



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

## Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Uso de lana de hierro comercial como agente reductor de  
contaminantes en medios acuosos.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de  
Materiales

AUTOR/A: Esplugues Nebot, Sergi

Tutor/a: Santos-Juanes Jordá, Lucas

Cotutor/a: Arques Sanz, Antonio

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

## Resumen

Este trabajo tiene como objetivo principal estudiar el impacto de distintas condiciones de reacción en la degradación del ácido 4-nitrobenzoico como contaminante modelo al hacerlo pasar por un reactor conteniendo lana de hierro cero valente tanto en flujo discontinuo como en flujo continuo. El ZVI se utiliza normalmente en la degradación de algunos contaminantes gracias a su gran poder reductor, en formato de lana tiene la ventaja de poder empacarse fácilmente y ocupar una mayor superficie.

Se han llevado a cabo diferentes experimentos en discontinuo alterando condiciones que pueden ser importantes en este sistema con el objetivo de optimizarlo, concretamente se ha estudiado la influencia del oxígeno disuelto, de la posición de la lana de hierro, de la aplicación de un pretratamiento ácido, de la cantidad de ZVI y de la cantidad de NaCl en disolución. Además, se ha llevado a cabo el experimento en presencia de distintos aniones para observar las diferencias entre unos y otros. Finalmente, se ha llevado a cabo el proceso en flujo continuo tanto en agua de mar como en agua desionizada con 1 g/L de NaCl. La eliminación del contaminante y la formación del producto (ácido 4-aminobenzoico) se ha monitorizado mediante UHPLC.

En este estudio se buscan las condiciones más favorables para este tipo de sistema tanto en aguas ligeramente saladas como en aguas marinas y se busca dar un paso hacia un proceso de tratamiento de aguas residuales real trabajando en flujo continuo y observando el comportamiento de la lana de hierro en este tipo de sistema.

**Palabras clave:** ZVI, ácido 4-nitrobenzoico, lana de hierro, flujo discontinuo, flujo continuo, oxígeno disuelto, sal.

## Resum

Aquest treball té com a objectiu principal estudiar l'impacte de diferents condicions de reacció en la degradació de l'àcid 4-nitrobenzoic com a contaminant model fent-lo passar per un reactor contenint llana de ferro zero valent tant en flux discontinu com en flux continu. El ZVI s'utilitza normalment en la degradació d'alguns contaminants gràcies al seu gran poder reductor, en format de llana té l'avantatge de poder empacar-se fàcilment i ocupar una major superfície.

S'han fet diferents experiments en discontinu alterant condicions que poden ser importants en aquest sistema amb l'objectiu d'optimitzar-lo, concretament s'ha estudiat la influència de l'oxigen dissolt, de la posició de la llana de ferro, de l'aplicació d'un pretractament àcid, de la quantitat de ZVI i de la quantitat de NaCl en dissolució. A més, s'ha dut a terme l'experiment en presència de diferents anions per observar les diferències entre els uns i els altres. Finalment, s'ha dut a terme el procés de flux continu tant en aigua de mar com en aigua desionitzada amb 1 g/L de NaCl. L'eliminació del contaminant i la formació del producte (àcid 4-aminobenzoic) s'han monitoritzat mitjançant UHPLC.

En aquest estudi es busquen les condicions més favorables per a aquest tipus de sistema tant en aigües lleugerament salades com en aigües marines i es busca fer un pas cap a un procés de tractament d'aigües residuals real treballant en flux continu i observant el comportament de la llana de ferro en aquest tipus de sistema.

**Paraules clau:** ZVI, àcid 4-nitrobenzoic, llana de ferro, flux discontinu, flux continu, oxigen dissolt, sal.

## Abstract

The main objective of this work is to study the impact of different reaction conditions on the degradation of 4-nitrobenzoic acid as a model pollutant by passing it through a reactor containing zero valent iron wool in both batch and continuous flow. ZVI is normally used in the degradation of some pollutants due to its high reducing power, in wool format it has the advantage of being easily packaged and occupying a larger surface area.

