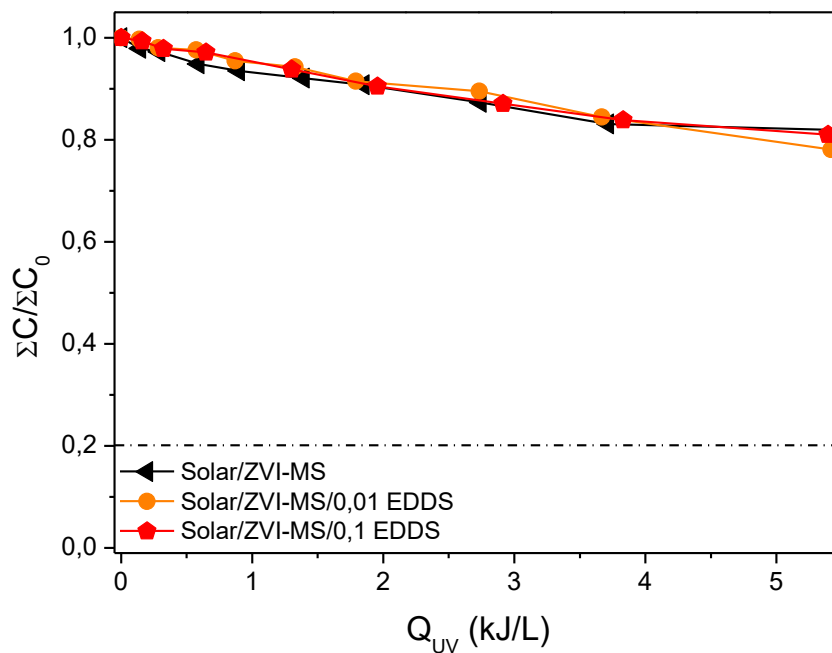


Figura 4.14 - Efecto de la adición de EDDS en la degradación de la mezcla de MC a lo largo del proceso solar/ZVI-MS a pH circumneutro.

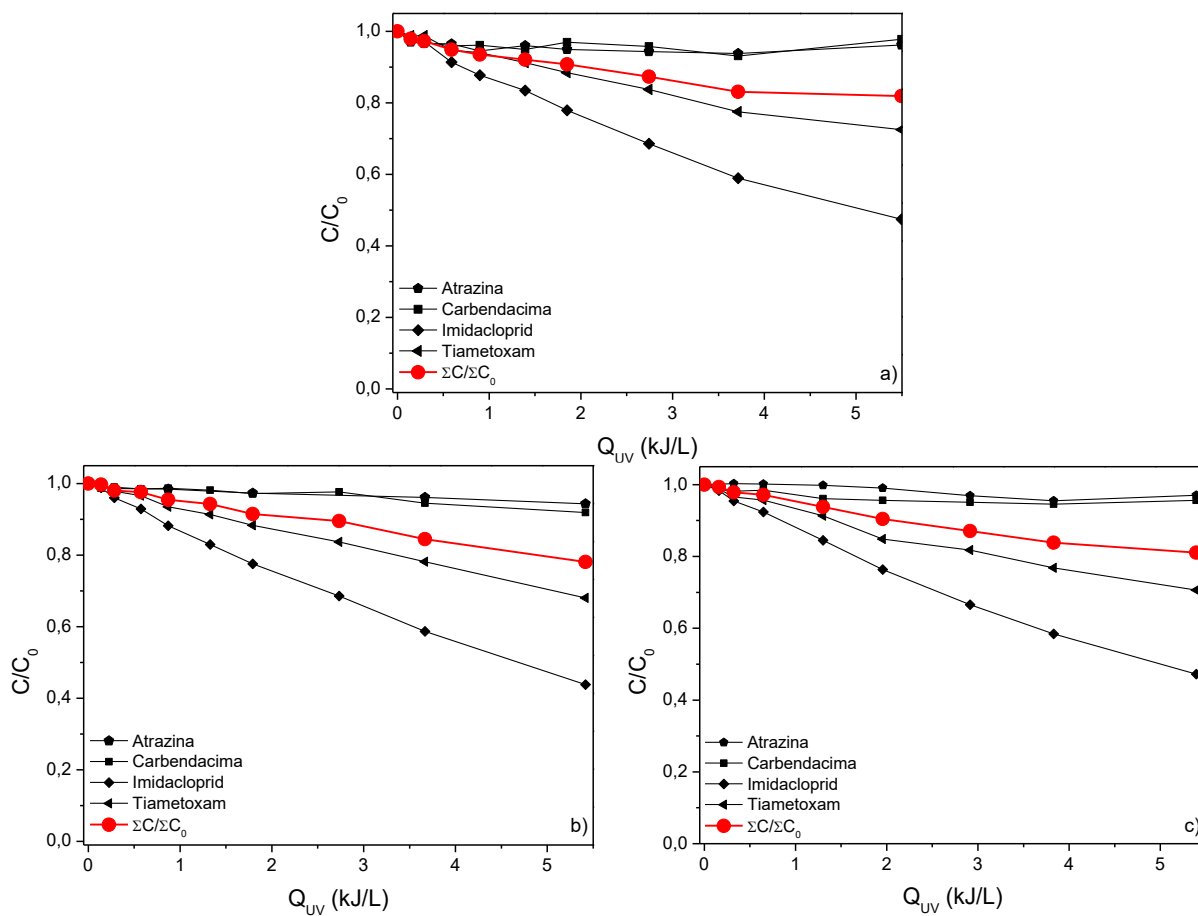


Figura 4.15 - Degradación de cada MC obtenido en cada proceso aplicado: a) solar/ZVI-MS, b) solar/ZVI-MS/0,01 mM EDDS y c) solar/ZVI-MS/0,1 mM EDDS.

### 4.2.3 *Evaluación del efecto de los carbonatos/bicarbonatos y los sulfatos en el proceso solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circumneutro*

Las concentraciones de ZVI-MS y S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> seleccionadas fueron, en ambos casos, de 1 mM, basándose en los resultados obtenidos previamente en los estudios realizados a lo largo de este documento. Todos estos ensayos se realizaron a pH inicial circumneutro, sin variación significativa del pH durante los experimentos. Los valores medios de pH inicial y final de la serie experimental completa fueron  $7,6 \pm 0,2$  y  $7,4 \pm 0,3$ , respectivamente.

Se estudiaron dos concentraciones diferentes, 15 y 90 mg/L de carbonatos/bicarbonatos (valores expresados en CIT). Normalmente, antes de llevar a cabo un AOP es necesario eliminar las especies de carbonatos/bicarbonatos, ya que son captadores de radicales hidroxilo y hacen que se pierda eficiencia en los AOPs. Eliminar los carbonatos/bicarbonatos hasta una concentración de 15 mg/L de CIT ( $\approx 77$  mg/L de carbonatos/bicarbonatos) se considera suficiente para que no tenga un impacto significativo en la eficiencia de los AOPs [Soriano-Molina y col., 2019]. Por lo tanto, el rendimiento del proceso solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, eliminando los carbonatos/bicarbonatos hasta una concentración de 15 mg/L de CIT, fue comparado con el rendimiento del proceso en agua natural con los carbonatos/bicarbonatos naturalmente presentes ( $\approx 90$  mg/L de CIT).

Como se muestra en la Figura 4.16a, la diferencia en la concentración de carbonatos/bicarbonatos no produjo cambios significativos en la eficiencia del proceso solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, aunque mejoró ligeramente para la mayor concentración de carbonatos/bicarbonatos. Para el experimento realizado con 15 mg/L de CIT, se necesitaron 65 min para alcanzar el 80% de degradación de la suma total de MC, mientras que se necesitaron 58 min cuando el tratamiento se llevó a cabo con 90 mg/L de CIT. En términos de energía, los valores de Q<sub>UV</sub> resultantes fueron 3,0 y 2,3 kJ/L, respectivamente. Las constantes cinéticas de degradación de la suma de MC fueron  $0,025 \text{ min}^{-1}$  y  $0,026 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. La carbendacima fue el MC que se degradó más rápidamente, seguido de imidacloprid, atrazina y tiametoxam. En la Tabla 4.3 se puede encontrar más información relacionada con el comportamiento individual de cada MC. Bennedsen y col. (2012), indicaron que la concentración de carbonato/bicarbonato en el rango de 10 a 100 mM (aproximadamente 610 a 6100 mg/L) no presentó un efecto negativo en el proceso Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, sugiriendo que no deben ser considerados como un eliminador del radical sulfato [Bennedsen y col., 2012]. De hecho, Graça y col. (2018) informaron que la degradación de la amicarbazona por el proceso ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> era ligeramente más rápida en agua natural que en agua desionizada, como ocurrió en nuestro estudio [Graça y col., 2018].

Los consumos de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> para la degradación del 80% de los MC fueron de 0,07 mM en el experimento con 15 mg/L de CIT y de 0,02 mM en el experimento con 90 mg/L de CIT. El Fe total lixiviado fue de 3,7 y 6,1 mg/L en los experimentos con 15 mg/L y 90 mg/L de CIT, respectivamente.

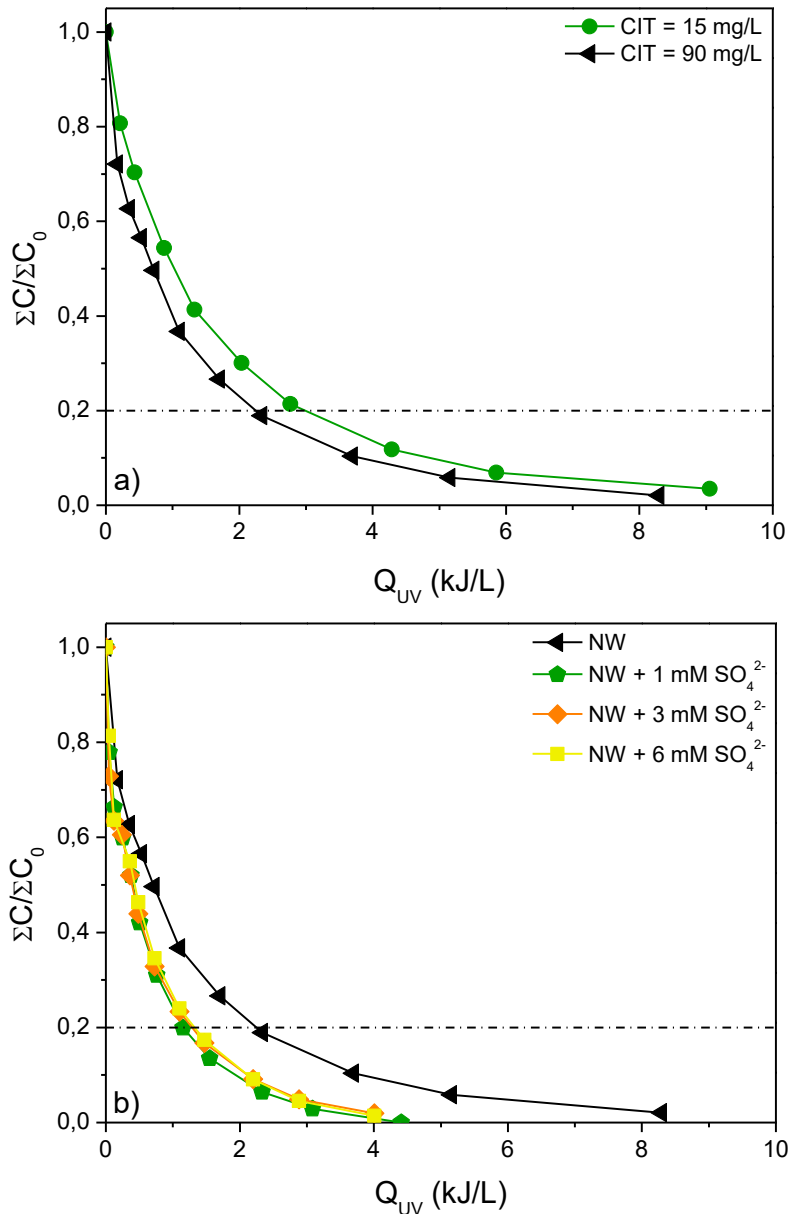
Los aniones sulfato están asociados a una mejora del rendimiento del proceso con ZVI. La presencia de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> puede destruir la película de óxido protectora y, por tanto, ayudar a mantener o acelerar la corrosión del hierro [Sun y col., 2016]. Devlin y col. (2005), informaron que la

degradación del 4-cloronitrobenceno podría acelerarse en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  [Devlin y col., 2005]. En este contexto, se estudió la eliminación de la mezcla de MC mediante el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  bajo diferentes concentraciones de sulfatos (Figura 4.16b) en el rango de 1,0 mM a 7,0 mM (96 a 672 mg/L). En general, la eficiencia del proceso fue mayor en los experimentos con mayor concentración de sulfato añadido, respecto a los experimentos con solo los carbonatos/bicarbonatos y sulfatos presentes en el agua natural. Sin embargo, no hubo diferencias significativas entre los experimentos con diferentes concentraciones de sulfatos añadidos. Los valores de  $Q_{UV}$  estaban en el rango de 1,2 a 1,4 kJ/L (equivalente a tiempos de tratamiento en el rango de 45 a 55 min). En consecuencia, la cantidad de energía necesaria para lograr la eliminación del 80% de MC se redujo a la mitad en presencia de mayores concentraciones de sulfatos, en comparación con el agua natural sin modificar. Las constantes cinéticas de la suma de MC, al igual que en los ensayos anteriores, presentaron valores notablemente similares entre  $0,026 \text{ min}^{-1}$  y  $0,033 \text{ min}^{-1}$ , sin ninguna tendencia específica respecto a la concentración de sulfatos. La carbendacima fue el contaminante que se degradó más rápidamente, alcanzando un 80% de degradación para 0,1 kJ/L de  $Q_{UV}$ . En la Tabla 4.3 se puede encontrar más información relacionada con cada contaminante. Se obtuvieron bajos consumos de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , por debajo de 0,07 mM, mientras que el valor medio de Fe total lixiviado para los tres experimentos con adición de sulfato fue de  $3,2 \pm 1,0 \text{ mg/L}$ .

Se debe indicar que, en este caso, no se estudió el efecto del EDDS porque el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a pH circumneutro fue capaz de alcanzar el objetivo de degradación de MC establecido en tiempos de tratamiento aceptables ( $\sim 60 \text{ min}$ ), por lo que no se justifica la adición de un reactivo adicional.

**Tabla 4.3** – Constantes cinéticas y  $Q_{UV}$  necesarios para alcanzar el 80% de degradación de cada MC en el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

	k (min <sup>-1</sup> )			
	Atrazina	Carbendacima	Imidacloprid	Tiametoxam
NW con CIT ajustado a 15 mg/L	0,021	0,182	0,037	0,012
NW	0,020	0,290	0,054	0,015
NW + 1 mM $\text{SO}_4^{2-}$	0,027	0,419	0,065	0,018
NW + 3 mM $\text{SO}_4^{2-}$	0,022	0,555	0,062	0,015
NW + 6 mM $\text{SO}_4^{2-}$	0,022	0,553	0,057	0,016
	$Q_{UV}$ (kJ/L)			
	Atrazina	Carbendacima	Imidacloprid	Tiametoxam
NW con CIT ajustado a 15 mg/L	4,3	0,6	2,8	5,8
NW	3,7	0,3	1,1	5,2
NW + 1 mM $\text{SO}_4^{2-}$	2,3	0,1	0,7	2,3
NW + 3 mM $\text{SO}_4^{2-}$	2,2	0,1	0,7	2,9
NW + 6 mM $\text{SO}_4^{2-}$	2,2	0,1	0,7	2,9



**Figura 4.16** - Degradación de la mezcla de MC a lo largo del proceso solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> utilizando 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circunneutro; a) efecto de carbonatos/bicarbonatos y b) efecto de sulfatos añadidos.

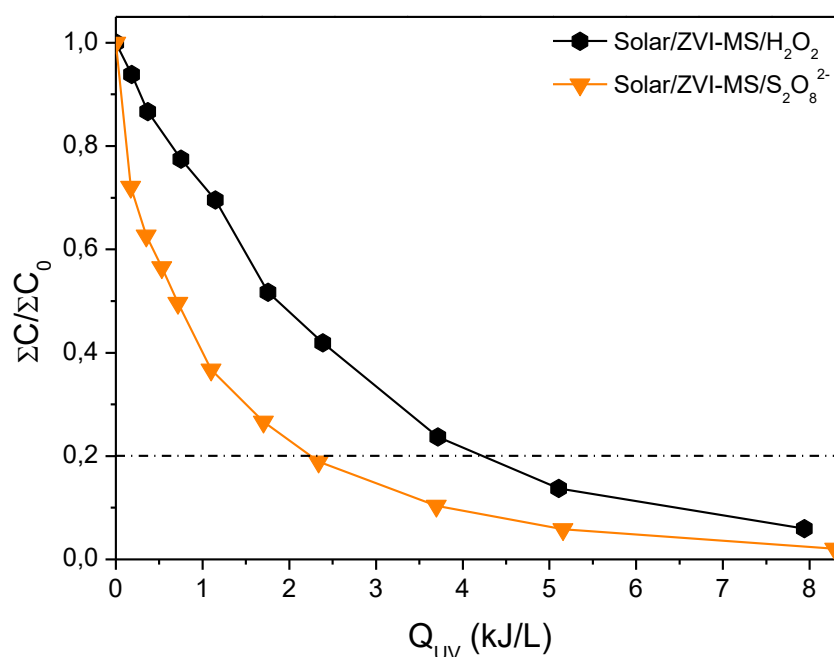
#### 4.2.4 Evaluación del proceso solar/ZVI/oxidante a pH circunneutro utilizando diferentes matrices de agua

Como ya se ha comentado anteriormente, la eliminación de MC por parte de los AOP está influenciada por las características de la matriz de agua. Por lo que, una vez analizado el efecto de las principales especies conocidas que podrían reducir la eficiencia del proceso de oxidación de ZVI (carbonatos/bicarbonatos y sulfatos), en la última parte de esta sección de la Tesis Doctoral se llevó a cabo un nuevo conjunto de experimentos reduciendo la concentración objetivo de MC a un valor más cercano a las concentraciones habitualmente encontradas en efluentes de tratamiento secundario de EDAR, 20 µg/L de cada uno. Se ha experimentado en



agua natural y en efluente secundario de EDAR. La concentración inicial de ZVI fue de 1 mM y las concentraciones seleccionadas para los agentes oxidantes fueron 3 mM para  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 1 mM para  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

Se realizaron experimentos previos con 100  $\mu\text{g/L}$  de cada MC en agua natural para conocer mejor su comportamiento antes de trabajar a menor concentración (Figura 4.17). Los resultados mostraron una mayor eficiencia en el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , con un menor tiempo de tratamiento y un menor consumo de agente oxidante (0,02 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  y 0,20 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que en el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .



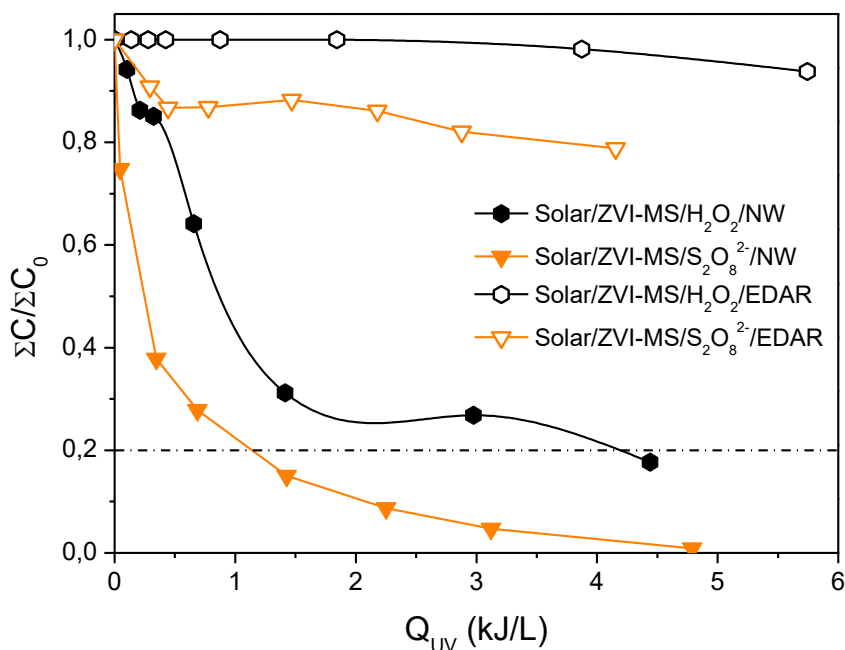
**Figura 4.17** - Degradación de la mezcla de MC (100  $\mu\text{g/L}$  cada uno) a lo largo del proceso solar/ZVI-MS/oxidante a pH circunneutro en agua natural.

En la Figura 4.18 se muestran los resultados obtenidos durante el tratamiento de la mezcla de MC (20  $\mu\text{g/L}$  cada uno) en agua natural y en efluente secundario de EDAR. El proceso solar/ZVI-MS/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  necesitó 50 min para alcanzar el objetivo de tratamiento con una energía acumulada de 1,2 kJ/L, mientras que para el proceso solar/ZVI-MS/ $\text{H}_2\text{O}_2$  el tiempo fue de 165 min y 4,1 kJ/L. Las constantes cinéticas de la suma de MC fueron de 0,031  $\text{min}^{-1}$  con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  y 0,010  $\text{min}^{-1}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los contaminantes más recalcitrantes en esta serie experimental fueron atrazina y tiametoxam, seguidos de imidacloprid y carbendacima. La misma tendencia seguida a lo largo de todos los estudios mostrados. En la Tabla 4.4 se puede encontrar más información relacionada con los contaminantes individuales. Los consumos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  fueron 0,2 mM y 0,03 mM, respectivamente. La lixiviación de Fe total fue significativamente mayor con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (6,7 mg/L Fe total) que con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,1 mg/L Fe total).

**Tabla 4.4** – Constantes cinéticas y  $Q_{UV}$  de cada MC (concentración inicial 20  $\mu\text{g/L}$  cada uno) para el proceso solar/ZVI-MS/oxidante en agua natural.

	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>			
	<b>Atrazina</b>	<b>Carbendacima</b>	<b>Imidacloprid</b>	<b>Tiametoxam</b>
<b>Solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0,006	0,020	0,011	0,010
<b>Solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></b>	0,020	0,905	0,068	0,016
	<b>Q<sub>UV</sub> (kJ/L)</b>			
	<b>Atrazina</b>	<b>Carbendacima</b>	<b>Imidacloprid</b>	<b>Tiametoxam</b>
<b>Solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	4,4	1,7	3,8	4,0
<b>Solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></b>	2,0	0,1	0,6	2,6

Cuando se trabajó con efluente secundario de EDAR (Figura 4.18), no fue posible alcanzar el objetivo de degradación del 80% de MC en ninguno de los dos procesos evaluados. Después de 180 minutos, solo se obtuvo un 7 % de degradación de la mezcla de MC mediante el proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mientras que en el caso del proceso solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> se alcanzó un 22 % de degradación. El consumo de agentes oxidantes y la lixiviación de Fe total fue similar a lo obtenido en agua natural. Concretamente, el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 0,22 mM y el de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> de 0,08 mM, mientras que la lixiviación de hierro fue de 0,2 mg/L y 4,0 mg/L para los procesos solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, respectivamente. En la mayoría de los casos, la cinética de eliminación de MC disminuye con el aumento de la complejidad de la matriz de agua, ya que esta puede contener numerosas especies orgánicas e inorgánicas que compiten por los agentes oxidantes con los contaminantes objetivo [Outsiou y col., 2017]. Además, la combinación de ZVI como fuente de hierro y el efluente secundario de EDAR, da lugar a una rápida pasivación de la superficie del ZVI debido a la presencia de materia orgánica y sólidos en suspensión, lo cual dificulta la generación de radicales. En cualquier caso, la presencia de materia orgánica y sólidos en suspensión, así como de otras especies que pueden disminuir significativamente la eficiencia del proceso, depende de cada caso concreto. Para aquellos casos en los que la eficiencia fuera suficiente, se debería tener en cuenta lo que informaron recientemente Lee y col. (2020), que siempre hay una mayor eficiencia en los AOP donde se trabaja con S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (para producir radical sulfato) que cuando se trabaja con AOP en los que intervienen radicales hidroxilo, para este tipo de aplicaciones en agua natural y efluente secundario de EDAR [Lee y col., 2020].



**Figura 4.18** - Degradación de la mezcla de MC ( $20 \mu\text{g/L}$  cada uno) a lo largo del proceso solar/ZVI-MS/oxidante a pH circunneutro con agua natural y efluente de EDAR.

#### 4.2.5 Conclusiones Sección 2

Los ensayos realizados indicaron que se obtiene una mejora significativa en el proceso solar/ZVI-MS/ $H_2O_2$  cuando se incrementa la concentración de carbonatos/bicarbonatos, mientras que en el proceso solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$  no se produjeron cambios significativos en el rendimiento del proceso. Los mejores resultados de degradación de MC se obtuvieron cuando se utilizó directamente la concentración de carbonatos/bicarbonatos presentes de forma natural en la matriz de agua,  $458 \text{ mg/L}$  ( $90 \text{ mg/L}$  de CIT). Este es un resultado muy interesante ya que evita la necesidad de añadir reactivos adicionales para eliminar los carbonatos/bicarbonatos, antes de aplicar con éxito el proceso de oxidación avanzada.

La eficiencia del proceso solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$  se incrementó cuando se aumentaron las concentraciones de sulfatos, en comparación con los experimentos con agua natural sin ninguna modificación. No se observaron diferencias significativas entre los experimentos con diferentes concentraciones de sulfatos añadidos.

Se comprobó cómo la adición de EDDS provocaba una pérdida de eficiencia en el proceso solar/ZVI-MS/ $H_2O_2$  debido a la no formación del complejo  $Fe^{3+}$ -EDDS, por la baja cantidad de hierro lixiviado y el pH circunneutro. Por tanto, el uso de agentes complejantes del hierro no es compatible con ZVI, al menos en las condiciones de trabajo propuestas en esta Tesis Doctoral. Estos resultados indican la necesidad de seguir investigando sobre procedimientos para aprovechar el hierro liberado por el ZVI a pH circunneutro.

El proceso solar/ZVI/oxidante da resultados satisfactorios cuando se utiliza para la eliminación de MC en aguas superficiales naturales. Por el contrario, las eficiencias encontradas al trabajar con efluentes secundarios de EDAR fueron muy bajas.

De este modo, es posible concluir que los resultados han demostrado que el contenido de carbonatos/bicarbonatos y sulfatos de la matriz de agua no presenta un impacto crítico en el rendimiento de los procesos solar/ZVI/agentes oxidantes. En cambio, la materia orgánica presente en la matriz de agua sí tiene un fuerte impacto negativo, ya que ésta es la principal diferencia entre el agua natural y el efluente secundario de EDAR utilizados en este estudio.

### **4.3 Eliminación de microcontaminantes en fotorreactores solares a escala planta piloto con nanopartículas de ZVI obtenidas de alpechín**

Actualmente, se están desarrollando enfoques que siguen estrategias de química “verde” para sintetizar nuevos materiales para su aplicación en aguas residuales. En este contexto, para la síntesis de ZVI se pueden utilizar plantas [Puthukkara P y col., 2021] como extractos de hojas de árbol y cáscaras de mango verde [Gamallo y col., 2020] o los lodos de tratamiento de aguas ricas en hierro [Bello y col., 2019]. El ZVI también puede ser obtenido a partir de residuos. Ejemplos de este tipo de valorización son el ZVI obtenido a partir de los residuos de las industrias metalúrgicas, como la chatarra [Cuervo Lumbaque y col., 2020], y los residuos agroindustriales, como las aguas residuales de las almazaras (Olive Mill Wastewater, OMW) [Du y col., 2019; Gamallo y col., 2020; Wang y col., 2020].

De este modo, el objetivo principal de esta sección de la Tesis Doctoral fue estudiar el uso de una nueva fuente de ZVI sintetizada a partir de OMW (ZVI-OMW) en combinación con diferentes tipos de agentes oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) bajo radiación solar natural para la eliminación de MC. Al tratarse de una nueva fuente de ZVI, en primer lugar, se realizaron experimentos preliminares con partículas de ZVI-OMW en agua natural, incluyendo: (i) corrosión, (ii) adsorción, (iii) lixiviación de COD (incluyendo la monitorización de la turbidez) y (iv) ensayos de ZVI-OMW/agentes oxidantes (en oscuridad). A continuación, se evaluaron los efectos de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , carbonatos/bicarbonatos y la concentración de ZVI-OMW en el proceso solar/ZVI-OMW/agente oxidante. Todos estos ensayos se realizaron a escala de laboratorio (reactor de vidrio de borosilicato de 2 L) en agua natural añadiendo 1 mg/L de imidacloprid y con 1 mM de ZVI-OMW (valor seleccionado en función de los resultados obtenidos en las secciones previas de esta Tesis Doctoral) a pH circumneutro.

Las mejores condiciones operativas encontradas se aplicaron para degradar una mezcla de MC (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam, con una concentración de 100  $\mu\text{g/L}$  de cada uno) en agua natural a escala planta piloto, evaluando el rendimiento con un reactor tipo Raceway Pond Reactor (RPR) a diferentes profundidades de líquido y con un fotorreactor CPC.

A lo largo de esta sección, el objetivo de tratamiento fue fijado en un 50% de degradación de la concentración total de MC, que se considera suficiente para un tratamiento terciario en base a la Oficina Federal de Medio Ambiente de Suiza (Federal Office of the Environment, FOEN) y a la Ley Federal de Protección del Agua (Federal Water Protection Law, l'OEaux), que entró en vigor el 1 de enero de 2016, imponiendo un 80% de eliminación de compuestos orgánicos traza respecto al agua de entrada en la EDAR, desde el primario al terciario [FOEN Water Quality, 2015]. Por lo tanto, se necesita menos del 50% de degradación de MC por cualquier

AOP, después del tratamiento secundario. Se ha utilizado como referencia esta norma suiza ya que por el momento no existe una regulación equivalente en MC en toda la UE.

#### 4.3.1 Experimentos preliminares con ZVI-OMW

Para comprender mejor los procesos basados en el uso de ZVI-OMW como fotocatalizador, se realizaron diferentes ensayos de control, incluyendo adsorción, fotólisis, corrosión y la posible lixiviación de compuestos orgánicos al ser un ZVI procedente de alpechín (concentración de compuestos fenólicos/polifenólicos en el rango de 5 – 15 g/L) [Bertin y col., 2011]).

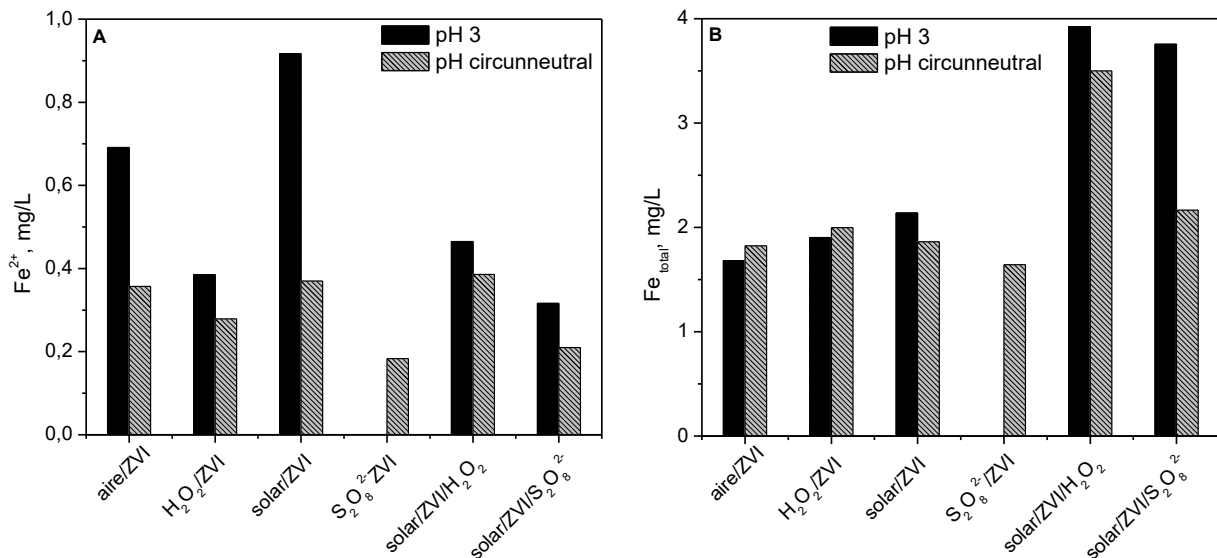
En primer lugar, se evaluó la fotólisis del imidacloprid en el fotorreactor a escala de laboratorio, obteniendo una eliminación del 79% tras 300 min de exposición a la radiación natural. La evaluación de la adsorción se realizó tanto a pH 3 como a pH circumneutro en condiciones de oscuridad, utilizando 1 mg/L de imidacloprid. Después de 300 min, no se observó una adsorción significativa de imidacloprid sobre ZVI-OMW a ningún pH estudiado. Además, dado que el ZVI-OMW se sintetiza a partir de un residuo caracterizado por su alto contenido orgánico, también se analizó la cantidad de COD liberado, obteniendo que 1 mM de ZVI-OMW libera 2,5 mg/L de COD después de 180 min en condiciones de oscuridad, lo que tiene un impacto insignificante en la degradación de los contaminantes.

Es importante destacar que la agitación magnética a 450 rpm fue suficiente para obtener una buena suspensión de ZVI-OMW, un factor clave para prever una suspensión homogénea a escala planta piloto en RPR o CPC.

Al igual que se hizo con las fuentes de ZVI utilizadas en las secciones previas, se estudió la corrosión, ya que se conoce que el ZVI suele ser inestable en el agua y puede sufrir una serie de reacciones de corrosión [Guan y col., 2015]. La corrosión del ZVI suele ser mayor con un pH más bajo, ya que estas condiciones podrían disolver las capas de óxido de la superficie del ZVI [Sun y col., 2016], mientras que un pH más alto favorece la formación de hidróxido de hierro que precipita y, por tanto, reduce la eficiencia del proceso [Cuervo Lumbaque y col., 2019a]. Se evaluaron diferentes mecanismos de corrosión relacionados con los experimentos fotocatalíticos posteriores y que podrían afectar a la superficie del ZVI-OMW, concretamente: aire/ZVI-OMW,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /ZVI-OMW y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /ZVI-OMW en condiciones de oscuridad y solar/ZVI-OMW, solar/ZVI-OMW/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y solar/ZVI-OMW/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Estos experimentos se realizaron en ausencia de contaminantes, tanto a pH 3 como a pH circumneutro, controlando la evolución del  $\text{Fe}^{2+}$  y del Fe total. En este caso, se utilizó agua natural, en la cual el contenido de carbonatos/bicarbonatos en el agua natural se fijó en 77 mg/L ( $\approx$  15 mg/L de CIT).

En la Figura 4.19 se muestra el hierro liberado por cada mecanismo de corrosión después de 300 min. Se puede observar que se lixivió una mayor cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  a pH 3 que a pH circumneutro, aunque la concentración máxima fue menor a 1 mg/L. A pH 3, los procesos solar/ZVI-OMW y aire/ZVI-OMW fueron los que lixiviaron la mayor cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,9 y 0,7 mg/L, respectivamente). A pH circumneutro, el  $\text{Fe}^{2+}$  lixiviado estuvo en el rango de 0,2 – 0,4 mg/L. En cuanto al Fe total liberado, se encontró un comportamiento diferente. El efecto simultáneo de los oxidantes y la iluminación (solar/ZVI-OMW/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y solar/ZVI-OMW/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) mostró un Fe total lixiviado significativamente mayor que el resto de los mecanismos e independientemente del pH seleccionado. A pH 3, el proceso solar/ZVI-OMW/ $\text{H}_2\text{O}_2$  liberó 3,9

mg/L de Fe total mientras que los procesos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZVI-OMW y solar/ZVI-OMW lixiviaron 1,9 mg/L y 2,1 mg/L, respectivamente. A pH circumneutro, solar/ZVI-OMW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZVI-OMW y solar/ZVI-OMW lixiviaron 3,5, 2,0 y 1,9 mg/L, respectivamente. Las cantidades de hierro liberadas son en general bajas y, de hecho, 10 veces menores que las obtenidas con las fuentes de ZVI estudiadas en las secciones previas.



**Figura 4.19** - Fe<sup>2+</sup> (A) y Fe total (B) lixiviados de ZVI-OMW bajo diferentes condiciones experimentales: [ZVI-OMW] = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 0,5 mM en condiciones de oscuridad, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3 mM y [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1 mM en condiciones solares.

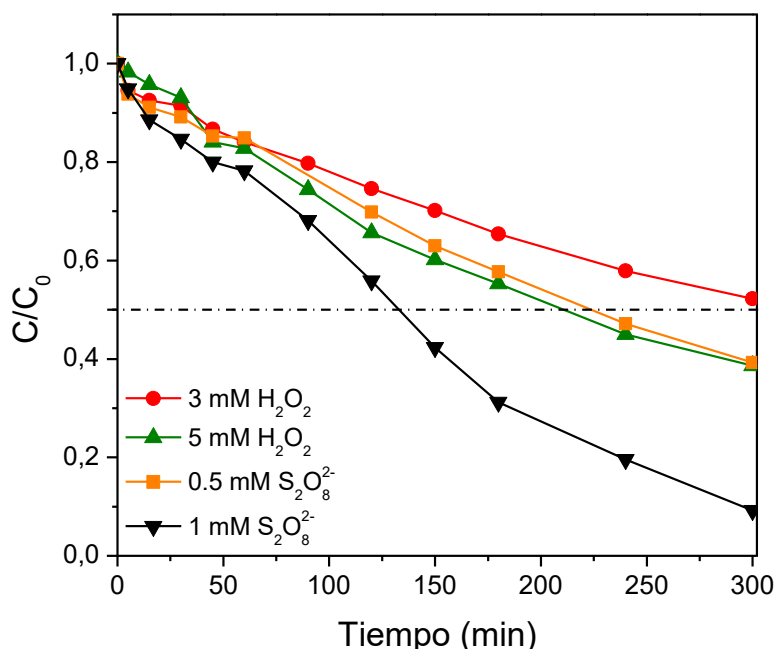
Por último, dentro de esta serie de experimentos preliminares, se evaluó la eliminación de imidacloprid (1 mg/L) solo con ZVI-OMW bajo radiación solar natural (solar/ZVI-OMW). Los experimentos se llevaron a cabo con dos concentraciones diferentes de ZVI-OMW, 1 mM y 2 mM, dando como resultado una eliminación del 42% y del 29% tras 300 min de tiempo de iluminación, respectivamente, muy inferiores a la fotólisis de imidacloprid medida previamente (79%). En vista a estos resultados se puede decir que el ZVI-OMW no tuvo ningún efecto fotocatalítico por sí mismo, si no de apantallamiento de la radiación, ya que la degradación de imidacloprid fue inferior a los experimentos de fotólisis descritos anteriormente.

#### 4.3.2 Evaluación del ZVI-OMW

El ZVI puede activar el S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> dando lugar a SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> al romper el enlace peróxido en la molécula de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Por otro lado, el ZVI también puede reaccionar con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dando lugar a HO<sup>•</sup>. Aunque ambos radicales presentan un alto potencial de oxidación y los compuestos orgánicos reaccionan con ellos a través de vías similares (abstracción de hidrógeno, electrotransferencia y adición-eliminación), cabe esperar diferentes rutas y velocidades de reacción [Oh y col., 2016]. Además, la selectividad del SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> es significativamente mayor que la del HO<sup>•</sup> [Lee y col., 2020]. Bajo estas consideraciones, la comparación entre ambos agentes oxidantes activados por ZVI-OMW a escala de laboratorio se llevó a cabo en oscuridad (ZVI-OMW/agente oxidante) y bajo radiación solar (solar/ZVI-OMW/agente oxidante).

En el caso del proceso ZVI-OMW/agente oxidante, la concentración de agente oxidante fue de 0,5 mM, y la de imidacloprid de 1 mg/L. Cuando se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la eliminación de imidacloprid alcanzó el 10% a pH 3, sin que se produjera una eliminación significativa a pH circumneutro, después de 300 minutos de reacción. Al utilizar  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , la eliminación de imidacloprid al final de los experimentos fue del 6% y del 3% a pH 3 y a pH circumneutro, respectivamente. De este modo, la eficiencia del proceso en ausencia de radiación solar fue baja.

Teniendo como base los resultados obtenidos en las secciones anteriores de este documento, se evaluó el proceso solar/ZVI-OMW/agente oxidante con 3 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 1 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (Figura 4.20), utilizando imidacloprid (1 mg/L) como MC objetivo. Tras 300 min de reacción y utilizando 1 mM de ZVI-OMW, la eliminación de imidacloprid con  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue del 48% y del 91% con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . El consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al final del proceso fue de 0,3 mM y en el caso de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  de 0,1 mM. En ambos casos, la cantidad de hierro liberado fue aproximadamente de 2,5 mg/L.

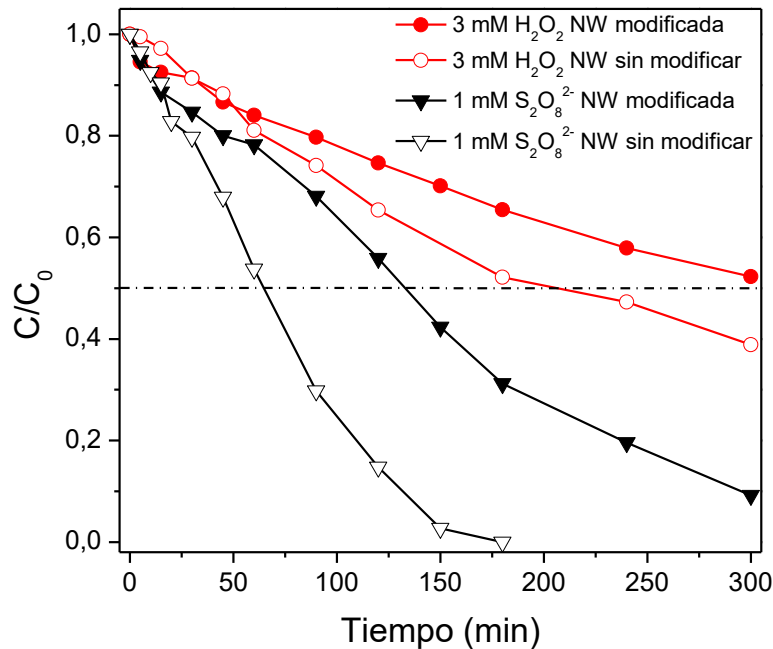


**Figura 4.20** - Degradación de imidacloprid (1 mg/L) mediante solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a pH circumneutro en agua natural (CIT ajustado a 15 mg/L) y [ZVI-OMW] = 1 mM.

Además, se realizaron experimentos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 5 mM y con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a 0,5 mM (Figura 4.20). La intención era saber si el aumento de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  permitía alcanzar una degradación de imidacloprid superior al 48% y si la disminución del  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  afectaría a la degradación del 91% de imidacloprid alcanzada. La eliminación de imidacloprid apenas aumentó (65%), de hecho, el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue similar al encontrado en el experimento de 3 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los estudios comentados previamente (Apartado 4.2.1 de Resultados y Discusión), permitieron indicar que el ZVI bajo radiación solar produce electrones que después reaccionan con el  $\text{O}_2$  dando lugar a  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , siendo también un mecanismo importante para la degradación de contaminantes orgánicos en el proceso solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . En cualquier caso, dado que el aumento de degradación de imidacloprid fue pequeño, se seleccionó 3 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como la concentración más adecuada. Por otro lado, con la mitad de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  se obtuvo una eliminación

de imidacloprid significativamente menor (61%). Por lo tanto, la concentración inicial de  $S_2O_8^{2-}$  si tuvo un efecto significativo en la eliminación de imidacloprid. En los siguientes experimentos se utilizó 1 mM de  $S_2O_8^{2-}$ .