Different batch experiments have been carried out altering conditions that may be important in this system with the aim of optimizing it, specifically the influence of dissolved oxygen, the position of the iron wool, the application of an acid pretreatment, the amount of ZVI and the amount of NaCl in solution have been studied. In addition, the experiment was carried out in the presence of different anions to observe the differences between them. Finally, the process was carried out in continuous flow in both seawater and deionized water with 1 g/L NaCl. The elimination of the contaminant and the formation of the product (4-aminobenzoic acid) was monitored by UHPLC.

This study seeks the most favorable conditions for this type of system in both slightly salty and marine waters and aims to take a step towards a real wastewater treatment process working in continuous flow and observing the behavior of iron wool in this type of system.

**Key words:** ZVI, 4-nitrobenzoic acid, iron wool, batch flow, continuous flow, dissolved oxygen, salt.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estrés hídrico a nivel mundial .....	10
Figura 2 Esquema EDAR.....	15
Figura 3 Clasificación AOPs .....	17
Figura 4 Esquema capa de corrosión sobre hierro cero valente .....	22
Figura 5 Reducción química de ácido 4-nitrobenzoico a ácido 4-aminobenzoico.....	23
Figura 6 Objetivos de desarrollo sostenible .....	26
Figura 7 Estructura química del ácido 4-nitrobenzoico.....	27
Figura 8 Estructura química del ácido 4-aminobenzoico .....	27
Figura 9 Esquema y montaje de experimentos recirculando en reactor de hierro cero valente.....	29
Figura 10 Esquema y montaje de experimentos en continuo con reactor de hierro cero valente.....	29
Figura 11 UHPLC PerkinElmer .....	31
Figura 12 Espectrofotómetro HITACHI UH5300.....	31
Figura 13 Oxímetro HANNA HI98198 .....	32
Figura 14 Medidor de pH HACH Sension+ PH3.....	32
Figura 15 Degradación del ácido 4-nitrobenzoico con distintas adiciones para eliminar el oxígeno disuelto y evolución del oxígeno disuelto a lo largo del experimento .....	34
Figura 16 Formación de ácido 4-aminobenzoico con distintas adiciones para eliminar el oxígeno disuelto.....	35
Figura 17 Posición compacta y posición extendida de la lana de hierro en el reactor ZVI.....	36
Figura 18 Comparación de la posición de la lana de hierro en el reactor ZVI para la degradación de ácido 4-nitrobenzoico .....	36
Figura 19 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico en distintas posiciones de la lana ZVI .....	37
Figura 20 Comparación formación de hierro disuelto entre distintas posiciones de lana ZVI.....	37
Figura 21 Comparación degradación de ácido 4-nitrobenzoico pretratando la lana de hierro con HCl 0,1 M.....	38
Figura 22 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico pretratando la lana de hierro con HCl 0,1 M.....	39
Figura 23 Comparativa de evolución del hierro en disolución pretratando la lana con HCl 0,1 M.....	40
Figura 24 Comparación degradación ácido 4-nitrobenzoico con distinta cantidad de lana de hierro en el reactor ZVI.....	41
Figura 25 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico con distinta cantidad de lana de hierro.....	41
Figura 26 Comparación degradación de ácido 4-nitrobenzoico en distintas disoluciones con concentraciones salinas variables.....	42
Figura 27 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico en distintas disoluciones con concentraciones salinas variables.....	43
Figura 28 Comparativa degradación de ácido 4-nitrobenzoico en agua de mar eliminando el oxígeno de distintas maneras .....	44
Figura 29 Comparativa formación de ácido 4-aminobenzoico en distintas condiciones para agua de mar .....	44
Figura 30 Degradación de 5 mg/L de ácido 4-nitrobenzoico en distintas disoluciones salinas .....	46