Todos los experimentos mostrados en la Figura 4.20 se realizaron en agua natural modificada (CIT ajustado a 15 mg/L), sin embargo, el consumo moderado de agentes oxidantes sugirió que el efecto negativo de los carbonatos/bicarbonatos podría ser bajo en el proceso con ZVI-OMW. De este modo, utilizando 3 mM y 1 mM de  $H_2O_2$  y  $S_2O_8^{2-}$ , respectivamente, se repitieron los experimentos en agua natural sin modificar (Figura 4.21). En este caso, se obtuvo un 97% de eliminación de imidacloprid en 150 min con  $S_2O_8^{2-}$  y un 61% de eliminación de imidacloprid con  $H_2O_2$  después de 300 min. Se conoce que los carbonatos aceleran inicialmente las tasas de reacción del hierro, aunque la exposición a largo plazo puede favorecer la pasivación del ZVI [Klausen y col., 2003]. Esta mejora de la eficiencia del proceso parece estar también relacionada con la cantidad de COD en la solución durante los experimentos. Mientras que la concentración de COD en los experimentos en agua natural donde los carbonatos/bicarbonatos fueron eliminados varió entre 13 mg/L y 16 mg/L, la concentración de COD en los experimentos en agua natural sin modificar estuvo en el rango de 4 mg/L a 7 mg/L. Dado que la única diferencia entre ambos experimentos es la adición de ácido sulfúrico utilizado para disminuir la concentración de CIT, de alguna manera, éste favoreció la liberación de materia orgánica del ZVI-OMW, afectando negativamente la eficiencia del proceso. Por lo tanto, las siguientes series experimentales se realizaron en agua natural sin modificar y con  $S_2O_8^{2-}$ .

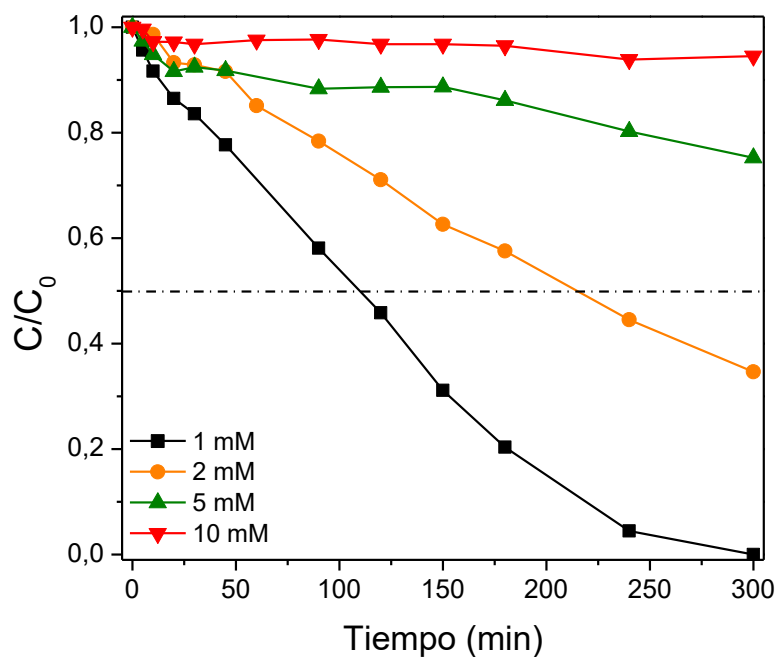


**Figura 4.21** - Degradación de imidacloprid (1 mg/L) mediante solar/ZVI/ $H_2O_2$  y solar/ZVI/ $S_2O_8^{2-}$  a pH circumneutro en agua natural con y sin modificación de la concentración de carbonatos/bicarbonatos y  $[ZVI-OMW] = 1 \text{ mM}$ .

También se evaluó el efecto de la concentración de ZVI-OMW desde 1 mM a 10 mM bajo radiación solar natural, utilizando 1 mg/L de imidacloprid y 1 mM de  $S_2O_8^{2-}$  en agua natural sin modificar (Figura 4.22). Los resultados obtenidos muestran como la eliminación de



imidacloprid disminuyó al aumentar la concentración de ZVI-OMW. Después de 300 minutos de reacción, el imidacloprid solo pudo ser eliminado completamente en el experimento con 1 mM de ZVI-OMW. En el resto de los casos evaluados, la eliminación de imidacloprid fue del 65%, 25% y 6% para los experimentos de 2 mM, 5 mM y 10 mM de ZVI-OMW, respectivamente. El aumento de la concentración de ZVI-OMW dio lugar al incremento de la turbidez (60, 92, 264 y 715 NTU para los experimentos de 1 mM, 2 mM, 5 mM y 10 mM de ZVI-OMW, respectivamente) y el COD en solución (6, 9, 28 y 49 mg/L, respectivamente), y disminuyendo la eficiencia del proceso. La turbidez produjo un efecto de apantallamiento de la luz, que redujo la eficiencia al disminuir el área específica expuesta de ZVI-OMW, lo cual es un fenómeno bien conocido en la fotocatalisis heterogénea [Segura y col., 2013; Gomathi Devi y col., 2016; Wu y col., 2019; Cuervo Lumbaque y col., 2019a; Luo y col., 2021]. Por otro lado, el COD compitió con el contaminante por los radicales y su aumento disminuyó la velocidad de degradación de imidacloprid. El consumo de  $S_2O_8^{2-}$  fue muy similar en todos los casos.



**Figura 4.22** - Efecto de la concentración de ZVI-OMW en la degradación de 1 mg/L de imidacloprid. Solar/ZVI/ $S_2O_8^{2-}$  a pH circumneutro en agua natural sin modificar, usando 1 mM de  $S_2O_8^{2-}$ .

Los resultados obtenidos nos indican que  $> 2$  mM de ZVI no favorece el proceso en las condiciones planteadas a lo largo de esta Tesis Doctoral. En literatura se encuentran trabajos en los que se utilizan concentraciones de ZVI dentro de un rango muy amplio de 1,8 – 75,3 mM para obtener resultados satisfactorios [Hayat y col., 2019; Xue y col., 2019; Cuervo-Lumbaque y col., 2020; Sciscenko y col., 2021]. A pesar de ello, y para poder llevar a cabo la evaluación del proceso solar/ZVI-OMW/ $S_2O_8^{2-}$  a escala planta piloto se han evaluado solo dos concentraciones de ZVI, 1 y 2 mM, sabiendo que al aumentar la concentración de ZVI por encima de 1 mM el proceso empeora a escala de laboratorio. Pero, sabiendo que el cambio de escala puede dar lugar a resultados algo diferentes, 2 mM entra dentro de lo que merece la pena evaluar.

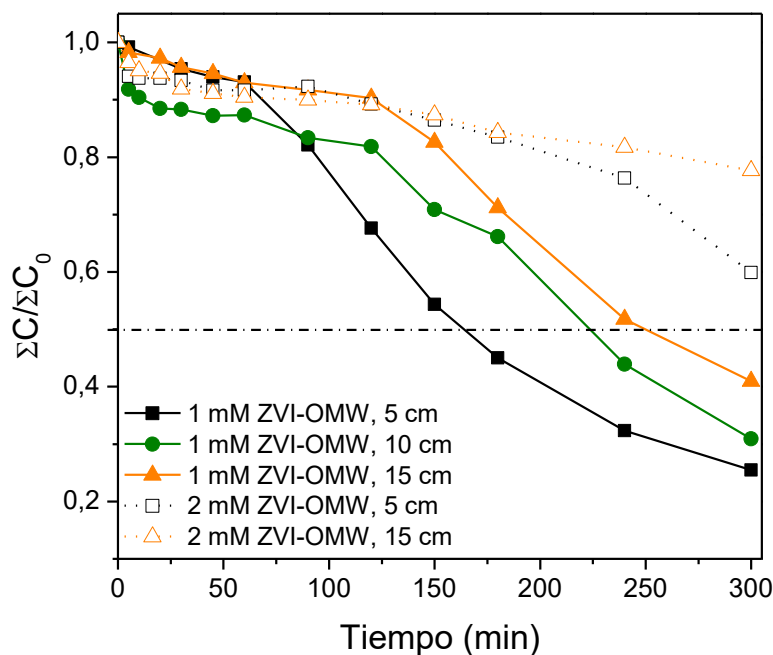
### 4.3.3 *Proceso solar ZVI-OMW a escala planta piloto*

En el contexto de los tratamientos solares de agua y la eliminación de MC, una de las principales preocupaciones sigue siendo el diseño de fotorreactores. Los fotorreactores tubulares con captadores parabólicos compuestos (CPC) son los sistemas más utilizados en la fotocatalisis solar [Spasiano y col., 2015] con un excelente rendimiento para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes en el rango de mg/L y con altas concentraciones de hierro como catalizador (decenas de mg/L) [Oller y col., 2021]. Por otro lado, se ha demostrado que se requiere una baja concentración de especies oxidantes para la eliminación de MC, lo cual permite utilizar menores concentraciones de catalizador y por tanto son necesarios reactores con mayor paso óptico o incluso con paso óptico variable en función de la intensidad de radiación, para lo que los reactores CPC no son adecuados. Además, para este tipo de contaminación difusa sobre aguas de baja toxicidad no es necesario que el agua está confinada, si no que pueden utilizarse fotorreactores abiertos a la atmosfera. Por ello, la opción de utilizar otros fotorreactores, como los Raceway Pond Reactors (RPR), que son fotorreactores abiertos, menos eficientes en la captura de fotones, pero mucho más sencillos de fabricar y de bajo coste (por unidad de superficie), han despertado un gran interés para esta aplicación específica [Costa y col., 2020]. Estos reactores, como ya se indicó en la sección de Materiales y Métodos, consisten en canales abiertos por los que recircula agua impulsada por una rueda de paletas. Aunque con una óptica menos eficiente, los RPR presentan una relación volumen tratado/superficie mayor que los CPC, lo que los hace especialmente atractivos para aplicaciones como la eliminación de MC [Cabrera-Reina y col., 2021].

En esta serie experimental se utilizó la mezcla de cuatro MC (atrazina, carbendacima, imidacloprid y tiametoxam) a 100  $\mu\text{g/L}$  cada uno, utilizando agua natural sin modificar y 1 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , en base a los resultados presentados en las secciones anteriores. Como ya se ha indicado, se estudió el uso de 1 mM y 2 mM de ZVI-OMW en el fotorreactor CPC y en el RPR. Además, en este último se evaluó el efecto de la profundidad del líquido, trabajando a 5, 10 y 15 cm. Los resultados expresados como la degradación normalizada de la suma total de MC ( $\sum C/\sum C_0$ ), se muestran en la Figura 4.23 y Figura 4.24.

Los ensayos de control evaluados fueron la fotólisis solar de la mezcla de MC y el proceso ZVI-OMW/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en oscuridad. Este último, fue evaluado a escala de laboratorio sólo con imidacloprid, mostrado en las secciones anteriores, sin alcanzar una degradación mayor del 3% a pH circumneutro. No se realizó para la mezcla de MC, debido a que los demás contaminantes son más recalcitrantes y no se esperaba una degradación importante. La fotólisis de la mezcla de MC alcanzó un 20% de degradación en 300 min, debido principalmente a la fotólisis del imidacloprid.

Los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo en el reactor tipo RPR se muestran en la Figura 4.23. Es importante destacar que, todos los experimentos realizados en el RPR presentaron un período significativo de retraso (menor velocidad de reacción), que es más evidente cuanto mayor es la profundidad del líquido. Cuando se trabajó con 1 mM de ZVI-OMW la degradación de la mezcla de MC comenzó después de  $\approx 60$  min con 5 cm de profundidad de líquido, mientras que se necesitaron casi 120 min con 15 cm de profundidad de líquido.

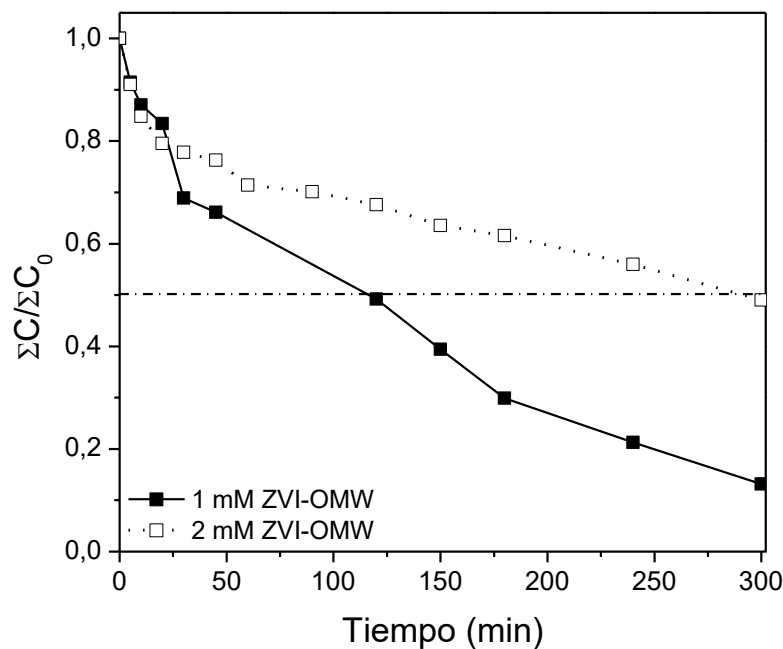


**Figura 4.23** - Degradación de la mezcla de MC (100  $\mu\text{g/L}$  de cada uno) mediante solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en RPR (diferentes profundidades de líquido) a pH circumneutro con agua natural usando 1 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . La línea discontinua indica 50% del total de MC ( $\Sigma\text{C}/\Sigma\text{C}_0$ ).

El tiempo necesario para lograr la eliminación del 50% de la suma total de MC aumentó con la profundidad del líquido, resultando en 164, 224 y 250 min para los experimentos de 5, 10 y 15 cm, respectivamente. Es interesante indicar que el color oscuro de la suspensión debido a la adición de ZVI-OMW al inicio de los experimentos se transformó gradualmente en amarillo claro a medida que avanzaba la reacción. Esto fue debido principalmente a la sedimentación parcial del ZVI-OMW, observada durante los experimentos debido al bajo flujo proporcionado por la rueda de paletas del RPR. Cuanto mayor es la profundidad del líquido, mayor será el tiempo necesario para perder el color oscuro inicial. Sólo después de sedimentarse la mayor parte del ZVI-OMW suspendido, la reacción con el hierro disuelto fue viable. Esto también concuerda con la sustancial disminución de la eficiencia encontrada cuando se trabajó con 2 mM de ZVI-OMW en lugar de con 1 mM. En este último caso, el color oscuro inicial permaneció mucho más tiempo. Después de 300 min de tiempo de reacción con 2 mM de ZVI-OMW solo fue posible alcanzar el 40% y el 20% de eliminación de la suma total de MC en los experimentos de 5 cm y 15 cm de profundidad del líquido, respectivamente (Figura 4.23). Al aumentar la concentración de ZVI-OMW, también aumentó el tiempo necesario para la sedimentación de ZVI-OMW. Esto justifica que el período de retraso sea mayor cuando se trabaja con 2 mM de ZVI-OMW. De este modo, es posible destacar que el RPR no funciona adecuadamente cuando se trabaja con fotocatalizadores heterogéneos debido a su baja agitación y turbulencia.

Respecto a los experimentos realizados en el fotorreactor CPC (1 y 2 mM ZVI-OMW) (Figura 4.24), la degradación de la suma total de MC presentó un pronunciado descenso al inicio del tratamiento hasta aproximadamente 30 min. A partir de ese momento, se encontró un período de velocidad de eliminación más lenta que podría estar causado por la cementación parcial de la superficie del ZVI al formarse algunos hidróxidos de hierro, principalmente magnetita

( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), como informaron Florea y col. (2022) [Florea y col., 2022], que fue más pronunciada y rápida a mayores concentraciones de ZVI-OMW. Teniendo en cuenta que no se observó sedimentación de ZVI-OMW en el fotorreactor CPC, las rápidas velocidades de eliminación iniciales de MC demuestran como la óptica más eficiente del fotorreactor CPC, con respecto al RPR, permite trabajar con soluciones más oscuras. El fotorreactor CPC recibe la radiación en toda la superficie del fotorreactor transparente, reduciendo la longitud de la trayectoria de la luz a unos pocos centímetros (para un CPC de 50 mm de diámetro exterior, la longitud de la trayectoria de la luz es del orden de 2,5 cm) y, por tanto, funciona mejor que el RPR con suspensiones más oscuras. En un fotorreactor CPC el agua fluye a través de tubos, lo que permite un flujo turbulento. Siendo esto una ventaja adicional del CPC en comparación con el RPR en aplicaciones de fotocatalisis heterogénea. Por otro lado, el tiempo necesario para alcanzar el 50% de eliminación de la suma total de MC fue de 292 min con 2 mM de ZVI-OMW, y de menos de 125 min con 1 mM de ZVI-OMW, lo que indica un efecto de apantallamiento a mayor concentración de ZVI-OMW.



**Figura 4.24** - Degradación de la mezcla de MC (100  $\mu\text{g/L}$  de cada uno) mediante solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en CPC a pH circunneutro con agua natural usando 1 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . La línea discontinua indica 50% del total de MC ( $\Sigma C/\Sigma C_0$ ).

#### 4.3.4 Conclusiones Sección 3

En general, la eficiencia del proceso mejoró cuando se utilizó  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en lugar de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que requirió mayores concentraciones y tiempos de tratamiento para alcanzar porcentajes de eliminación de MC similares a los obtenidos con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Disminuir el contenido de carbonatos/bicarbonatos, independientemente del oxidante seleccionado, fue perjudicial para la eficiencia del proceso. La concentración de ZVI-OMW más adecuada encontrada fue de 1 mM tanto a escala de laboratorio como de planta piloto. El aumento de esta concentración siempre

dio lugar a una menor velocidad de reacción debido al efecto de apantallamiento de la luz, así como al aumento del COD proporcionado por el ZVI-OMW.

A escala planta piloto, el funcionamiento del RPR presentó problemas relacionados con el bajo flujo en el sistema que dio lugar a la sedimentación parcial de ZVI-OMW. Estos resultados sugieren que el uso de RPR para la fotocatalisis heterogénea debe estudiarse caso por caso, ya que podrían aparecer dificultades operativas en función de las propiedades del catalizador utilizado. Además, la eliminación de MC presentó un importante retraso inicial en los experimentos de RPR debido al color oscuro inicial de la solución. Un fotorreactor CPC, gracias a su flujo turbulento y a la menor longitud de recorrido de la luz, permite una mejor suspensión de los fotocatalizadores heterogéneos y operar con agua de menor transmisividad.

El proceso solar/ZVI-OMW/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> mostró resultados interesantes que, a pesar de ser menos eficientes que otros procesos de oxidación solar avanzada basados en hierro disuelto, merecen ser investigados más a fondo, ya que se basa en la valorización de un residuo omnipresente en el área mediterránea.

#### **4.4 Nuevo enfoque a los Procesos Solares de Oxidación Avanzada para la eliminación de sustancias prioritarias basadas en la electrooxidación y la ozonización a escala planta piloto.**

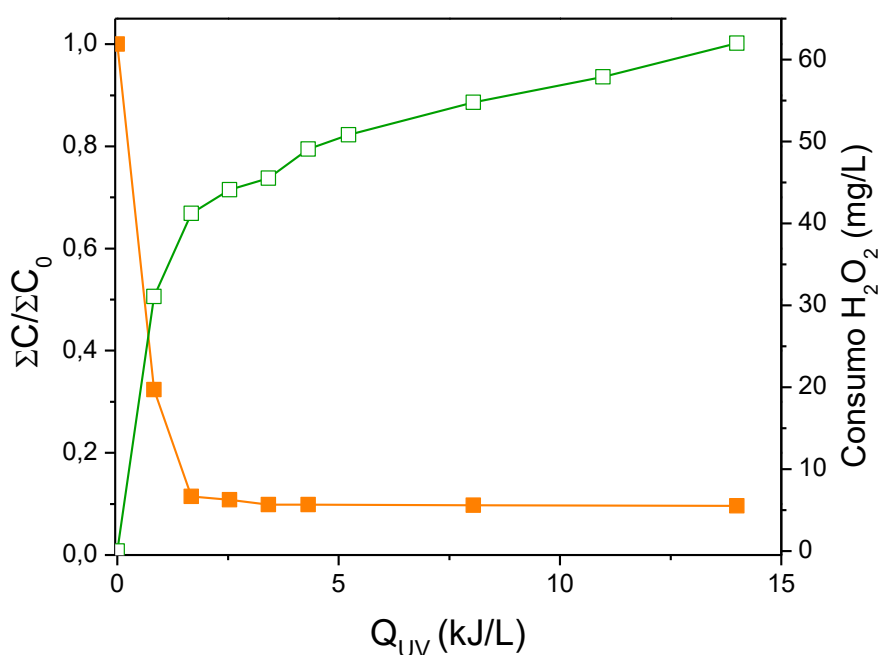
La amplia diversidad de MC y la especificidad local de su composición indica la necesidad de desarrollar e integrar diferentes tratamientos. Por tanto, el estudio planteado a lo largo de esta sección consiste en proponer tratamientos solares alternativos, todos ellos operados a pH cercano a la neutralidad en combinación con procesos de electro-oxidación o basados en O<sub>3</sub>. El tratamiento a base de energía solar más probado en los últimos años para la eliminación de MC ha sido el foto-Fenton, conocido por llevarse a cabo a pH alrededor de 3, pero aplicado con éxito a pH circumneutro mediante el uso de diferentes agentes complejantes, como ácido cítrico, EDTA, EDDS, etc. [Pliego y col., 2015]. Esta afirmación ha sido ampliamente demostrada en varios trabajos [Silva y col., 2007; Días y col., 2014; Zhang y col., 2016; Clarizia y col., 2017], por lo que cualquier otra tecnología aplicada debe ser comparada con éxito con el proceso foto-Fenton a pH circumneutro.

De este modo, el objetivo principal de este trabajo se basó en la comparación de varios AOPs basados en foto-Fenton solar a pH circumneutro, como el proceso foto-electro-Fenton y la ozonización solar a escala planta piloto. Para ello se seleccionó una mezcla de contaminantes objetivo tales como clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina y se evaluaron en diferentes matrices de agua (agua desmineralizada, agua natural y efluente de EDAR simulado). También, a modo de comparación, se llevaron a cabo el proceso de foto-Fenton convencional y la ozonización. Los MC objetivo se seleccionaron como sustancias prioritarias incluidas en la Directiva 2013/39/UE, incluyendo un conjunto de compuestos con diferentes estructuras (aromáticos y no aromáticos), considerados altamente tóxicos, con diferentes hetero-átomos (Cl, N, P) y posibles de analizar por HPLC/UV-DAD a bajas concentraciones (LOQ < 5 µg/L).

#### 4.4.1 Foto-Fenton y foto-electro-Fenton

##### 4.4.1.1 Comparación entre foto-Fenton solar y foto-electro-Fenton

Se llevó a cabo la eliminación de los MC objetivo (clorfenvinfos, diclofenaco, pentaclorofenol y terbutrina, 200  $\mu\text{g/L}$  de cada uno) en agua desmineralizada mediante el proceso de foto-Fenton solar (solar photo-Fenton, SPF) a pH circumneutro con el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS en la proporción molar 1:2 (0,1 mM de  $\text{Fe}^{3+}$ ) con 50 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Klamerth y col., 2013]. En la Figura 4.25 se muestra el perfil de degradación de la suma de MC mediante SPF. En este ensayo, diclofenaco y pentaclorofenol se degradaron por completo con una energía de menos de 0,83 kJ/L (5 min de iluminación) con un consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 31 mg/L, mientras que clorfenvinfos y terbutrina fueron más resistentes y solo alcanzaron el 85% de eliminación después de 11 kJ/L (60 min de iluminación) con un consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 60 mg/L. En todo caso la degradación del 90% de la suma de todos los contaminantes se alcanzó después de 2,5 kJ/L (unos 15 min de iluminación) y un consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 44 mg/L. El pH durante todo el experimento se mantuvo alrededor de 6.

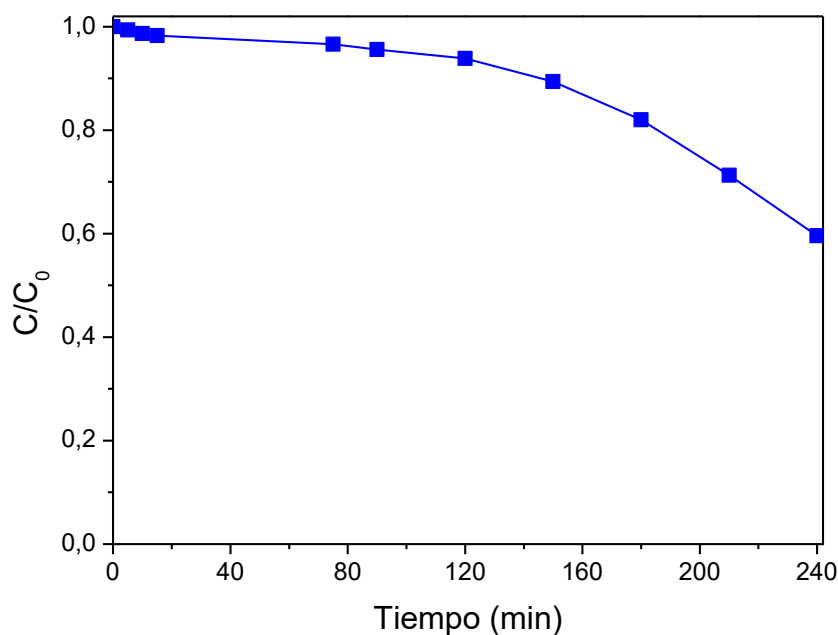


**Figura 4.25** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante SPF con 0,1 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  a pH circumneutro mediante la adición de complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS 1:2 en agua desmineralizada.

Para evaluar la degradación de la mezcla de MC mediante electro-oxidación en agua desmineralizada se debe adicionar electrolito soporte (50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Conductividad = 8,36 mS/cm). Salmerón y col. (2019) obtuvieron las mejores condiciones del sistema experimental para la electrogeneración in situ de peróxido de hidrógeno [Salmerón y col., 2019], por ello se seleccionó una densidad de corriente de 73,6 mA/cm<sup>2</sup> para obtener una producción de peróxido de hidrógeno entre 30 y 60 mg/min. Sin embargo, aunque resultados previos indicaron que el pH óptimo fue de 3, en esta ocasión se seleccionó pH circumneutro para operar, acorde con las necesidades del tratamiento de MC en efluentes de EDAR. Los siguientes párrafos discuten los

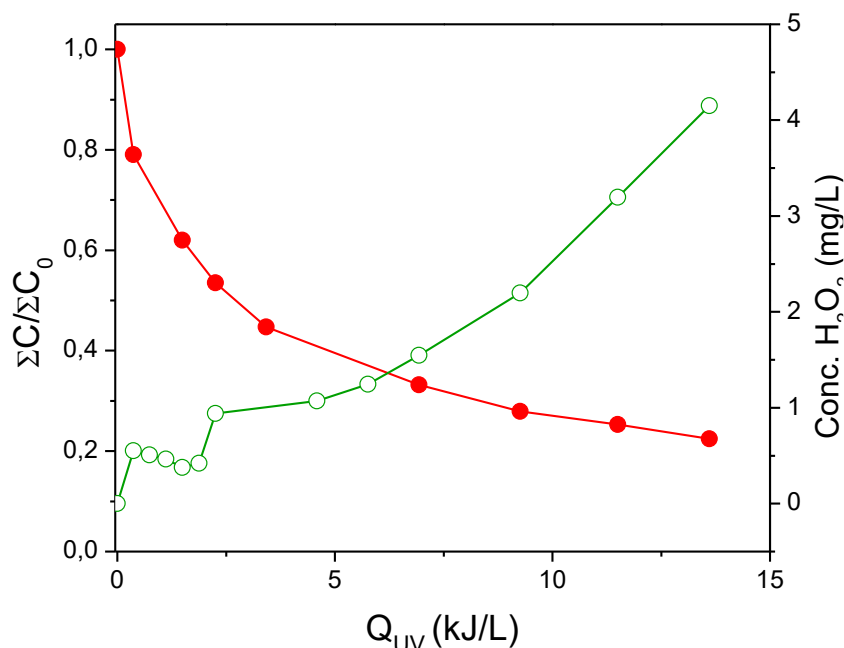
resultados obtenidos en estas condiciones comprobando la estabilidad del complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS en oscuridad y aplicando el proceso foto-electro-Fenton solar (Solar photo-electro-Fenton, SPEF).

Antes de llevar a cabo el proceso SPEF utilizando el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS a pH circumneutro, fue necesario comprobar la estabilidad del complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS en oscuridad durante la electro-oxidación. Por lo tanto, se realizó una prueba de electro-Fenton (EF) a  $73,6 \text{ mA/cm}^2$  y pH 6 durante 240 min monitorizando el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS a  $0,1 \text{ mM}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 4.26). Durante 120 min de tratamiento, el complejo se mantuvo bastante estable y a partir de entonces comenzó a descomponerse a un ritmo bastante constante. Después de 180 min ( $14,9 \text{ kWh/m}^3$ ), el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS fue degradado un 18%, mientras que alcanzó un 40% al final del ensayo. En base a estos resultados, se consideró que 180 min era el tiempo máximo de proceso para el resto de los ensayos desarrollados en este estudio con el fin de garantizar la estabilidad del complejo y, de este modo, al menos el 80% de  $\text{Fe}^{3+}$  estaría presente como complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS.



**Figura 4.26** - Degradación del complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS 1:2 y  $0,1 \text{ mM}$   $\text{Fe}^{3+}$  durante electro-oxidación ( $73,6 \text{ mA/cm}^2$ ).

SPEF se llevó a cabo también a una densidad de corriente de  $73,6 \text{ mA/cm}^2$  y  $0,1 \text{ mM}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  con una proporción molar 1:2  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (Figura 4.27). Es importante destacar que la exposición del complejo a la luz solar favorece su degradación. De acuerdo con esto, el hierro en solución disminuyó de  $0,1 \text{ mM}$  a  $0,062 \text{ mM}$  después de 60 min de SPEF. A pesar de esto, después de 180 min, con  $5,1 \text{ kWh/m}^3$  de consumo de energía, se alcanzó el 77,5% de la degradación de los MC. En ese momento, el hierro disuelto en el sistema era solo  $0,036 \text{ mM}$ , lo que confirma la inestabilidad del complejo y la degradación del EDDS.



**Figura 4.27** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante SPEF ( $73,6 \text{ mA/cm}^2$ ) con  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS 1:2 y  $0,1 \text{ mM Fe}^{3+}$  en agua desmineralizada ( $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ ).

La velocidad de reacción inicial para ambos procesos evaluados (Figura 4.25 y 4.27), correspondiente a la degradación de la suma de MC, fue de  $77,8 \mu\text{g/L} \cdot \text{min}$  para el proceso SPF frente a  $10,6 \mu\text{g/L} \cdot \text{min}$  para el proceso SPEF. Ambos experimentos se llevaron a cabo en agua desmineralizada, aunque la presencia del electrolito soporte ( $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ ) necesario para llevar a cabo el SPEF pudo provocar una menor tasa de eliminación en comparación con el SPF. La generación de radicales hidroxilo fue menor debido a (i) la formación de complejos sulfato- $\text{Fe}^{3+}$  y (ii) la captación de radicales hidroxilo por el sulfato y la formación de radicales sulfato que son menos reactivos que los  $\text{HO}^\bullet$ . Además, la ausencia de una fuente externa de peróxido de hidrógeno en SPEF también fue responsable de la ralentización de la velocidad de reacción. La concentración de peróxido de hidrógeno se mantuvo por debajo de  $1 \text{ mg/L}$  durante la mayor parte del tratamiento, nunca alcanzando valores superiores a algunos  $\text{mg/L}$ . Por lo tanto, puede afirmarse que la electrogeneración catódica de peróxido de hidrógeno gobernó la tasa de eliminación de los MC. Mejorar el rendimiento de las celdas electroquímicas y el uso de nuevos materiales para dichas celdas podría aumentar la eficiencia del SPEF, lo que podría dar lugar a un aumento de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  disponible. La producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es una cuestión clave en este tipo de AOP.

#### 4.4.1.2 Electro-Fenton

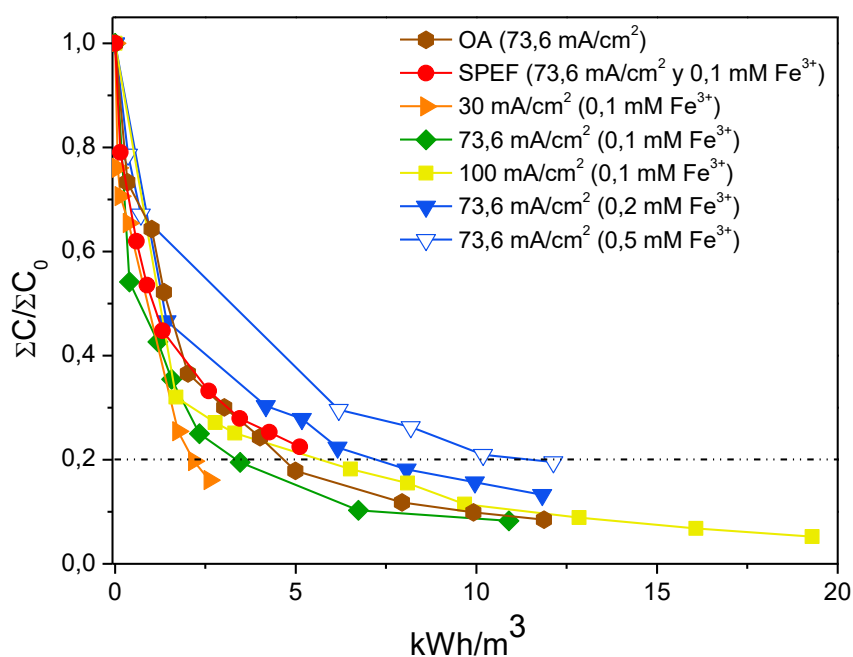
También se evaluó la degradación de la misma mezcla de MC mediante oxidación anódica (OA) y electro-Fenton (EF). Los procesos se llevaron también a cabo en agua desmineralizada con electrolito soporte ( $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ ) a pH 6.

La OA fue llevada a cabo a  $73,6 \text{ mA/cm}^2$  de densidad de corriente. En el caso de EF, se aplicó siguiendo dos estrategias: (i) densidad de corriente constante a  $73,6 \text{ mA/cm}^2$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (1:2) con hierro  $0,1$ ,  $0,2$  y  $0,5 \text{ mM}$  y (ii)  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (1:2) con  $\text{Fe}$   $0,1 \text{ mM}$ , variando



la densidad de corriente (30, 73,6 y 100 mA/cm<sup>2</sup>) (Figura 4.28 y Tabla 4.5). Los resultados se compararon con SPEF (Figura 4.27).

De los ensayos realizados mediante EF con la misma concentración de complejo Fe<sup>3+</sup>-EDDS (0,1 mM Fe<sup>3+</sup>, 1:2) y diferentes densidades de corriente se pudo observar que la menor densidad de corriente (30 mA/cm<sup>2</sup>) generó menor cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con respecto a 73,6 y 100 mA/cm<sup>2</sup>, aunque también mostró el menor consumo energético (2,2 kWh/m<sup>3</sup>) para lograr una degradación del 80% de los MC después de 150 min de tratamiento, donde la concentración final de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 0,74 mM. Este resultado puso de manifiesto la necesidad de aumentar la densidad de corriente para mejorar la relación entre el consumo de energía y la eliminación de MC. Al aplicar el valor más alto (100 mA/cm<sup>2</sup>), el tiempo de tratamiento se redujo significativamente a 60 min debido al mayor poder oxidante del ánodo y a la mayor producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el cátodo, que favoreció la reacción de Fenton y consecuentemente, la eliminación de MC. Se produjo un importante incremento en el consumo energético, alcanzando 6,5 kWh/m<sup>3</sup>. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a los 60 min de tratamiento fue de 0,18 mM. El mejor compromiso entre los ensayos entre la degradación de los MC y el consumo de energía se obtuvo al aplicar 73,6 mA/cm<sup>2</sup> de densidad de corriente, lo que no implicó un aumento muy significativo en el consumo energético (3,45 kWh/m<sup>3</sup>), en comparación con 30 mA/cm<sup>2</sup>, pero se alcanzó una degradación superior al 80% después de 45 min. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ese momento fue la menor de las ensayadas, 0,11 mM.



**Figura 4.28** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante OA, SPEF y EF ( $\text{Fe}^{3+}$ :EDDS 1:2) a pH neutro en agua desmineralizada ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mM en EF).

Los resultados con un aumento en la concentración de Fe<sup>3+</sup> implican un aumento en la cantidad de EDDS para mantener la relación del complejo en 1:2. En consecuencia, mayor carbono orgánico en disolución que actuaría como eliminador de radicales (0,5 mM de Fe<sup>3+</sup>-EDDS 1:2 aporta un COD aproximado de 120 mg/L). Este hecho explica el aumento de la energía

necesaria para alcanzar el 80% de la eliminación de MC asociado a una mayor concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 4.28). Tras 180 min de tratamiento se obtuvieron concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,17 mM en el caso de 0,2 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  y 0,09 mM, cuando se usó 0,5 mM de  $\text{Fe}^{3+}$ .

La OA a 73,6 mA/cm<sup>2</sup> supuso un incremento en el tiempo de tratamiento y consumo de energía en comparación con el proceso EF con el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (0,1 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ) a la misma intensidad de corriente. Cabe destacar que la OA fue muy eficaz para la eliminación de pentaclorofenol, terbutrina y diclofenaco, pero no para el MC más recalcitrante, clorfenvinfos (Tabla 4.5). Se debe mencionar que la OA no requiere la eliminación de hierro después del tratamiento, lo que simplificaría la operación de electro-oxidación.

Teniendo en cuenta que la densidad de corriente óptima fue la de 73,6 mA/cm<sup>2</sup>, si se comparan los resultados obtenidos para los procesos de OA, EF (0,1 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ) y SPEF (0,1 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ), es posible indicar que cuando se aplica el proceso EF con 0,1 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  con complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, se obtienen los resultados más satisfactorios para la eliminación de los MC objetivo de esta Tesis Doctoral.

**Tabla 4.5** – Resumen de los resultados obtenidos en planta piloto de electro-oxidación para alcanzar el 80% de degradación de la suma de MC a pH 6 mediante OA, EF o SPEF (con  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS).

	0,1 mM $\text{Fe}^{3+}$			73,6 mA/cm <sup>2</sup>			SPEF
	30 mA/cm <sup>2</sup>	73,6 mA/cm <sup>2</sup>	100 mA/cm <sup>2</sup>	OA	0,2 mM $\text{Fe}^{3+}$	0,5 mM $\text{Fe}^{3+}$	0,1 mM $\text{Fe}^{3+}$ 73,6 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Tiempo (min)</b>	150	45	60	75	120	180	180
<b>Consumo de energía (kWh/m<sup>3</sup>)</b>	2,2	3,5	6,5	5,0	8,1	12,1	5,1
<b>Eliminación de MC (%)</b>							
Pentaclorofenol	87,8	78,8	91,7	>99	89	85,8	86,4
Terbutrina	66,2	84,2	79,5	84,1	72,1	68,3	73,4
Clorfenvinfos	58,4	57,4	57,3	46,2	61,5	62,9	57,1
Diclofenaco	>99	97,3	>99	>99	>99	>99	89,7

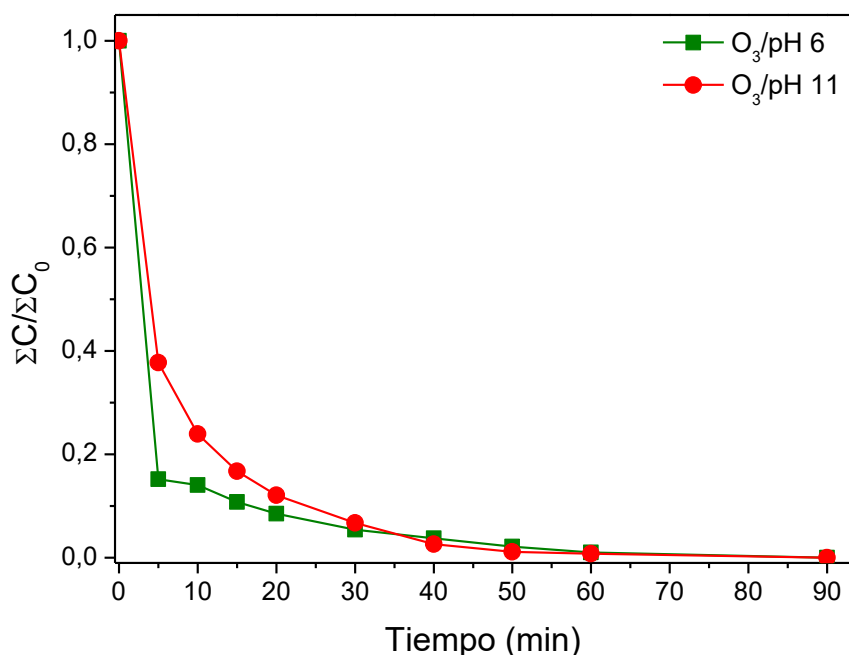
#### 4.4.2 Sistemas de ozonización y ozonización solar

##### 4.4.2.1 Ozonización

Antes de evaluar el tratamiento de ozonización solar se llevó a cabo el tratamiento de ozonización de los MC objetivo con diferentes matrices de agua (agua desmineralizada, agua natural y efluente simulado de una EDAR) a diferentes valores de pH entre 6 y 11 (ozonización directa e indirecta) con y sin adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,5 mM). La concentración inicial de cada MC objetivo fue 200 µg/L.

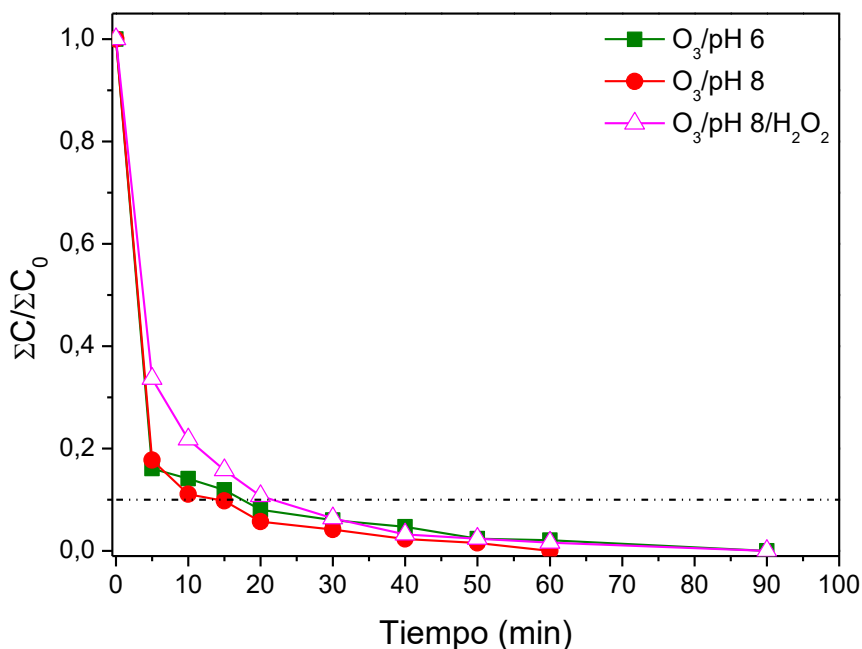
Los resultados de ozonización en agua desmineralizada a pH 6 y pH 11 mostraron más del 99% de degradación de todos los contaminantes (después de 50 min de tratamiento) en ambas situaciones (Figura 4.29). Cabe señalar que, trabajando a pH 11, el consumo de ozono fue mayor (32 mg  $\text{O}_3$ /L) que cuando se trabajó a pH más bajo (13 mg  $\text{O}_3$ /L) debido a la reacción del ozono con radicales hidroxilo generados a pH alto (R. 4.17). Es importante destacar que las

condiciones más oxidantes a pH 11 no implicaron mayores tasas de degradación debido a la baja concentración de MC. Por lo tanto, el pH 11 se descartó para pruebas posteriores ya que la ruta de oxidación indirecta por radicales libres no mostró un interés sustancial para esta aplicación. En su lugar, se seleccionó un pH más bajo (alrededor de 8), ya que es un valor normal para el agua natural y los efluentes de EDAR que contienen MC.



**Figura 4.29** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante ozonización en agua desmineralizada a dos valores de pH diferentes.

Durante la ozonización en agua natural a pH 6 y 8 se observó un incremento en la tasa de degradación y el consumo de ozono, 14 mg  $O_3/L$  a pH 6 y 19 mg  $O_3/L$  a pH 8, para alcanzar más del 99% de degradación de los MC (Figura 4.30). Se requirió un consumo sustancialmente menor de ozono para degradar el 90% de los MC (1,8 mg  $O_3/L$  a pH 6 y 4,4 mg  $O_3/L$  a pH 8), con una velocidad de degradación mayor al pH más elevado. En todo caso la aplicación del tratamiento con ozono para la eliminación de MC debe realizarse siempre a un pH alrededor de 8 (pH normal de aguas naturales y efluentes de EDAR) y no a pH 6. Estos resultados son consistentes con la aplicación de ozono a gran escala para el tratamiento de MC en Suiza, donde se requiere una dosis específica de ozono de 1,5 – 2,5 mg/L para el 80% de la reducción de MC [Bourgin y col., 2018]. Es importante destacar que al añadir  $H_2O_2$  (1,5 mM) a pH natural (8), el consumo de  $O_3$  aumentó ligeramente hasta 5 mg/L para degradar más del 90% de los MC, sin una mejora en la tasa de eliminación de los MC. La reacción de ozono con  $H_2O_2$  (proceso “peroxone”) aumenta la generación de radicales  $HO^\bullet$  [Stahelin y col., 1982] pero, como en el caso de la ozonización a pH 11, no provocó una mejor tasa de degradación debido a la baja concentración de MC, por lo tanto, el consumo de ozono aumentó al reaccionar con  $H_2O_2$ .