Figura 31 Formación de ácido 4-aminobenzoico para experimentos con distintas sales sin adiciones .....	47
Figura 32 Comparativa hierro disuelto experimentos sin adiciones con distintas disoluciones salinas .....	48
Figura 33 Comparativa degradación de ácido 4-nitrobenzoico en distintas sales con pretratamiento ácido en la lana de hierro .....	49
Figura 34 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico utilizando distintas disoluciones salinas con pretratamiento ácido de la lana de hierro .....	50
Figura 35 Comparación concentración de hierro disuelto utilizando distintas disoluciones salinas con pretratamiento ácido de la lana de hierro .....	50
Figura 36 Comparativa degradación de ácido 4-nitrobenzoico para distintas sales pretratando la lana ZVI y con burbujeo de nitrógeno.....	51
Figura 37 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico pretratando la lana ZVI con ácido y burbujeando nitrógeno en distintas disoluciones salinas .....	52
Figura 38 Comparativa hierro en disolución para distintas disoluciones salinas pretratando con ácido la lana de hierro y con burbujeo de nitrógeno .....	52
Figura 39 Comparativa degradación de ácido 4-nitrobenzoico pretratando la lana ZVI con ácido y eliminado el oxígeno con sulfito sódico .....	53
Figura 40 Formación de ácido 4-aminobenzoico pretratando la lana ZVI con ácido y eliminando el oxígeno con sulfito sódico .....	54
Figura 41 Comparación hierro en disolución pretratando la lana ZVI con ácido y eliminando el oxígeno mediante sulfito sódico .....	54
Figura 42 Comparativa degradación del ácido 4-nitrobenzoico en experimentos en continuo con 4 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl .....	56
Figura 43 Comparativa formación del ácido 4-aminobenzoico en experimentos en continuo con 4 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl en .....	57
Figura 44 Comparativa hierro disuelto en experimentos en continuo con 4 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl.....	57
Figura 45 Comparativa degradación del ácido 4-nitrobenzoico en experimentos en continuo con 12 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl .....	58
Figura 46 Comparativa formación del ácido 4-aminobenzoico en experimentos en continuo con 12 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl .....	58
Figura 47 Comparativa hierro disuelto en experimentos en continuo con 12 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl.....	59

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 pH disoluciones de distintas sales sin adiciones .....	45
Tabla 2 pH disoluciones de distintas sales con pretratamiento ácido en la lana ZVI ..	48

## ABREVIATURAS

ZVI

Zero valent iron

EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
AOPs	Advanced oxidation processes
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
O <sub>3</sub>	Ozono
UV	Ultravioleta
·OH	Radicales hidroxilos
ROS	Especies reactivas de oxígeno
PNBA	Ácido p-nitrobenzoico
PABA	Ácido p-aminobenzoico
ODS	Objetivos de desarrollo sostenible
-NO <sub>2</sub>	Grupo nitro
-NH <sub>2</sub>	Grupo amino
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
UHPLC	Ultra high performance liquid chromatography
HCl	Ácido clorhídrico
Cl <sup>-</sup>	Anión cloruro
ARP	Advanced reduction processes
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sulfito sódico
TiO <sub>2</sub>	Dioxido de titanio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato sódico
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Dihidrogeno fosfato sódico
NaCl	Cloruro sódico
NaHCO <sub>3</sub>	Hidrogeno carbonato sódico
NH <sub>4</sub> Cl	Cloruro amónico
NaNO <sub>3</sub>	Nitrato sódico
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Nitrato amónico
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	Electrón acuoso
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Anión ditionito