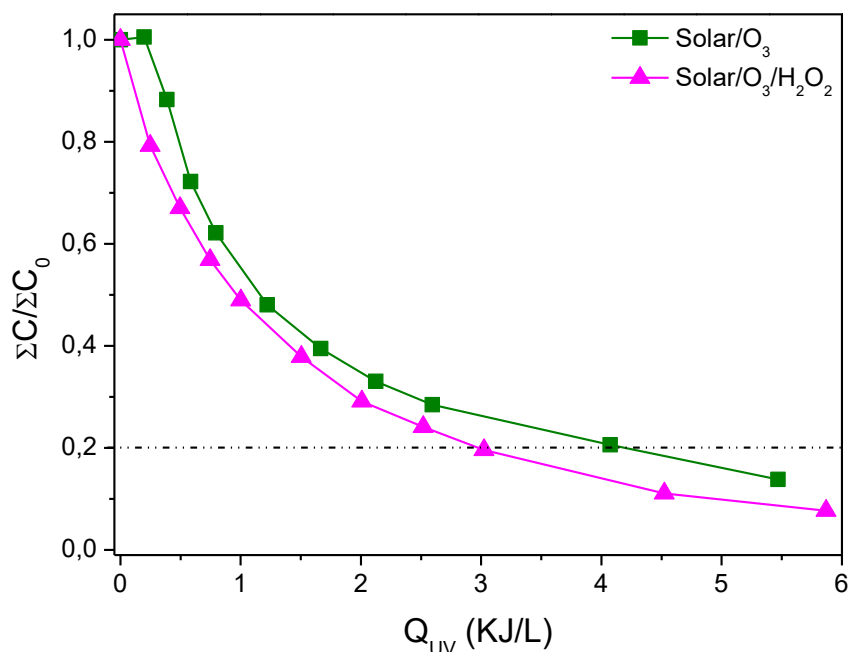


**Figura 4.30** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante ozonización en agua natural a dos valores de pH diferentes y con adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,5 mM).

Tras demostrar el mal rendimiento del ozono a pH 11 para la eliminación de MC y que el proceso fue eficiente a un pH cercano al pH típico de los efluentes de EDAR (pH alrededor de 8) el objetivo final fue comprobar estos resultados utilizando efluente de EDAR simulado como matriz de agua a pH 8, obteniéndose un consumo de ozono de 6,4 mg/L para degradar más del 90% de los MC. La tasa de degradación inicial fue de  $61,7 \mu\text{g/L} \cdot \text{min}$ .

#### 4.4.2.2 Ozonización Solar

Finalmente, y de acuerdo con los resultados obtenidos previamente, se evaluó la combinación de ozono con un fotorreactor solar CPC trabajando a pH 8 para la eliminación de MC en efluente de EDAR simulado (Figura 4.31). En este caso, para los experimentos llevados a cabo bajo radiación solar se evaluaron los siguientes casos: solar/ $\text{O}_3$  y solar/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada fue de 50 mg/L.



**Figura 4.31** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante ozonización combinada con radiación solar en un fotorreactor CPC. Efluente de EDAR simulado a pH 8 con adición de  $\text{Fe}^{3+}$  (0,1 mM) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 mg/L).

Como se ha informado previamente, las moléculas de ozono disueltas absorben la luz UV con un máximo de absorbancia a 260 nm y una absorptividad molar de  $3292 \pm 70 \text{ M/cm}$  [Hart y col., 1983]. Tras la irradiación de UV, las moléculas de ozono disueltas se someten a reacciones de fotólisis para producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Beltrán F.J., 2003]. La aplicación de ozono en presencia de radiación solar condujo a una mejora de la eliminación de MC al requerir un menor consumo de ozono. De hecho, para obtener un 80% de degradación de los MC, el consumo de ozono fue de 0,52 mg/L ( $\text{O}_3$ ), y 0,23 mg/L ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Cantidades que son casi un orden de magnitud inferiores a las necesarias al emplear ozono sin irradiar con sol. En el caso de aquellos experimentos en los que se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tras alcanzar el 80% de degradación de MC fue de 0,24 mM ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ). La importante reducción en el consumo de ozono para el proceso solar/ $\text{O}_3$  en comparación con los resultados obtenidos con la ozonización en la oscuridad se debió a una nueva fuente de  $\text{HO}^\bullet$  generada bajo UV solar ( $\lambda < 315 \text{ nm}$ ) a partir de la fotólisis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  podría ser producido por R. 4.18 [Quiñones y col., 2015]. El consumo de ozono en el proceso solar/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  fue bajo, pero con una mejora en la velocidad de reacción. Es interesante destacar que, durante los tratamientos solares, la temperatura en el foto-reactor aumentó hasta unos 40°C. Esto también favoreció la eliminación de los MC, ya que la velocidad de reacción del ozono aumenta con la temperatura [Zhang y col., 2013].



También es importante destacar que la tasa de degradación inicial no mejoró al combinar el ozono con la radiación solar, ya que disminuyó a  $28,3 \mu\text{g/L} \cdot \text{min}$ . Obteniéndose un valor similar

cuando se añadió  $\text{H}_2\text{O}_2$   $24,9 \mu\text{g/L} \cdot \text{min}$ . Estos resultados muestran que la principal ventaja de combinar la ozonización con la radiación radica en la importante reducción del consumo de ozono.

#### 4.4.3 Conclusiones Sección 4

A lo largo de esta sección ha sido posible demostrar que el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS es capaz de mantener el hierro en solución para tratamientos EF y SPEF, por lo que puede considerarse una herramienta útil para realizar procesos electroquímicos a pH circumneutro.

En cuanto al tratamiento SPEF mostró una menor eficiencia en comparación con el proceso SPF a pH circumneutro debido al consumo extra de radicales hidroxilo, provocado por la necesidad de añadir un electrolito en aguas residuales con baja fuerza iónica. SPEF también fue menos eficiente que el tratamiento con EF debido a la limitada electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Una mejora en la tasa de producción in situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mejoraría el proceso SPEF. Se obtuvo mejor rendimiento en la eliminación de MC al aplicar EF con  $\text{Fe}^{3+}$  a  $0,1 \text{ mM}$  con una densidad de corriente de  $73,6 \text{ mA/cm}^2$ , en comparación con otras condiciones ensayadas ( $30, 73,6$  y  $100 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\text{Fe}^{3+}$   $0,2$  y  $0,5 \text{ mM}$ ). Estos resultados ponen de manifiesto el interés de los procesos EF, SPEF y de electrooxidación en general como una tecnología adecuada para la eliminación de MC, pero solo cuando están contenidos en aguas residuales específicas caracterizadas por elevados valores de conductividad, como pueden ser las corrientes de rechazo de procesos de membrana.

El tratamiento de ozonización demostró ser exitoso en la eliminación casi completa de los MC en diferentes matrices de agua a diferentes valores pH en condiciones de oscuridad. Sin embargo, es importante destacar que los valores de pH más altos aumentaron el consumo de ozono debido a la muy baja concentración de contaminantes a oxidar, y a la reacción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado con el  $\text{O}_3$ .

En general, la eliminación de MC no necesita la generación de altas concentraciones de radicales hidroxilo, es por eso que la combinación de ozono con otros tratamientos no mostró una mejora en la eficiencia del proceso. No obstante, la aplicación de ozono en presencia de radiación solar condujo a una mejora en la degradación de los MC y a una reducción del consumo de ozono en comparación con la ozonización en la oscuridad. Este interesante resultado debe explorarse en detalle y optimizarse teniendo en cuenta aspectos económicos, como las necesidades de electricidad y la consiguiente reducción de los costes de generación de ozono.

# CONCLUSIONES

---





## CONCLUSIONES

A partir de la discusión de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, y teniendo en cuenta los objetivos que se plantearon en su inicio, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- El estudio de diferentes mecanismos de corrosión del ZVI (aire/ZVI, solar/ZVI,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /ZVI y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /ZVI), demostró la importancia de la liberación de hierro durante el tratamiento de microcontaminantes (MC) en agua natural. Además, se observó que la corrosión puede ser contraproducente para los procesos solares a pH circumneutro debido al efecto de apantallamiento causado por la lixiviación de hierro y su precipitación.
- Se observó que, para los tipos de ZVI estudiados en esta Tesis Doctoral, no es posible su reutilización debido al deterioro total del ZVI tras su aplicación.
- Se observó cómo el proceso solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  fue más eficiente que el proceso solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  para todas las fuentes de ZVI estudiadas en esta Tesis Doctoral (ZVI-SW, ZVI-MS, ZVI-S y ZVI-OMW), con menores tiempos de tratamiento y menor consumo de oxidante. El tiempo de tratamiento y el consumo de oxidante estuvieron en el mismo rango (decenas de minutos y decenas de mg/L de oxidante) que otros procesos foto-químicos basados en hierro a pH circumneutro.
- El uso de agentes complejantes del hierro no es compatible con el ZVI, ya que se observó que la adición de EDDS daba lugar a una pérdida de eficiencia en el proceso solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Los carbonatos/bicarbonatos y sulfatos de la matriz de agua no ocasionan un impacto crítico en el rendimiento del proceso solar/ZVI/oxidante. Por el contrario, la materia orgánica presente en la matriz de agua sí tiene un impacto crítico sobre la eficiencia del proceso. De modo que, es posible concluir que el proceso solar/ZVI/oxidante proporciona resultados satisfactorios cuando es utilizado para la eliminación de MC en aguas naturales, llegándose a obtener resultados en el mismo rango que los obtenidos con otros AOPs como el foto-Fenton solar a pH neutro utilizando agentes complejantes del hierro.
- En el caso de la fuente de ZVI-OMW, sintetizada a partir de alpechín, aumentar su concentración por encima de 1 mM da lugar a una menor velocidad de reacción a causa del efecto de apantallamiento de la luz, además de aumentar el carbono orgánico disuelto.
- En cuanto al proceso solar/ZVI-OMW/oxidante estudiado a escala planta piloto, el uso de RPR para fotocátalisis heterogénea debe ser analizado para cada caso específico, debido a que podrían presentarse problemas de sedimentación debido a las propiedades del catalizador empleado y a que no se dispone de un flujo turbulento en este tipo de reactores. En cambio, un fotorreactor CPC, gracias a su flujo turbulento y a la menor longitud de recorrido de la luz, permite tener una mejor suspensión del fotocatalizador heterogéneo y operar con agua de menor transmisividad. También en este caso el oxidante más apropiado fue  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

- Se demostró que el complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS puede mantenerse en solución para tratamientos de EF y SPEF trabajando a pH circumneutro. El tratamiento SPEF resultó ser menos eficiente que el tratamiento con EF debido a la limitada electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Se obtuvo un mejor rendimiento en la degradación de MC cuando se aplicó EF con  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (1:2) a 0,1 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  con una densidad de corriente de 73,6 mA/cm<sup>2</sup>. Estos resultados manifiestan el interés de los procesos EF, SPEF y de electrooxidación en general como una tecnología adecuada para la degradación de MC en aguas residuales con elevada conductividad.
- El tratamiento de ozonización consiguió la eliminación casi completa de los MC en diferentes matrices de agua a diferentes valores de pH, aunque valores altos de pH dieron lugar al aumento del consumo de ozono. Por otro lado, se comprobó que aplicar ozono en presencia de radiación solar dio lugar a una mejora en la degradación de los MC y a una reducción del consumo de ozono en comparación con la ozonización llevada a cabo en oscuridad.

## CONCLUSIONS

From the discussion of the results obtained in this PhD Thesis and taking into account the objectives that were set at the beginning, the following conclusions can be drawn:

- The study of different ZVI corrosion mechanisms (air/ZVI, solar/ZVI, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZVI and, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZVI), demonstrated the importance of iron release during microcontaminants (MCs) treatment in natural water. Furthermore, it was observed that corrosion can be counterproductive for solar processes at circumneutral pH due to the shielding effect caused by iron leaching and precipitation.
- It was observed that reuse, of the types of ZVI studied in this PhD Thesis, is not possible due to the total deterioration of the ZVI after its application.
- It was observed that solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process was more efficient than solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for all ZVI sources studied in this PhD Thesis (ZVI-SW, ZVI-MS, ZVI-S and ZVI-OMW), with shorter treatment times and lower oxidant consumption. The treatment time and oxidant consumption were in the same range (tens of minutes and tens of mg/L of oxidant) as other iron based photo-chemical processes at circumneutral pH.
- The iron complexing agents use is not compatible with ZVI, as it was observed that the addition of EDDS resulted in a loss of efficiency in solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.
- Carbonates/bicarbonates and sulphates in the water matrix do not have a critical impact on the performance of the solar/ZVI/oxidizing process. In contrast, the organic matter present in the water matrix have a critical impact on the efficiency of the process. Therefore, it is possible to conclude that solar/ZVI/oxidant process provides satisfactory results when used for the removal of MCs in natural waters, reaching results in the same range as those obtained with other AOPs such as solar photo-Fenton at neutral pH using iron complexing agents.
- In the case of ZVI-OMW, synthesised from olive mill wastewater, increasing its concentration above 1 mM results in a slower reaction rate due to the light shielding effect, as well as an increase in dissolved organic carbon.
- As for solar/ZVI-OMW/oxidant process studied at pilot plant scale, the use of RPR for heterogeneous photocatalysis must be analysed for each specific case, because sedimentation problems could occur due to the properties of the catalyst used and because turbulent flow is not available in this type of reactors. On the other hand, a CPC photoreactor, thanks to its turbulent flow and the shorter path length of the light, allows for better suspension of the heterogeneous photocatalyst and to operate with water of lower transmissivity. Also in this case, the most appropriate oxidant was S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.
- It was demonstrated that Fe<sup>3+</sup>-EDDS complex can be kept in solution for EF and SPEF treatments at circumneutral pH. SPEF treatment proved to be less efficient than EF treatment due to the limited electrogeneration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- A better performance in MCs degradation was obtained when EF with Fe<sup>3+</sup>-EDDS (1:2) at 0,1 mM Fe<sup>3+</sup> at a current density of 73,6 mA/cm<sup>2</sup> was applied. These results show the interest of EF, SPEF and electrooxidation processes in general as a suitable technology for MCs degradation in wastewaters with high conductivity.
- Ozonation treatment achieved almost complete removal of MCs in different water matrices at different pH values, although high pH values resulted in increased ozone consumption. On the other hand, it was found that applying ozone in the presence of solar radiation resulted in improved MCs degradation and reduced ozone consumption compared to ozonation carried out in the dark.

# BIBLIOGRAFÍA

---



**BIBLIOGRAFÍA**

## ~A~

- Aditusulindro S., Julcour C., Barthe L., Heterogeneous Fenton oxidation using Fe-ZSM5 catalyst for removal of ibuprofen in wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (Issue 5) (2018) 5920 – 5928.
- Agrawal A., Ferguson W.J., Gardner B.O., Christ J.A., Bandstra J.Z., Tratnyek P.G., Effects of carbonate species on the kinetics of dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane by Zero-Valent Iron, *Environmental Science Technology* 36 (2002) 4326 – 4333.
- Allabaksh M.B., Mandal B.K., Kesarla M.K., Kumar K.S., Reddy P.S., Preparation of stable zero valent iron nanoparticles using different chelating agents, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 2 (2010) 67 – 74.
- Ambika S., Devasena M., Nambi I.M., Synthesis, characterization and performance of high energy milled maso-scale zero valent iron in Fenton reaction, *Journal of Environmental Management* 181 (2016) 847 – 855.
- AQUASTAT - FAO's Global Information System on Water and Agriculture, AQUASTANT (2016) <http://www.fao.org/aquastat/en/overview/methodology/water-use> (Consultado en Octubre de 2021).

## ~B~

- Babuponnusami A., Mathukumar K., A review of Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (Issue 1) (2014) 557 – 572.
- Bang H., Slokar Y.M., Ferrero G., Kruithof J.C., Removal of taste and odor causing compounds by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment: effect of the organic and inorganic water matrix, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 1 – 10.
- Bao T., Damtie M.M., Hosseinzadeh A., Wei W., Jin J., Phong Vo H.N., Ye J.S., Liu Y., Wang X.F., Yu Z.M., Chen Z.J., Wu K., Frost R.L., Ni B-J, Bentonite-supported nano zero-valent iron composite as a green catalyst for bisphenol A degradation: Preparation, performance, and mechanism of action, *Journal of Environmental Management* 260 (2020) 110105.
- Barndök H., Blanco L., Hermosilla D., Blanco A., Heterogeneous photo-Fenton processes using zero valent iron microspheres for the treatment of wastewaters contaminated with 1,4-dioxane, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016a) 112 – 121.
- Barndök H., Merayo N., Blanco L., Hermosilla D., Blanco A., Application of on-line FTIR methodology to study the mechanisms of heterogeneous advanced oxidation processes, *Applied Catalysis B: Environmental* 185 (2016b) 344 – 352.
- Bautitz I.R., Velosa A.C., Nogueira R.F.P., Zero valent iron mediated degradation of the pharmaceutical diazepam, *Chemosphere* 88 (Issue 6) (2012) 688 – 692.

- Bello A., Leiviskä T., Zhang R., Tanskanen J., Maziarz P., Matusik J., Bhatnagar A., Synthesis of zerovalent iron from water treatment residue as a conjugate with kaolin and its application for vanadium removal, *Journal of Hazardous Materials* 374 (2019) 372 – 381.
- Beltrán F.J., *Ozone reactions kinetics for water and wastewater systems*, CRC Press (2003), <https://doi.org/10.1201/9780203509173>
- Bennedsen L.R., Muff J., Søggaard E.G., Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate, *Chemosphere* 86 (2012) 1092 – 1097.
- Bergmann M.E.H., Drinking water disinfection by in-line electrolysis: Product and inorganic by-product formation, In: Comninellis C., Chen G. (Eds.) *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York (2010) 163 – 204.
- Bertin L., Ferri F., Scoma A., Marchetti L., Fava F., Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mil wastewater through solid phase extraction, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1287 – 1293.
- Bezbaruah A.N., Thompson J.M., Chrisholm B.J., Remediation of alachlor and atrazine contaminated water with zero-valent iron nanoparticles, *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 44 (Issue 6) (2009) 518 – 524.
- Bi E., Bowen I., Devlin J.F., Effect of mixed anions ( $\text{HCO}_3^-$  -  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{ClO}_4^-$ ) on granular iron (Fe<sup>0</sup>) reactivity, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 5975 – 5981.
- Blanco J., Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua (Tesis Doctoral). Universidad de Almería (2002).
- Blanco J., Malato S., *Solar detoxification*, UNESCO Publishing, France, 2003.
- Bourgin M., Beck B., Boehler M., Borowska E., Fleiner J., Salhi E., Teichler R., von Gunten U., Siegrist H., McArdell C.S., Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products, *Water Research* 129 (2018) 486 – 498.
- Bransfield S.J., Cwiertny D.M., Livi K., Fairbrother D.H., Influence of transition metal additives and temperature on the rate of organohalide reduction by granular iron: Implications for reactions mechanisms, *Applied Catalysis B: Environmental* 76, Issues 3 – 4, (2007) 348 – 356.
- Brillas E., Sirés I., Oturan M.A., Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews* 109 (2009) 6570 – 6631.
- Brillas E., A review on the photoelectron-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling conventional and other photo-assisted advanced technologies, *Chemosphere* 250 (2020) 126198.



- Brown R.F., Jamison S.E., Pandit U.K., Pinkus J., White G.R., Braendlin H.P., The reaction of Fenton's reagent with phenoxyacetic acid and some halogen-substituted phenoxyacetic acids, *The Journal of Organic Chemistry* 29 (1964) 146 – 153.
- Bui X.T., Vo T.P.T., Ngo H.H., Guo W.S., Nguyen T.T., Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale application, *Science of the Total Environment* 563 – 564 (2016) 1050 – 1067.
- Burek P., Satoh Y., Fisher G., Kahil M.T., Scherzer A., Tramberend S., Nava L.F., Wada Y., Eisner S., Flörke M., Hanasaki N., Magnuszewski P., Cosgrove B., Wiberg D., Water futures and solution: Fast track initiative (Final Report). IIASA Working Paper. Lagenburg, Austria, International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA) <http://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/13008/>
- ~C~
- Cabrera-Reina A., Miralles-Cuevas S., Sánchez Pérez J.A., Salazar R., Application of solar photo-Fenton in raceway pond reactors: A review, *Science of The Total Environment* 800 (2021) 149653.
- Cai Q.Q., Jothinathan L., Deng S.H., Ong S.L., Ng H.Y., Hu J.Y., Fenton- and ozone-based AOP processes for industrial effluent treatment, *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants* (2021) 199 – 254.
- Cao J., Xiong Z., Lai B., Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction, *Chemical Engineering Journal* 343 (2018) 492 – 499.
- Cao J., Lai L., Lai B., Yao G., Chen X., Song L., Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with zero-valent iron: Performance, intermediates, toxicity and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 364 (2019) 45 – 56.
- Chen J., Xiu Z., Lowry G.V., Alvarez P.J.J., Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zero-valent iron, *Water Research* 45 (2011) 1995 – 2001.
- Chen L., Ni R., Yuan T., Yue Q., Gao B., Removal of tridecane dicarboxylic acid in water by nanoscale Fe<sup>0</sup>/Cu<sup>0</sup> bimetallic composites, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 164 (2018) 219 – 225.
- Chen S., Wang F., Chu W., Li X., Wei H., Gao N., Weak magnetic field accelerates chloroacetamide removal by zero-valent iron in drinking water, *Chemical Engineering Journal* 358 (2019) 40 – 47.
- Chen Z-X, Jin Z-Y, Chen Z., Megharaj M., Naidu R., Removal of methyl orange from aqueous using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (2011) 601 – 607.
- Choe S., Chang Y-Y, Hwang K-Y, Khim J., Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere* 41 (Issue 8) (2000) 1307 – 1311.
- Chokejaroenrat C., Sakulthaew C., Angkaew A., Satapanajaru T., Poapolathep A., Chirasatienpon T., Remediation sulfadimethoxine-contaminated aquaculture wastewater

- using ZVI-activated persulfate in a flow-through system, *Aquaculture Engineering* 84 (2019) 99 – 105.
- Clarizia L., Russo D., Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R., Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017) 358 – 371.
- Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. (Eds.), *Standard Methods for the Examination of water and Wastewater*, 20th edition, United Book Press Inc., American Public Health Association; American Waterworks Association; Water Environment Federation, Baltimore, Maryland, 1998.
- Cominellis C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta* 39 (Issues 11 – 12) (1994) 1857 – 1862.
- Correia de Velosa A., Pupo Nogueira R.F., 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zero valent iron (nZVI) in aerobic suspensions, *Journal of Environmental Management* 121 (2013) 72 – 79.
- Costa E.P., Roccamante M., Amorim C.C., Oller I., Sánchez Pérez J.A., Malato S., New trend on open solar photoreactors to treat micropollutants by photo-Fenton at circumneutral pH: Increasing optical pathway, *Chemical Engineering Journal* 385 (2020) 123982.
- Cuervo Lumbaqué E., Gomes M.F., Da Silva Carvalho V., Martins de Freitas A., Lopes Tiburtius E.R., Degradation and ecotoxicity of dye Reactive Black 5 after reductive-oxidative process, *Environment Science and Pollution Research* 24 (2017) 6126 – 6134.
- Cuervo Lumbaqué E., Lopes Tiburtius E. R., Barreto-Rodrigues M., Sirtori C., Current trends in the use of zero-valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) for degradation of pharmaceuticals present in different water matrices, *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 24 (2019a) e00069.
- Cuervo Lumbaqué E., Becker R.W., Araújo D.S., Dallegrave A., Fracari T.O., Lavayen V., Sirtori C., Degradation of pharmaceuticals in different water matrices by a solar homo/heterogeneous photo-Fenton process over modified alginate spheres, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019b) 6532 – 6544.
- Cuervo Lumbaqué E., Wilde M.L., Lopes F.A., de Souza Almeida Duarte E., Lopes Tiburtius E.R., Barreto Rodrigues M., Sirtori C., Degradation of a mixture of pharmaceuticals in hospital wastewater by a zero-valent scrap iron (ZVIS) combined reduction-oxidation process, *Journal of Water Process Engineering* 37 (2020) 101410.
- Cuervo Lumbaqué E., Cardoso R.M., de Araújo Gomes A., Malato S., Sánchez Pérez J.A., Sirtori C., Removal of pharmaceuticals in hospital wastewater by solar photo-Fenton with  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS using a pilot raceway pond reactor: Transformation products and in silico toxicity assessment, *Microchemical Journal* 164 (2021) 106014.

## ~D~

- Daneshkhah M., Hossaini H., Malakootian M., Removal of metopropol from water by sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 3490 – 3499.
- De Battisti A., Martínez-Huitle C.A., Electrocatalysis in wastewater treatment, In Martínez-Huitle C.A., Rodrigo M.A., Scialdone O. (Eds.), *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (2018) 119 – 131.
- De la Obra I., Ponce-Robles L., Miralles-Cuevas S., Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Microcontaminant removal in secondary effluents by solar photo-Fenton at circumneutral pH in raceway pond reactors, *Catalysis Today* 287 (2017) 10 – 14.
- Deng J., Shao Y., Gao N., Deng Y., Tan C., Zhou S., Zero-valent iron/persulfate (Fe<sup>0</sup>/PS) oxidation acetaminophen in water, *International Journal of Environmental Science and Technology* 11 (2014) 881 – 890.
- Deng J., Dong H., Zhang C., Jiang Z., Cheng Y., Hou K., Zhang L., Fan C., Nanoscale zero-valent iron/biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine, *Separation and Purification Technology* 202 (2018) 130 – 137.
- Devlin J.F., Allin K.O., Major anion effects on the kinetics and reactivity of granular iron in glass-encased magnet batch reactor experiments, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 1868 – 1874.
- Días I.N., Souza B.S., Pereira J.H.O.S., Moreira F.C., Dezotti M., Boaventura R.A.R., Vilar V.J.P., Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 247 (2014) 302 – 313.
- Donadelli J.A., Carlos L., Arques A., García Einschlag F.S., Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton system: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways, *Applied Catalysis B: Environmental* 231 (2018) 51 – 61.
- Donadelli J.A., Berardozi E., Carlos L., García Einschlag F.S., Continuous treatment of an azo dye base on a combined ZVI/photo-Fenton setup. Process modelling by response surface methodology, *Journal of Water Process Engineering* 37 (2020) 101480.
- Dong H., He Q., Zeng G., Tang L., Zhang L., Xie Y., Zeng Y., Zhao F., Degradation of trichloroethene by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nZVI activated persulfate in the absence and presence of EDTA, *Chemical Engineering Journal* 316 (2017) 410 – 418.
- Dong Z., Zhang Q., Hong J., Chen B-Y, Xu Q., Deciphering acetaminophen degradation using novel microporous beads reactor activate persulfate process with minimum iron leachate for sustainable treatment, *Catalysis Letters* 148 (2018) 2095 – 2108.
- Du J., Guo W., Li X., Li Q., Wang B., Huang Y., Ren N., Degradation of sulfamethoxazole by a heterogeneous Fenton-like system with microscale zero-valent iron: Kinetics, effect factor, and pathways, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 81 (2017) 232 – 238.

Du Y., Dai M., Cao J., Peng C., Fabrication of a low-cost adsorbent supported zero-valent iron by using mud for removing Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions, *RSC Advances* 57 (2019) 33486 – 33496.

## ~E~

Eggen R.I.L., Hollender J., Joss A., Schärer M., Stamm C., Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: The benefits of upgrading wastewater treatment plants, *Environmental Science and Technology* 48 (2014) 7683 – 7689.

Emam E.A., Effect of ozonation combined with heterogeneous catalysts and ultraviolet radiation on recycling of gas-station wastewater, *Egyptian Journal of Petroleum* 21 (2012) 55 – 60.

Epolito W.J., Yang H., Bottomley L.A., Pavlostahis S.G., Kinetics of zero-valent reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 594 – 600.

## ~F~

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), The state of the world's land and water resources for food and agriculture (SOLAW) – Managing systems at risk, FAO (2011), Rome and Earthscan, London, <http://www.fao.org/3/i1688e/i1688e.pdf>

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), The state of food and agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction, FAO (2019), Rome, <http://www.fao.org/3/ca6030en/ca6030en.pdf>

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), Water for sustainable food and agriculture: A report produced for the G20 presidency of Germany, FAO (2017), Rome, <http://www.fao.org/3/i7959e/i7959e.pdf>

Feng H., Tang L., Tang J., Zeng G., Dong H., Deng Y., Wang L., Liu Y., Ren X., Zhou Y., Cu-Doped Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanoparticle shifted oxygen reduction pathway for high-efficiency arsenic removal in smelting wastewater, *Environmental Science: Nano* 5 (2018) 1595 – 1607.

Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of Chemical Society* 65 (1894) 899 – 910.

Florea A.F., Lu C., Hansen H.C.B., A zero-valent iron and zeolite filter for nitrate recycling from agricultural drainage water, *Chemosphere* 287 (Part 1) (2022) 131993.

FOEN Water Quality: Revision of the Water Protection Act (2015); <https://www.bafu.admin.ch/bafu/fr/home/themes/formation/communiqués/msg-id-59323.html> (Consultado en Mayo de 2022)

Fu F., Dionysios D.D., Liu H., The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *Journal of Hazardous Materials* 267 (2014) 194 – 205.

Furia F., Minella M., Gosetti F., Turci F., Sabatino R., Di Cesare A., Corno G., Vione D., Elimination from wastewater of antibiotics reserved for hospital settings, with a Fenton process bases on zero-valent iron, *Chemosphere* 283 (2021) 131170.

## ~G~

Gallego-Schmid A., Zepon Tarpani R.R., Miralles-Cuevas S., Cabrera-Reina A., Malato S., Azapagic A., Environmental assesment of solar photo-Fenton processes in combination with nanofiltration for the removal of micro-contaminants from real wastewaters, *Science of The Total Environment* 650 (Part 2) (2019) 2210 – 2220.

Gamallo M., Fernández L., Feijoo G., Moreira M.T., Nano-based technologies for environmental soil remediation, *Nanomaterials for Sustainable Energy and Environmental Remediation* (2020) 307 – 331.

Gao Y-Q, Gao N-Y, Wang W., Kang S-F, Xu J-H, Xiang H-M, Yin D-Q, Ultrasound-assisted heterogeneous activation of persulfate by nano zero-valent iron (nZVI) for the propranolol degradation in water, *Ultrasonics-Sonochemistry* 49 (2018) 33 – 40.

Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Malato S. Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 121 – 130.

GilPavas E., Correa-Sánchez S., Acosta D.A., Using scrap zero valent iron to replace dissolved iron in the Fenton processes for textile wastewater treatment: Optimization and assessment of toxicity and biodegradability, *Environmental Pollution* 252 (2019) 1709 – 1718.

Gomathi Devi L., Srinivas M., ArunaKumari M.L., Heterogeneous advanced photo-Fenton process using peroxymonosulfate and peroxydisulfate in presence of zero valent metallic iron: A comparative study with hydrogen peroxide photo-Fenton process, *Journal of Water Process Engineering* 13 (2016) 117 – 126.

Gomis J., Carlos L., Bianco Prevot A., Teixeira A.C.S.C., Mora M., Amat A.M., Vicente R. Arques A., Bio-based substances from urban waste as auxiliaries for solar photo-Fenton treatment under mild conditions: Optimization of operational variables, *Catalysis Today* 240 (Part A) (2015) 39 – 45.

Gou Y., Yang L., Cheng X., Wang X., The application and reaction mechanism of catalytic ozonation in water treatment, *Environmental and Analytical Toxicology* 2 (2012) 1 – 6.

Graça C.A.L., Fugita L.T.N., Correia de Velosa A., Teixaira A.C.S.C., Amicarbazone degradation promoted by ZVI-activated persulfate: study of relevant variables for practical application, *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 5474 – 5483.

Guan X., Sun Y., Qin H., Li J., Lo I.M.C., He D., Dong H., The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994 – 2014), *Water Research* 75 (2015) 224 – 248.

- Guo W., Zhao Q., Du J., Wang H., Li X., Ren N., Enhanced removal of sulfadiazine by sulfidated ZVI activated persulfate process: Performance, mechanisms and degradation pathways, *Chemical Engineering Journal* 388 (2020) 124303.
- Guo Z., Zhang Y., Jia H., Guo J., Meng X., Wang J., Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation, *Science of The Total Environment* 806 (Part 2) (2022) 150529.
- Gutiérrez-Zapata H.M., Rojas K.L., Sanabria J., Rengifo-Herrera J.A., 2,4-D abatement from groundwater samples by photo-Fenton processes at circumneutral pH using naturally iron present. Effect of inorganic ions, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 6213 – 6221.

## ~H~

- Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 147 (Issue 861) (1934) 332 – 351.
- Hart E.J., Sehested K., Holcman J., Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solutions, *Analytical Chemistry* 55 (1983) 46 – 49.
- Hayat W., Zhang Y., Hussain I., Du X., Du M., Yao C., Huang S., Si F., Efficient degradation of imidacloprid in water through iron activated sodium persulfate, *Chemical Engineering Journal* 370 (2019) 1169 – 1180.
- He C., Yang J., Zhu L., Zhang Q., Liao W., Liu S., Liao Y., Abou Asi M., Shu D., pH-dependent degradation of acid orange II by zero-valent iron in presence of oxygen, *Separation and Purification Technology* 117 (2013) 59 – 68.
- Henderson A.D., Demond A.H., Long-Term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review, *Environmental Engineering Science* 24 (2007) 401 – 423.
- Huang W., Brigante M., Wu F., Hanna K., Mailhot G., Development of a new homogeneous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 239 (2012) 17 – 23.
- Huang X., Xu Y., Shan C., Li X., Zhang W., Pan B., Coupled Cu(II)-EDTA degradation and Cu(II) removal from acidic wastewater by ozonation: Performance, products and pathways, *Chemical Engineering Journal* 299 (2016) 23 – 29.
- Huang Y.H., Zhang T.C., Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe<sup>2+</sup>, *Water Research* 39 (Issues 9) (2005) 1751 – 1760.
- Hübner U., Zucker I., Jekel M., Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents, *Journal of Water Reuse and Desalination* 5 (2015) 8 – 16.
- Hussain I., Zhang Y., Huang S., Du X., Degradation of *p*-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 269 – 276.

Hussain I., Zhang Y., Huang S., Degradation of aniline with zero-valent iron as an activator of persulfate in aqueous solution, *RSC Advances* 4 (2014) 3502 – 3511.

Hussain I., Li M., Zhang Y., Li Y., Huang S., Du X., Liu G., Hayat W., Anwar N., Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol, *Chemical Engineering Journal* 311 (2017) 163 – 172.

## ~I~

Im J-K, Son H-S, Zoh K-D, Perchlorate removal in Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O systems: Impact of oxygen availability and UV radiation, *Journal of Hazardous Materials* 192 (Issue 2) (2011) 457 – 464.

## ~J~

Jain B., Singh A.K., Kim H., Lichtfouse E., Sharma V.K., Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes, *Environmental Chemistry Letters* 16 (2018) 947 – 967.

## ~K~

Kakavandi B., Takdastan A., Pourfadakari S., Ahmadmoazzam M., Jorfi S., Heterogeneous catalytic degradation of organic compounds using nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: Mechanism, kinetic and feasibility studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 96 (2019) 329 – 340.

Kallel M., Belaid C., Mechini T., Ksibi M., Elleuch B., Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 391 – 395.

Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemöller M., Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *Journal of Environmental Management* 219 (2018) 189 – 207.

Karim A.V., Jiao Y., Zhou M., Nidheesh P.V., Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil, *Chemosphere* 265 (2021) 129057.

Karim S., Bae S., Greenwood D., Hanna K., Singhal N., Degradation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by nano zero valent iron under different pH and dissolved oxygen levels, *Water Research* 125 (2017) 32 – 41.

Katsoyiannis I.A., Ruettimann T., Hug S.J., pH dependence of Fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 7424 – 7430.

Klamerth N., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A., Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison, *Water Research* 47 (Issue 2) (2013) 833 – 840.

Klausen J., Vikesland P.J., Kohn T., Burris D.R., Ball W.P., Roberts A.L., Longevity of granular iron groundwater treatment processes: solution composition effects on reduction of

organohalides and nitroaromatic compounds, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 1208 – 1218.

Krzeminski P., Tomei M.C., Karaolia P., Langenhoff A., Almeida C.M.R., Felis E., Gritten F., Anderson H.R., Fernandes T., Manaia C.M., Rizzo L., Fatta-Kassinos D., Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review, *Science of The Total Environment* 648 (2019) 1052 – 1081.

~L~

Lado Ribeiro A.R., Moreira N.F.F., Li Puma G., Silva A.M.T., Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, *Chemical Engineering Journal* 363 (2019) 155 – 173.

Lai B., Chen Z., Zhou Y., Yang P., Wang J., Chen Z., Removal of high concentration *p*-nitrophenol in aqueous solution by zero valent iron with ultrasonic irradiation (US-ZVI), *Journal of Hazardous Materials* 250 – 251 (2013) 220 – 228.

Lai B., Zhang Y-H, Li R., Zhou Y-X, Wang J., Influence of operation temperature on the reduction of high concentration *p*-nitrophenol (PNP) by zero valent iron (ZVI), *Chemical Engineering Journal* 249 (2014) 143 – 152.

Lapertot M., Pulgarín C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Oller I., Gernjak W., Malato S., Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, *Water Research* 40 (2006) 1086 – 1094.

Lee C., Oxidation of organic contaminants in water by iron-induced oxygen activation: A short review, *Environmental Engineering Research* 20(3) (2015) 205 – 211.

Lee J., von Gunten U., Kim J-H, Persulfate-Based Advanced Oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks, *Environmental Science & Technology* 54 (2020) 3064 – 3081.

Li A., Wu Z., Wang T., Hou S., Huang B., Kong X., Li X., Guan Y., Qiu R., Fang J., Kinetics and mechanisms of the degradation of PPCPs by zero-valent iron (Fe<sup>0</sup>) activated peroxydisulfate (PDS) system in groundwater, *Journal of Hazardous Materials* 357 (2018) 207 – 216.

Li J., Shi Z., Ma B., Zhang P., Jiang X., Xiao Z., Guan X., Improving the reactivity of zerovalent iron by taking advantage of its magnetic memory: Implications for arsenite removal, *Environmental Science and Technology* 49 (2015) 10581 – 10588.

Li X., Zhou M., Pan Y., Xu L., Pre-magnetized Fe<sup>0</sup>/persulfate for notably enhanced degradation and dechlorination of 2,4-dichlorophenol, *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 1092 – 1104.

Li X., Chen W., Tang Y., Li L., Relationship between the structure of Fe-MCM-48 and its activity in catalytic ozonation for diclofenac mineralization, *Chemosphere* 206 (2018) 615 – 621.



- Li Z., Dong H., Zhang Y., Li J., Li Y., Enhanced removal of Ni (II) by nanoscale zero valent iron supported on Na-saturated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 497 (2017) 43 – 49.
- Liang C., Huang C-F, Mohanty N., Kurakalva R.M., A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, *Chemosphere* 73 (Issue 9) (2008) 1540 – 1543.
- Lin C.J., Lo S-L, Effects of iron Surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system, *Water Research* 39 (Issue 6) (2005) 1037 – 1046.
- Ling R., Chen J.P., Shao J., Reinhard M., Degradation of organic compounds during the corrosion of ZVI by hydrogen peroxide at neutral pH: Kinetics, mechanisms and effect of corrosion promoting and inhibiting ions, *Water Research* 134 (2018) 44 – 53.
- Liou Y.H., Lo S-L, Lin C-J, Kuan W.H., Weng S.C., Effects of iron Surface pretreatment on kinetics of aqueous nitrate reduction, *Journal of Hazardous Materials* 126 (Issues 1 – 3) (2005) 189 – 194.
- Lipczynska-Kochany E., Kochany J., Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH, *Chemosphere* 73 (Issue 5) (2008) 745 – 750.
- Liu F., Yang J., Zuo J., Ma D., Gan L., Xie B., Wang P., Yang B., Graphene-supported nanoscale zero-valent iron: Removal of phosphorus from aqueous solution and mechanistic study, *Journal of Environmental Sciences* 26 (Issue 8) (2014) 1751 – 1762.
- Liu H., Yao J., Wang L., Wang X., Qu R., Wang Z., Effective degradation of fenitrothion by zero-valent iron powder ( $\text{Fe}^0$ ) activated persulfate in aqueous solution: Kinetic study and product identification, *Chemical Engineering Journal* 358 (2019) 1479 – 1488.
- Liu X., Cao Z., Yuan Z., Zhang J., Guo X., Yang Y., He F., Zhao Y., Xu J., Insight into the kinetics and mechanism of removal of aqueous chlorinated nitroaromatic antibiotic chloramphenicol by nanoscale zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 508 – 518.
- Liu Y., Wang J., Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review, *Science of the Total Environment* 671 (2019) 388 – 403.
- Liu Z., Demeestere K., Van Hulle S., Comparison and performance assessment of ozone-based AOPs in view of trace organic contaminants abatement in water and wastewater: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (Issue 4) (2021) 105599.
- Lu L., Zhai P., Chen X., Li H., Degradation of *p*-Aminobenzoic Acid by zero-valent iron activated persulfate system, *Journal of Environmental Engineering* 144 (2018) 1 – 8.
- Lü Y., Li J., Li Y., Liang L., Dong H., Chen K., Yao C., Li Z., Guan X., The roles of pyrite for enhancing reductive removal of nitrobenzene by zero-valent iron, *Applied Catalysis B: Environmental* 242 (2019) 9 – 18.
- Luo H., Zeng Y., He D., Pan X., Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, *Chemical Engineering Journal* 407 (2021) 127191.

Luo L., Zou D., Lu D., Xin B., Zhou M., Zhai X., Ma J., Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in aqueous solution using a manganese-modified silicate ore, *RSC Advances* 8 (2018) 33534 – 33541.

Luo Y., Guo W., Ngo H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., Wang X.C., A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of The Total Environment* 473 – 474 (2014) 619 – 641.

~M~

Ma X., Cheng Y., Ge Y., Wu H., Li Q., Gao N., Deng J., Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin, *Ultrasonics Sonochemistry* 40 (Part A) (2018) 763 – 772.

Mahamallik P., Pal A., Degradation of textile wastewater by modified photo-Fenton process: Application of Co(II) adsorbed surfactant-modified alumina as heterogeneous catalyst, *Journal of Environmental chemical Engineering* 5 (Issue 3) (2017) 2886 – 2893.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today* 147 (Issue 1) (2009) 1 – 59.

Mao Y., Guo D., Yao W., Wang X., Yang H., Xie Y.F., Komarneni S., Yu G., Wang Y., Effects of conventional ozonation and electro-peroxone pretreatment of surface water on disinfection by-product formation during subsequent chlorination, *Water Research* 130 (2018) 322 – 332.

Marényi G., Lind J., Naumov S., von Sonntag C., The reaction of ozone with the hydrogen ion: Mechanistic considerations based on thermokinetic and quantum chemical calculations and the role of  $\text{HO}_4^-$  in superoxide dismutation, *Chemistry A European Journal* 16 (2010) 1372 – 1377.

Marselli B., García-Gomez J., Michaud P-A, Rodrigo M.A., Comminellis C., Electrogeneration of hydroxyl radical on Boron-Doped Diamond electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) D79 – D83.

Martínez-Costa J.I., Rivera-Utrilla J., Leyva-Ramos R., Sánchez-Polo M., Velo-Gala I., Mota A.J., Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton processes using solar and UV radiations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 360 (2018) 95 – 108.

Martínez-Huitle C.A., Brillas E., Decontamination of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (Issues 3 – 4) (2009) 105 – 145.

McLaughlin M.H.S., Corcoran E., Pakpour-Tabrizi A.C., Campos de Faria D., Jackman R.B., Influence of temperature on the electrochemical window of boron doped diamond: a comparison of commercially available electrodes, *Scientific Reports* 10 (2020) 15707.

- Mekonnen M.M., Hoekstra A.Y., Four billion people facing severe water scarcity, *Science Advances* 2 (2016).
- Mesa-Medina S., Villajos B., Gascó A., Hermosilla D., Cutting-edge materials combining zerovalent iron applied to the photocatalytic treatment of organic contaminants of emerging concern in wastewater, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 30 (2021) 100484.
- Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E., Hübner U., Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Research* 139 (2018) 118 – 131.
- Minella M., Sappa E., Hanna K., Barsotti F., Maurino V., Minero C., Vione D., Considerable Fenton and photo-Fenton reactivity of passivated zero-valent iron, *RSC Advances* 6 (2016) 86752 – 86761.
- Minella M., Bertinetti S., Hanna K., Minero C., Vione D., Degradation of ibuprofen and phenol with a Fenton-like process triggered by zero-valent iron (ZVI-Fenton), *Environmental Research* 179 (Part A) (2019) 108750.
- Miralles-Cuevas S., Oller I., Sánchez-Pérez J. A., Malato S., Removal of pharmaceutical from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH, *Water Research* 64 (2014) 23 – 31.
- Miralles-Cuevas S., Oller I., Agüera A., Ponce-Robles L., Sánchez Pérez J.A., Malato S., Removal of microcontaminants from MWTP effluents by combination of membrane technologies and solar photo-Fenton at neutral pH, *Catalysis Today* 252 (2015) 78 – 83.
- Montesinos V.N., Quici N., Litter M.I., Visible light enhanced Cr (VI) removal from aqueous solution by nanoparticulated zerovalent iron, *Catalysis Communications* 46 (2014) 57 – 60.
- Moore A.M., De Leon C.H., Young T.M., Rate and extent of aqueous perchlorate removal by iron surfaces, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 3189 – 3198.

~N~

- Nahim-Granados S., Rivas-Ibáñez G., Sánchez Pérez J.A., Oller I., Malato S., Polo-López M.I., Synthetic fresh-cut wastewater disinfection and decontamination by ozonation at pilot scale, *Water Research* 170 (2020) 115304.
- Naldoni A., Schiboula A., Bianchi C.L., Bremner D.H., Mineralisation of surfactants using ultrasound and the advanced Fenton process, *Water, Air and Soil Pollution* 215 (2011) 487 – 495.
- Nawaz F., Xie Y., Cao H., Xiao J., Wang Y., Zhang X., Li M., Duan F., Catalytic ozonation of 4-nitrophenol over an mesoporous  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> with resistance to leaching, *Catalysis Today* 258 (2015) 595 – 601.
- Nawaz F., Cao H., Xie Y., Xiao J., Chen Y., Ghazi Z.A., Selection of active phase of MnO<sub>2</sub> for catalytic ozonation of 4-nitrophenol, *Chemosphere* 168 (2017) 1457 – 1466.

Ncanana Z.S., Rajasekhar Pullabhotla V.S.R., Oxidative degradation of m-cresol using ozone in the presence of pure  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019) 103072.

Nidheesh P.V., Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review, *RSC Advances* 5 (2015) 40552 – 40577.

~O~

OCDE, Diffuse Pollution, Degraded Waters: Emerging Policy Solutions, OCDE Studies on Water, OCDE Publishing (2017), Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264269064-en> ([https://read.oecd-ilibrary.org/environment/diffuse-pollution-degraded-waters\\_9789264269064-en#page1](https://read.oecd-ilibrary.org/environment/diffuse-pollution-degraded-waters_9789264269064-en#page1)).

Oh W-D, Dong Z., Lim T-T, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Applied Catalysis B: Environmental* 194 (2016) 169 – 201.

Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatment for wastewater decontamination – A review, *Science of The Total Environment* 409 (Issue 20) (2011) 4141 – 4166.

Oller I., Malato S., Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 29 (2021) 100458.

ONU-Hábitat y OMS, Progresos en el tratamiento de las aguas residuales. Estado mundial y necesidades de aceleración del indicador 6.3.1. de los ODS. Programa de las Naciones Unidas para los Asentamientos Humanos (ONU-Hábitat) y Organización Mundial de la Salud (OMS) (2021), Ginebra.

Oturan N., Oturan M.A., Electro-Fenton process: background, new developments, and applications, In Martínez-Huitle C.A., Rodrigo M.A., Scialdone O. (Eds.), *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (2018) 193 – 221.

Outsiou A., Frontistis Z., Ribeiro R.S., Antonopoulou M., Konstantinou I.K., Silva A.M.T., Faria J.L., Gomes H.T., Mantzavinos D., Activation of sodium persulfate by magnetic carbon xerogels (CX/CoFe) for the oxidation of bisphenol A: Process variables effects, matrix effects and reaction pathways. *Water Research* 124 (2017) 97 – 107.

~P~

Pal A., Ye-Hoong Gin K., Yu-Ghen Lin A., Reinhard M., Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 6062 – 6069.

Palharim P.H., Graça C.A.L., Teixeira A.C.S.C., Comparison between UVA- and zero-valent iron-activated persulfate processes for degradation propylparaben, *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020) 22214 – 22224.

- Pan Y., Zhou M., Li X., Xu L., Tang Z., X. Sheng, B. Li, Highly efficient persulfate oxidation process activated with pre-magnetization  $\text{Fe}^0$ , *Chemical Engineering Journal* 318 (2017) 50 – 56.
- Panizza M., Cerisola G., Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta* 51 (Issue 2) (2005) 191 – 199.
- Panizza M., Cerisola G., Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chemical Reviews* 109 (2009) 6541 – 6569.
- Panizza M., Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants, In: Comninellis C., Chen G. (Eds.) *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York (2010) 25 – 54.
- Pekárek S., DC corona ozone generation enhanced by  $\text{TiO}_2$  photocatalyst, *The European Physical Journal D* 50 (2008) 171 – 175.
- Peralta-Hernández J.M., Vijay S., Rodríguez-Narváez O., Pacheco-Álvarez M.A., Photo and Solar Fenton process for wastewater treatment, In Martínez-Huitile C.A., Rodrigo M.A., Scialdone O. (Eds.), *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (2018) 223 – 237.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (Issue 4) (2004) 219 – 256.
- Phillips D.H., Gu B., Watson D. B., Roh Y., Liang L., Lee S.Y., Performance evaluation of a zerovalent iron reactive barrier: Mineralogical characteristics, *Environmental Science Technology* 34 (2000) 4169 – 4176.
- Pietrzak D., Kania J., Malina G., Kmiecik E., Wator K., Pesticides from the EU First and Second Lists in the Water Environment, *Clean – Soil, Air, Water* 47 (2019) 1 – 13.
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A., Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Critical Reviews in Environment Science Technology*, 36 (Issue 1) (2006) 1 – 84.
- Piña B., Bayona J.M., Christou A., Fatta-Kassinos D., Guillon E., Lambropoulou D., Michael C., Polesel F., Sayen S., On the contribution of reclaimed wastewater irrigation to the potential exposure of humans to antibiotic resistance genes – NEREUS COST Action ES1403 position paper, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (Issue 1) (2020) 102131.
- Pirsaheb M., Morabi S., Shahlaei M., Wang X., Farhadian N., A new composite of nano zero-valent iron encapsulated in carbon dots for oxidative removal of bio-refractory antibiotics from water, *Journal of Cleaner Production* 209 (2019) 1523 – 1532.
- Plakas K.V., Karabelas A.J., Electro-Fenton applications in the water industry, in: Zhou M., Oturan M.A., Sirés I. (Eds.) *Electro-Fenton Process: New Trends and Scale-Up*, Springer (2017) 343 – 378.
- Pletcher D., Walsh F.C., *Electrochemical Engineering*. In: *Industrial Electrochemistry*, Springer, Dordrecht (1993).

- Pliego G., Zazo J.A., García-Muñoz P., Munoz M., Casas J.A., Rodriguez J.J., Trends in the intensification of the Fenton process for the wastewater treatment: An overview, *Chemical Reviews in Environmental Science and Technology* 45 (Issue 24) (2015) 2611 – 2692.
- Poyatos J.M., Muñio M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria E., Osorio F., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the Art, *Water, Air, and Soil Pollution* 205 (2010) 187 – 204.
- Puthukkara P A.R., Jose T.S., Dinnop lal S., Plant mediated synthesis of zero valent iron nanoparticles and its application in water treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 104569.

## ~Q~

- Qadir M., Drechsel P., Jiménez Cisneros B., Kim Y., Pramanik A., Mehta P., Olaniyan O., Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source, *Natural Resources Forum* 44 (Issue 1) (2020) 40 – 51.
- Qiao J., Xiong Y., Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants, *Journal of Water Process Engineering* 44 (2021) 102308.
- Quiñones D.H., Álvarez P.M., Rey A., Contreras S., Beltrán F.J., Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant, *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 399 – 410.

## ~R~

- Redouane-Salah Z., Malouki M.A., Khennaoui B., Santaballa J.A., Canle M., Simulated sunlight photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole by heterogeneous photo-Fenton using a natural clay powder, *Journal of Environmental chemical Engineering* 6 (Issue 2) (2018) 1783 – 1793.
- Rekhate C.V., Srivastava J.K., Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater – A review, *Chemical Engineering Journal Advances* 3 (2020) 100031.
- Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira M.F.R., Silva A.M.T., An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment International* 75 (2015) 33 – 51.
- Ritchie H, Roser M., *Water use and stress* (2018); <https://ourworldindata.org/water-use-stress> (Consultado en Noviembre de 2021).
- Rizzo L., Malato S., Antakyali D., Beretsou V.G., Delic M.B., Gernjak W., Heath E., Ivancev-Tumbas I., Karaolia P., Lado Ribeiro A.R., Mascolo G., McArdell C.S., Schaar H., Silva A.M.T., Fatta-Kassinou D., Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater, *Science of The Total Environment* 655 (2019) 986 – 1008.

- Roccamante M., Salmerón I., Ruiz A., Oller I., Malato S., New approaches to solar Advanced Oxidation Processes for elimination of priority based on electrooxidation and ozonation at pilot plant scale, *Catalysis Today* 355 (2020) 844 – 850.
- Rosenfeldt E.J., Linden K.G., Canonica S., von Gunten U., Comparison of the efficiency of HO<sup>•</sup> radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Research* 40 (Issue 20) 2006 3695 – 3704.
- Rossi Bautitz I., Velosa A.C., Pupo Nogueira R.F., Zero valent iron mediated degradation of the pharmaceutical diazepam, *Chemosphere* 88, Issue 6, (2012) 688 – 692.
- Rychen P., Provent C., Pupunat L., Hermant N., Domestic and industrial water disinfection using Boron-Doped Diamond electrodes, In: Comninellis C., Chen G. (Eds.) *Electrochemistry for the Environment*, Spring, New York (2010) 143 – 161.

~S~

- Sáez C., Rodrigo M.A., Fajardo A.S., Martínez-Huitle C.A., Indirect electrochemical oxidation by using ozone, hydrogen peroxide, and ferrate, In Martínez-Huitle C.A., Rodrigo M.A., Scialdone O. (Eds.), *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (2018) 165 – 192.
- Salimi M., Esrafilí A., Gholami M., Jafari A.J., Rezaei Kalantary R., Farzadkia M., Kermani M., Sobhi H.R., Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies, *Environmental Monitoring and Assessment* 189 (2017) 414.
- Salmerón I., Plakas K.V., Sirés I., Oller I., Maldonado M.I., Karabelas A.J., Malato S., Optimization of electrocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production at pilot plant scale for solar-assisted water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 242 (2019) 327 – 336.
- Salmerón I., Rivas G., Oller I., Martínez-Piernas A., Agüera A., Malato S., Nanofiltration retentate treatment from urban wastewater secondary effluent by solar electrochemical oxidation processes, *Separation and Purification Technology* 254 (2021) 117614.
- Sanchez I., Stüber F., Fabregat A., Font J., Fortuny A., Bengoa C., Degradation of model olive mil contaminants of OMW catalysed by zero-valent iron enhanced with a chelant, *Journal of Hazardous Materials* 199 – 200 (2012) 328 – 335.
- Santos-Juanes L., Amat A.M., Arques A., Strategies to drive photo-Fenton process at mild conditions for the removal of xenobiotics from aqueous systems, *Current Organic Chemistry* 21 (Issue 12) (2017a) 1074 – 1083.
- Santos-Juanes L., García Einschlag F.S., Amat A.M., Arques A., Combining ZVI reduction with photo-Fenton process for the removal of persistent pollutants, *Chemical Engineering Journal* 310 (2017b) 484 – 490.
- Santos-Juanes L., García-Ballesteros S., Vercher R.F., Amat A.M., Arques A., Commercial Steel wool used for Zero Valent Iron and as a source of dissolved iron in combined red-ox process for pentachlorophenol degradation in tap water, *Catalysis Today* 328 (2019) 252 – 258.

- Scaratti G., Rauen T.G., Baldissarelli V.Z., José H.J., Moreira R.F.P.M., Residue-based iron oxide catalyst for the degradation of simulated petrochemical wastewater via heterogeneous photo-Fenton process, *Environmental Technology* 39 (2018) 2559 – 2567.
- Scaria J., Gopinath A., Nidheesh P.V., A versatile, strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process, *Journal of Cleaner Production* 278 (2021) 124014.
- Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hosdtetter T.B., Johnson C.A., von Gunten U., Wehrli B., The challenge of micropollutants in aquatic system, *Science* 313 (2006) 1072 – 1077.
- Schwarzenbach R.P., Egli T., Hofstetter T.B., von Gunten U., Wehrli B., Global water pollution and human health, *Annual Review of Environment and Resources* 35 (2010) 109 – 136.
- Sciscenko I., Arques A., Escudero-Oñate C., Roccamante M., Ruiz-Delgado A., Miralles-Cueva S., Malato S., Oller I., A rational análisis on key parameters ruling Zerovalent Iron-Based trains: Towards the separation of reductive from oxidative phases, *Nanomaterials* 11 (2021) 2948.
- Segura Y., Martínez F., Melero J.A., Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron, *Applied Catalysis B: Environmental* 136 – 137 (2013) 64 – 69.
- Silva M.R.A., Trovó A.G., Nogueira R.F.P., Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191 (Issues 2 – 3) (2007) 187 – 192.
- Singh K.P., Singh A.K., Gupta S., Rai P., Modelling and optimization of reductive degradation of chloramphenicol in aqueous solution by zero-valent bimetallic nanoparticles, *Environmental Science and Pollution Research* 19 (2012) 2063 – 2078.
- Sirés I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M., Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environmental Science Pollution Research International* 21 (2014) 8336 – 8367.
- Son H-S, Im J-K, Zoh K-D, A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) and UV light, *Water Research* 43 (Issue 5) (2009) 1457 – 1463.
- Soriano-Molina P., Plaza-Bolaños P., Lorenzo A., Agüera A., García Sánchez J.L., Malato S., Sánchez Pérez J.A., Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents, *Chemical Engineering Journal* 366 (2019) 141 – 149.
- Sousa J.C.G., Ribeiro A.R., Barbosa M.O., Pereira M.F.R., Silva A.M.T., A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines, *Journal of Hazardous Materials* 344 (2018) 146 – 162.
- Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernández-Ibáñez P., Di Somma I., Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Applied Catalysis B: Environmental* 170 – 171 (2015) 90 – 123.



- Sravanthi K., Ayodhya D., Swamy P.Y., Green synthesis, characterization and catalytic activity of 4-nitrophenol reduction and formation of benzimidazoles using bentonite supported zero valent iron nanoparticles, *Materials Science for Energy Technologies* 2 (2019) 198 – 307.
- Staehelin J., Hoigne J., Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental, Science and Technology* 16 (1982) 676 – 681.
- Sun Q., Wang Y., Li L., Bing J., Wang Y., Yan H., Mechanism for enhanced degradation of clofibrac acid in aqueous by catalytic ozonation over MnO<sub>x</sub>/SBA-15, *Journal of Hazardous Materials* 286 (2015) 276 – 284.
- Sun Y., Li J., Huang T., Guan X., The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review, *Water Research* 100 (2016) 277 – 295.

## ~T~

- Tan C., Dong Y., Fu D., Gao N., Ma J., Lu X., Chloramphenicol removal by zero valent iron activated peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism of radical generation, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1006 – 1015.
- Tian H., Liang Y., Yang D., Sun Y., Characteristics of PVP-stabilised NZVI and application to dechlorination of soil-sorbed TCE with ionic surfactant, *Chemosphere* 239 (2020) 124807.
- Tiedeken E.J., Tahar A., McHugh B., Rowan N.J., Monitoring, sources, receptors, and control measures four three European Union watch list substances of emerging concern in receiving Waters – A 20 year systematic review, *Science of The Total Environment* 574 (2017) 1140 – 1163.
- Tran N.H., Reinhard M., Gin K. Y-H, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions – a review, *Water Research* 133 (2018) 182 – 207.
- Triszcz J.M., Porta A., Gracia Einschlag F.S., Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal, *Chemical Engineering Journal* 150 (Issues 2 – 3) (2009) 431 – 439.

## ~U~

- UE, Resolución del Consejo de 25 de febrero de 1992, relativa a la futura política comunitaria en materia de aguas subterráneas (92/C 59/02), *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* (1992), 1992.
- UE, Resolución del Consejo de 20 de febrero de 1995, relativa a la protección de las aguas subterráneas (95/C 49/01), *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* (1995), 1995.
- UE, Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* 327 (2000) 1 – 72, 2000.

- UE, Comunicación de la Comisión Europea al Parlamento Europeo y al Consejo, La Directiva Marco del Agua y la Directiva sobre Inundaciones: medidas para lograr el «buen estado» de las aguas de la UE y para reducir los riesgos de inundaciones, COM (2015) 120, 2015.
- UN Water, Sustainable Development Goal 6 synthesis report on water and sanitation, United Nations (2018).
- UN Water, The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water, UNESCO (2021), <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375724> (Consultado en Octubre y Noviembre de 2021).
- University of Hertfordshire. Agriculture and Environment Research Unit (AERU), Pesticides Properties DataBase (PPDB) (2007). <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> (Consultado en Septiembre de 2021).

## ~V~

- Velimirovic M., Larsson P-O, Simons Q., Bastiaens L., Impact of carbon, oxygen and sulfur content of microscale zerovalent iron particles on its reactivity towards chlorinated aliphatic hydrocarbons, *Chemosphere* 93 (Issue 9) (2013) 2040 – 2045.

## ~W~

- Wang D., Xu H., Ma J., Lu X., Qi J., Song S., Strong promoted catalytic ozonation of atrazine at low temperature using tourmaline as catalyst: Influencing factors, reaction mechanisms and pathways, *Chemical Engineering Journal* 354 (2018) 113 – 125.
- Wang H., Cai J., Liao Z., Jaward A., Ifthikar J., Chen Z., Chen Z., Black liquor as biomass feedstock to prepare zero-valent iron embedded biochar with red mud for Cr(VI) removal: Mechanisms insights and engineering practicality, *Bioresource Technology* 311 (2020) 123553.
- Wang J., Bai Z., Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chemical Engineering Journal* 312 (2017) 79 – 98.
- Wang J., Wang S., Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1502 – 1517.
- Wang J., Chen H., Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective, *Science of the Total Environment* 704 (2020) 135249.
- Wang K-S, Lin C-L, Wei M-C, Liang H-H, Li H-C, Chang C-H, Fang Y-T, Chang S-H, Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials* 182 (Issues 1 – 3) (2010) 886 – 895.
- Wang Q., Shao Y., Gao N., Chu W., Deng J., Shen X., Lu X., Zhu Y., Wei X., Degradation of alachlor with zero-valent iron activating persulfate oxidation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63 (2016) 379 – 385.

- Wang T., Lin J., Chen Z., Megharaj M., Naidu R., Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution, *Journal of Cleaner Production* 83 (2014) 413 – 419.
- Wang Z., Li J., Tan W., Wu X., Lin H., Zhang H., Removal of COD from landfill leachate by advanced Fenton process combined with electrolysis, *Separation and Purification Technology* 208 (2019) 3 – 11.
- Wang Z., Chen G., Wang X., Yang G., Liu Y., Zhang C., Performance of L-Cu&Mn-nZVI/Fe@B nanomaterial on nitrate selective reduction under UV irradiation and persulfate activation in the presence of oxalic acid, *Journal of Hazardous Materials* 401 (2021) 123378.
- Water Europe, *Water Europe Water Vision 2030*, Water Europe, Brussels (2021), [https://watereurope.eu/wp-content/uploads/2020/04/WE-Water-Vision-english\\_online.pdf](https://watereurope.eu/wp-content/uploads/2020/04/WE-Water-Vision-english_online.pdf)
- Wei C., Zhang F., Hu Y., Feng C., Wu H., Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application, *Reviews in Chemical Engineering* 33 (1) (2017) 49 – 89.
- Wei X., Gao N., Li C., Deng Y., Zhou S., Li L., Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water, *Chemical Engineering Journal* 285 (2016) 660 – 670.
- Weng X., Cai W., Lin S., Chen Z., Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zero-valent iron, *Applied Clay Science* 147 (2017) 137 – 142.
- Weng X., Cai W., Lan R., Sun Q., Chen Z., Simultaneous removal of amoxicillin, ampicillin and penicillin by clay supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles, *Environmental Pollution* 236 (2018) 562 – 569.
- Wu C-H, Kuo C-Y, Chang C-L, Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor, *Journal of Hazardous Materials* 154 (Issues 1 – 3) (2008) 748 – 755.
- Wu J., Wang B., Cagnetta G., Huang J., Wang Y., Deng S., Yu G., Nanoscale zero valent iron-activated persulfate coupled with Fenton oxidation process for typical pharmaceuticals and personal care products degradation, *Separation and Purification Technology* 239 (2020) 116534.
- Wu Y., Brigante M., Dong W., De Sainte-Claire P., Mailhot G., Toward a better understanding of Fe(III)-EDDS photochemistry: Theoretical stability calculation and experimental investigation of 4-tert-butylphenol degradation, *The Journal of Physical Chemistry A* 118 (2014) 396 – 403.
- Wu Y., Yao H., Khan S., Hu S., Wang L., Characteristics, and mechanisms of kaolinite-supported zero-valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for nitrobenzene degradation, *CLEAN Soil Air Water* 45 (2017) 1600826.
- Wu Y., Yue Q., Gao Y., Ren Z., Gao B., Performance of bimetallic nanoscale zero-valent iron particles for removal of oxytetracycline, *Journal of Environmental Sciences* 69 (2018a) 173 – 182.

Wu Y., Yue Q., Ren Z., Gao B., Immobilization of nanoscale zero-valent iron particles (nZVI) with synthesized activated carbon for the adsorption and degradation of chloramphenicol (CAP), *Journal of Molecular Liquids* 262 (2018b) 19 – 28.

Wu Y., Fan L., Hu S., Wang S., Yao H., Wang K., Role of dissolved iron ions in nanoparticulate zero-valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system, *International Journal of Environmental Science and Technology* 16 (2019) 4551 – 4562.

~X~

Xia C., Liu J., Degradation of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron nanoparticles under ultraviolet light, *Journal of Nanoparticle Research* 22 (2020) 188.

Xie P., Zhang L., Chen J., Ding J., Wan Y., Wang S., Wang Z., Zhou A., Ma J., Enhanced degradation of organic contaminants by zero-valent iron/sulfite process under simulated sunlight irradiation, *Water Research* 149 (2019) 169 – 178.

Xu L., Wang J., A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 256 – 264.

Xue G., Wang Q., Qian Y., Gao P., Su Y., Liu Z., Chen H., Li X., Chen J., Simultaneous removal of aniline, antimony and chromium by ZVI coupled with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Implication for textile wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials* 368 (2019) 840 – 848.

~Y~

Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J., Surface acidity and reactivity of β-FeOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for pharmaceuticals degradation with ozone: In situ ATR-FTIR studies, *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (Issue 3 – 4) (2018) 340 – 346.

Yang S., Wu P., Ye Q., Li W., Chen M., Zhu N., Efficient catalytic degradation of bisphenol A by novel Fe<sup>0</sup> – vermiculite composite in photo-Fenton system: Mechanism and effect of iron oxide Shell, *Chemosphere* 208 (2018) 335 – 342.

Yazdanbakhsh A.R., Daraei H., Rafiee M., Kamali H., performance of iron nano particles and bimetallic Ni/Fe nanoparticles in removal of amoxicillin trihydrate from synthetic wastewater, *Water Science and Technology* 73 (2016) 2998 – 3007.

Yi K., Fan Z., Tang J., Chen A., Shao J., Peng L., Zeng Q., Luo S., The elucidation of surrounding alginate gel son the pollutants degradation by entrapped nanoscale zero-valent iron, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 171 (2018) 233 – 240.

Yin W., Wu J., Li P., Wang X., Zhu N., Wu P., Yang B., Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions, *Chemical Engineering Journal* 184 (2012) 198 – 204.

Yirsaw B.D., Megharaj M., Chen Z., Naidum R., Environmental application and ecological significance of nano-zero valent iron, *Journal of Environmental Sciences* 44 (2016) 88 – 89.

Yoon I-H, Bang S., Chang J-S, Kim M.G., Kim K-W, Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H<sub>2</sub>O systems, *Journal of Hazardous Materials* 186 (Issue 1) (2011) 855 – 862.

Yuan Y., Lai B., Tang Y-Y, Combined Fe<sup>0</sup>/air and Fenton process for the treatment of dinitrodiazopheol (DDNP) industry wastewater, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 1514 – 1521.

~Z~

Zeng Z., Zou H., Li X., Sun B., Chen J., Shao L., Ozonation of phenol with O<sub>3</sub>/Fe(II) in acidic environment in a rotating packed bed, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 10509 – 10516.

Zhang L., Shao Q., Xu C., Enhanced azo dye removal from wastewater by coupling sulfidated zero-valent iron with a chelator, *Journal of Cleaner Production* 213 (2019) 753 – 761.

Zhang R., Vigneswaran S., Ngo H., Nguyen H., A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion Exchange (MIEX®) and flocculation in wastewater treatment, *Desalination* 216 (Issues 1 – 3) (2007) 325 – 333.

Zhang W., Gao H., He J., Yang P., Wang D., Ma T., Xia H., Xu X., Removal of norfloxacin using coupled synthesized nanoscale zero-valent iron (nZVI) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: Optimization of operating conditions and degradation pathway, *Separation and Purification Technology* 172 (2017) 158 – 167.

Zhang W., Qian L., Ouyang D., Chen Y., Han L., Chen M., Effective removal of Cr (VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization, *Chemosphere* 221 (2019) 683 – 692.

Zhang X., Li J., Sun Y., Li L., Pan B., Zhang W., Guan X., Aging of zerovalent iron in various coexisting solutes: Characteristics, reactivity toward selenite and rejuvenation by weak magnetic field, *Separation and Purification Technology* 191 (2018) 94 – 100.

Zhang X-B, Dong W-Y, Yang W., Decolorization efficiency and kinetics of typical reactive azo dye RR2 in the homogeneous Fe (II) catalyzed ozonation process, *Chemical Engineering Journal* 233 (2013) 14 – 23.

Zhang Y., Klammerth N., Chelme-Ayala P., El-Din M.G., Comparison of nitrilotriacetic acid and [S,S]-Ethylenediamine-N,N-disuccinic acid in UV-Fenton for the treatment of oil sands process-affected water at natural pH, *Environmental, Science and Technology* 50 (2016) 10535 – 10544.

Zhang Y., Zhou M., A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values, *Journal of Hazardous Materials* 362 (2019) 436 – 450.

Zhang Y., Zhang B-T, Teng Y., Zhao J., Activated carbon supported nanoscale zero valent iron for cooperative adsorption and persulfate-driven oxidation of ampicillin, *Environmental Technology, and Innovation* 19 (2020) 100956.

Zhao R., Zhou Z., Zhao X., Jing G., Enhanced Cr (VI) removal from simulated electroplating rinse wastewater by amino-functionalized vermiculite-supported nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere* 218 (2019) 548 – 467.

- Zhao Z., Liu Z., Wang H., Dong W., Wang W., Sequential application of Fenton and ozone-based oxidation process for the abatement of Ni-EDTA containing nickel plating effluents, *Chemosphere* 202 (2018) 238 – 245.
- Zhou T., Li Y., Ji J., Wong F-S, Lu X., Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system: Kinetic, pathway and affect factors, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 551 – 558.
- Zhou T., Zou X., Wu X., Mao J., Wang J., Synergistic degradation of antibiotic norfloxacin in a novel heterogeneous sonochemical Fe<sup>0</sup>/tetrphosphate Fenton-like system, *Ultrasonics Sonochemistry* 37 (2017) 320 – 327.
- Zhou T., Feng K., Xiang W., Lv Y., Wu X., Mao J., He C., Rapid decomposition of diclofenac in a magnetic field enhanced zero-valent iron/EDTA Fenton-like system, *Chemosphere* 193 (2018) 968 – 977.
- Zhu S., Wang W., Xu Y., Z. Zhu, Z. Liu, F. Cui, Iron sludge-derived magnetic Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>C catalyst for oxidation of ciprofloxacin via peroxymonosulfate activation, *Chemical Engineering Journal* 365 (2019) 99 – 110.
- Ziylan A., Ince N.H., Catalytic ozonation of ibuprofen with ultrasound and Fe-based catalysts, *Catalysis Today* 240 (Part A) (2015) 2 – 8.
- Zou Y., Wang Z., Khan A., Wang P., Liu Y., Alsaedi A., Hayat T., Wang X., Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review, *Environmental Science and Technology* 50 (2016) 7290 – 7304.

# ÍNDICE DE FIGURAS

---





# ÍNDICE DE FIGURAS

## 1 INTRODUCCIÓN

**Figura 1.1** - Estrés hídrico en base anual (relación entre la extracción total de agua y el suministro de agua renovable disponible durante un año).

**Figura 1.2** - Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

**Figura 1.3** - Indicadores para el seguimiento del ODS N° 6.

**Figura 1.4** - Clasificación de los procesos de oxidación avanzados.

**Figura 1.5** - Esquema del proceso de generación de ozono por descarga en corona. (Modificada de: Rekhate y col., 2020).

**Figura 1.6** - Esquema de reacción del ozono con un compuesto S, donde (2) representa la reacción de transferencia de electrones.

**Figura 1.7** - Mecanismo de Criegee.

**Figura 1.8** - Mecanismos de reacción del proceso Electro-Fenton. (Modificada de: Cai y col., 2021)

**Figura 1.9** - Diagrama esquemático de sistemas homogéneos/heterogéneos que utilizan ZVI. (Modificada de: Cuervo Lumbaque y col., 2019a)

**Figura 1.10** - Condiciones de operación del ZVI.

**Figura 1.11** - Diagrama pe - pH para el sistema Fe - H<sub>2</sub>O a 25°C. Fe total = 10<sup>-4</sup> M

**Figura 1.12** - Múltiples funciones del OD en el proceso de eliminación de contaminantes por ZVI. (Modificada de Sun y col., 2016)

**Figura 1.13** - Características del ZVI que pueden afectar a su eficiencia.

**Figura 1.14** - Relación entre superficie, reactividad y tamaño de partícula. (Modificada de: Yirsaw y col., 2016)

**Figura 1.15** - Esquema de las posibles combinaciones de ZVI con metales y diferentes tipos de soportes (Modificada de: Mesa-Medina y col., 2021)

## 3 MATERIALES Y MÉTODOS

**Figura 3.1** - Sistema de agua ultrapura Milli-Q® de Merck Millipore.

**Figura 3.2** - Fuentes comerciales de ZVI: a) ZVI-SW, b) ZVI-MS, c) ZVI-S y d) ZVI-OMW.

**Figura 3.3** - Análisis morfológico de las fuentes de ZVI: a) ZVI-SW, b) ZVI-MS, c) ZVI-S y d) ZVI-OMW.

**Figura 3.4** - pH-metro portátil LAQUAact PH110 utilizado para determinar el pH

**Figura 3.5** – Medidor de conductividad disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares del Agua en la PSA.

**Figura 3.6** - Oxímetro portátil OXI 45+ de CRISON para la medición de OD.

**Figura 3.7** - Equipo de medición de turbidez (turbidímetro 2100N de Hach) disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA.

**Figura 3.8** - Espectrofotómetro Evolution 220 disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de las instalaciones de la PSA.

**Figura 3.9** - Muestras para medir el ozono en disolución.

**Figura 3.10** - Shimadzu TOC-L disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de las instalaciones de la PSA.

**Figura 3.11** - Metrohm 850 Professional IC utilizado para la determinación de especies iónicas contenidas en muestras de agua.

**Figura 3.12** - Etapa de carga de muestras.

**Figura 3.13** - Etapa de secado de cartuchos con N<sub>2</sub>.

**Figura 3.14** - Elución de muestras con metanol.

**Figura 3.15** - Evaporación bajo flujo de N<sub>2</sub>.

**Figura 3.16** - Reconstitución con H<sub>2</sub>O Milli-Q:ACN 90:10.

**Figura 3.17** - UPLC-UV/DAD Agilent Technologies: a) Serie 1260 y b) Serie 1200.

**Figura 3.18** - Microscopio Electrónico de Barrido (Hitachi S-3400N) disponible en el Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de las instalaciones de la PSA.

**Figura 3.19** - Radiómetros de la estación de radiación solar del Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA.

**Figura 3.20** - Radiómetro CUV 5 de Kipp & Zonen utilizado para mediciones de radiación UV.

**Figura 3.21** - Unidad de filtrado de efluentes: filtro de arena y microfiltros de 25 y 5 µm.

**Figura 3.22** - Reactor solar de 2 L expuesto a la luz solar natural.

**Figura 3.23** - Reactor tipo CPC: Prototipo CADOX.

**Figura 3.24** - Reactor tipo CPC: Prototipo Solex.

**Figura 3.25** - Raceway Pond Reactor: a) RPR-1 y b) RPR-2.

**Figura 3.26** - Planta piloto de ozonización ubicada en las instalaciones del Laboratorio de Tratamientos Solares de Agua de la PSA.

**Figura 3.27** - Esquema de conexiones: Planta ozono + CPC.

**Figura 3.28** - Esquema de la planta piloto electroquímica. Principales componentes: (1) fuente de alimentación, (2) ElectroCell con ánodo BDD y cátodo de carbono-PTFE (electrodo de difusión de gas), (3) tanque, (4) fotorreactor solar CPC, (5) bombas centrífugas, (6) intercambiador de calor, (7) compresor de aire.

**Figura 3.29** - Imágenes de los principales componentes de la planta piloto electroquímica: a) Electro MP-Cells, b) Fotorreactor solar CPC.

**Figura 3.30** - Instrumentación para monitorear las entradas de aire y agua a la celda, así como las conexiones de los electrodos a la fuente de alimentación.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Figura 4.1** - Principales mecanismos de reacción de ZVI a pH neutro con agentes oxidantes. Los números hacen referencia a las diferentes reacciones relacionadas con la aplicación de ZVI en este estudio.

**Figura 4.2** -  $\text{Fe}^{2+}$  (A) y Fe total (B) liberados de diferentes fuentes de ZVI a pH circumneutro con aire, radiación solar natural,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Condiciones experimentales:  $[\text{ZVI-SW}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{ZVI-MS}] = 55,8 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{ZVI-S}] = 55,8 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mM}$  y  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \text{ mM}$ .

**Figura 4.3** - Degradación de imidacloprid en agua natural por solar/ZVI a pH circumneutro utilizando tres fuentes comerciales de ZVI. Condiciones experimentales:  $[\text{ZVI-SW}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{ZVI-MS}] = [\text{ZVI-S}] = 55,8 \text{ mg/L}$ .

**Figura 4.4** - Degradación de imidacloprid (símbolos sólidos) y consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (símbolos vacíos) por solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y solar/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH circumneutro. Adición secuencial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,5 mM. Condiciones experimentales:  $[\text{ZVI-SW}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{ZVI-MS}] = [\text{ZVI-S}] = 55,8 \text{ mg/L}$  y  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ .

**Figura 4.5** - Degradación de imidacloprid (símbolos sólidos) y consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (símbolos vacíos) por solar/ZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH circumneutral. Dosis inicial única de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 3 mM. Condiciones experimentales:  $[\text{ZVI-SW}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{ZVI-MS}] = [\text{ZVI-S}] = 55,8 \text{ mg/L}$ .

**Figura 4.6** - Degradación de imidacloprid mediante solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  y solar/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  con adición secuencial de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a pH circumneutro. Condiciones experimentales:  $[\text{ZVI-SW}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{ZVI-MS}] = [\text{ZVI-S}] = 55,8 \text{ mg/L}$  y  $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg/L}$ .

**Figura 4.7** - Degradación de imidacloprid mediante solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a pH circumneutro con dosis única de 3 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Condiciones experimentales:  $[\text{ZVI-SW}] = 0,5 \text{ g/L}$  y  $[\text{ZVI-MS}] = [\text{ZVI-S}] = 55,8 \text{ mg/L}$ .

**Figura 4.8** - Degradación de imidacloprid mediante solar/ZVI/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a pH circumneutro con dosis única de 1 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Condiciones experimentales:  $[\text{ZVI-SW}] = 0,5 \text{ g/L}$  y  $[\text{ZVI-MS}] = [\text{ZVI-S}] = 55,8 \text{ mg/L}$ .

**Figura 4.9** - Degradación de MC mediante solar/ZVI-MS/ $\text{H}_2\text{O}_2$  con una sola dosis de 3 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH circumneutro. Condiciones experimentales:  $[\text{MC}]_0 = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$  (cada uno) y  $[\text{ZVI-MS}] = 55,8 \text{ mg/L}$ .

**Figura 4.10** - Degradación de MC mediante solar/ZVI-MS/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  con dosis única de 1 mM de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a pH circumneutro. Condiciones experimentales:  $[\text{MC}]_0 = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$  (cada uno) y  $[\text{ZVI-MS}] = 55,8 \text{ mg/L}$ .

**Figura 4.11** - Efecto de la concentración de carbonatos/bicarbonatos en la degradación de la mezcla de MC obtenidos a lo largo del proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro. 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Figura 4.12** - Efecto de la adición de EDDS en la degradación de la mezcla de MC mediante el proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH circumneutro.

**Figura 4.13** - Efecto de la adición de EDDS en la degradación de la mezcla de MC mediante el proceso solar/ZVI-MS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH 3.

**Figura 4.14** - Efecto de la adición de EDDS en la degradación de la mezcla de MC a lo largo del proceso solar/ZVI-MS a pH circumneutro.

**Figura 4.15** - Degradación de cada MC obtenido en cada proceso aplicado: a) solar/ZVI-MS, b) solar/ZVI-MS/0,01 mM EDDS y c) solar/ZVI-MS/0,1 mM EDDS.

**Figura 4.16** - Degradación de la mezcla de MC a lo largo del proceso solar/ZVI-MS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> utilizando 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circumneutro; a) efecto de carbonatos/bicarbonatos y b) efecto de sulfatos añadidos.

**Figura 4.17** - Degradación de la mezcla de MC (100 µg/L cada uno) a lo largo del proceso solar/ZVI-MS/oxidante a pH circumneutro en agua natural.

**Figura 4.18** - Degradación de la mezcla de MC (20 µg/L cada uno) a lo largo del proceso solar/ZVI-MS/oxidante a pH circumneutro con agua natural y efluente de EDAR.

**Figura 4.19** - Fe<sup>2+</sup> (A) y Fe total (B) lixiviados de ZVI-OMW bajo diferentes condiciones experimentales: [ZVI-OMW] = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 0,5 mM en condiciones de oscuridad, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3 mM y [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 1 mM en condiciones solares.

**Figura 4.20** - Degradación de imidacloprid (1 mg/L) mediante solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circumneutro en agua natural (CIT ajustado a 15 mg/L) y [ZVI-OMW] = 1 mM.

**Figura 4.21** - Degradación de imidacloprid (1 mg/L) mediante solar/ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circumneutro en agua natural con y sin modificación de la concentración de carbonatos/bicarbonatos y [ZVI-OMW] = 1 mM.

**Figura 4.22** - Efecto de la concentración de ZVI-OMW en la degradación de 1 mg/L de imidacloprid. Solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a pH circumneutro en agua natural sin modificar, usando 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.

**Figura 4.23** - Degradación de la mezcla de MC (100 µg/L de cada uno) mediante solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> en RPR (diferentes profundidades de líquido) a pH circumneutro con agua natural usando 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. La línea discontinua indica 50% del total de MC ( $\Sigma C/\Sigma C_0$ ).

**Figura 4.24** - Degradación de la mezcla de MC (100 µg/L de cada uno) mediante solar/ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> en CPC a pH circumneutro con agua natural usando 1 mM de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. La línea discontinua indica 50% del total de MC ( $\Sigma C/\Sigma C_0$ ).

**Figura 4.25** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu g/L$ ) mediante SPF con 0,1 mM de Fe<sup>3+</sup> a pH circumneutro mediante la adición de complejo Fe<sup>3+</sup>-EDDS 1:2 en agua desmineralizada.

**Figura 4.26** - Degradación del complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS 1:2 y 0,1 mM  $\text{Fe}^{3+}$  durante electrooxidación (73,6 mA/cm<sup>2</sup>).

**Figura 4.27** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante SPEF (73,6 mA/cm<sup>2</sup>) con  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS 1:2 y 0,1 mM  $\text{Fe}^{3+}$  en agua desmineralizada (50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

**Figura 4.28** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante OA, SPEF y EF ( $\text{Fe}^{3+}$ :EDDS 1:2) a pH neutro en agua desmineralizada ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mM en EF).

**Figura 4.29** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante ozonización en agua desmineralizada a dos valores de pH diferentes.

**Figura 4.30** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante ozonización en agua natural a dos valores de pH diferentes y con adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,5 mM).

**Figura 4.31** - Degradación de MC ( $\Sigma C_0 \approx 800 \mu\text{g/L}$ ) mediante ozonización combinada con radiación solar en un fotorreactor CPC. Efluente de EDAR simulado a pH 8 con adición de  $\text{Fe}^{3+}$  (0,1 mM) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 mg/L).



# ÍNDICE DE TABLAS

---





# ÍNDICE DE TABLAS

## 1 INTRODUCCIÓN

**Tabla 1.1** – Contaminantes del agua y sus fuentes típicas.

**Tabla 1.2** – Potenciales Redox de diferentes agentes oxidantes.

**Tabla 1.3** – Resumen de trabajos evaluando el efecto del pH.

**Tabla 1.4** – Resumen de trabajos sobre la eliminación de contaminantes orgánicos mediante el proceso ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabla 1.5** – Resumen de trabajos sobre la eliminación de contaminantes orgánicos mediante ZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.

## 3 MATERIALES Y MÉTODOS

**Tabla 3.1** – Lista de sustancias utilizadas para la realización de los experimentos, detallando su uso y proveedor.

**Tabla 3.2** – Caracterización del “Agua Natural”.

**Tabla 3.3** – Caracterización del efluente secundario de EDAR

**Tabla 3.4** – Composición principal de las fuentes comerciales de ZVI

**Tabla 3.5** – Curvas de calibración de las especies iónicas medidas mediante cromatografía iónica.

**Tabla 3.6** – Tiempo de retención, longitud de onda de medida, límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) y curvas de calibración externas para Atrazina, Carbendacima, Imidacloprid y Tiametoxam.

**Tabla 3.7** – Tiempo de retención, longitud de onda de medida, límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) y curvas de calibración externas para Clorfenvinfos, Diclofenaco, Pentaclorofenol y Terbutrina.

**Tabla 3.8** – Resumen de las características principales de los reactores tipo CPC utilizados en esta Tesis Doctoral.

**Tabla 3.9** – Características principales de los RPR utilizados en esta Tesis Doctoral.

**Tabla 3.10** – Características principales del reactor CPC (NOVO75) acoplado a la planta de ozono.

**Tabla 3.11** – Combinaciones realizadas utilizando la planta piloto de ozonización a lo largo del plan experimental de la Tesis Doctoral.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 4.1** – Constantes cinéticas, porcentajes de degradación, consumos de oxidantes y hierro total liberado durante todos los procesos evaluados con 1 mg/L de imidacloprid.

**Tabla 4.2** – Constantes cinéticas y  $Q_{UV}$  de cada MC para el proceso solar/ZVI-MS/3 mM  $H_2O_2$  en agua natural con diferente contenido de carbonatos/bicarbonatos expresado como CIT.

**Tabla 4.3** – Constantes cinéticas y  $Q_{UV}$  necesarios para alcanzar el 80% de degradación de cada MC en el proceso solar/ZVI-MS/ $S_2O_8^{2-}$ .

**Tabla 4.4** – Constantes cinéticas y  $Q_{UV}$  de cada MC (concentración inicial 20  $\mu$ g/L cada uno) para el proceso solar/ZVI-MS/oxidante en agua natural.

**Tabla 4.5** – Resumen de los resultados obtenidos en planta piloto de electro-oxidación para alcanzar el 80% de degradación de la suma de MC a pH 6 mediante OA, EF o SPEF (con  $Fe^{3+}$ -EDDS).