# Índice

<b>Resumen</b> .....	1
<b>Resum</b> .....	2
<b>Abstract</b> .....	3
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	4
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	5
<b>ABREVIATURAS</b> .....	5
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	9
1.1 Problemática actual .....	9
1.2 Soluciones planteadas .....	11
1.3 Aguas residuales .....	12
1.4 EDAR .....	13
1.5 Aguas regeneradas .....	15
1.6 Contaminantes emergentes .....	16
1.7 Procesos de oxidación avanzada .....	16
1.7.1 Procesos basados en el uso del ozono .....	17
1.7.2 Procesos catalíticos .....	18
1.7.3 Procesos físicos .....	18
1.8 Procesos de reducción avanzada .....	20
1.8.1 Fotocatalizadores homogéneos .....	20
1.8.2 Fotocatalizadores heterogéneos .....	20
1.9 Hierro cero valente (ZVI) .....	21
1.9.1 Formatos de ZVI .....	22
1.9.2 Condiciones del sistema .....	22
<b>2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b> .....	25
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	27
3.1 Reactivos .....	27
3.2 Experimental .....	28
3.2.1 Experimentos recirculando en reactor de hierro cero valente .....	28
3.2.2 Experimentos en continuo con reactor de hierro cero valente .....	29
3.3 Métodos y equipos de análisis .....	29
3.3.1 Equipo UHPLC .....	29
3.3.2 Espectrofotómetro .....	31
3.3.3 Medidor de oxígeno disuelto .....	32
3.3.4 Medidor de pH .....	32
<b>4. RESULTADOS</b> .....	33

4.1	Optimización del sistema .....	33
4.1.1	Estudio de la influencia del oxígeno en disolución .....	33
4.1.2	Estudio de la influencia de la posición de la lana de hierro .....	35
4.1.3	Estudio pretratamiento de lana de hierro .....	38
4.1.4	Estudio de la influencia de la cantidad de lana de hierro.....	40
4.1.5	Estudio de influencia de la salinidad .....	42
4.2	Experimentos con distintas sales.....	45
4.2.1	Comparativa sales sin adiciones ni pretratamiento de la lana de hierro .....	45
4.2.2	Comparativa sales con pretratamiento ácido de la lana ZVI.....	48
4.2.3	Comparativa sales con pretratamiento ácido de la lana ZVI y burbujeo de nitrógeno.....	51
4.2.4	Comparativa sales con pretratamiento ácido de la lana ZVI y adición de sulfito sódico.....	53
4.3	Experimentos en continuo .....	55
4.3.1	Comparativa experimentos en continuo con agua de mar y agua con 1 g/L de NaCl con 4 L de volumen total .....	55
4.3.2	Comparativa experimentos en continuo con agua de mar y agua con 1 g/L de NaCl con 12 L de volumen total .....	57
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.....</b>	<b>60</b>
<b>6.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>62</b>

# 1. Introducción

## 1.1 Problemática actual

Uno de los problemas más importantes en la actualidad es la escasez hídrica, este fenómeno es inducido por los seres humanos. Aunque existe mucha agua en la Tierra, una gran cantidad de esta (97 %) es agua salada, un 2 % se halla en estado sólido en glaciales mientras que el 1 % restante se trata de agua dulce. Del agua dulce el 69 % aproximadamente se encuentra en glaciales mientras que un 30 % se encuentra en acuíferos y el 0,3 % correspondería al agua de ríos y embalses [1].

Su distribución no es uniforme, está repartida de manera desigual por todo el mundo concentrándose más en algunas regiones que en otras. Mucha de esta agua utilizable se encuentra lejos de zonas pobladas lo que dificulta su utilización de forma efectiva, aproximadamente sólo un 0,77 % se encuentra como agua dulce accesible para el ser humano.

Alrededor del 50 % de la población mundial se abastece de agua potable a partir de las aguas subterráneas. Esto tiene consecuencias en los acuíferos, un 20 % de estos está sobreexplotado lo que puede dar lugar a problemas como el hundimiento de suelos o la inclusión de agua salina [2].

El sector con mayor extracción de agua es el agrícola usando alrededor del 69 % de la extracción total, el 19 % del agua extraída se utiliza para usos industriales (la mayoría de esta para procesos de enfriamiento en centrales termoeléctricas) y el 12 % restante se utiliza para uso municipal. Gran parte del agua apta para consumo se desperdicia, se contamina o se maneja de manera insostenible. Además, el aumento de la población conlleva a mayores consumos de agua [1] [3].

Esta problemática puede empeorar a causa del cambio climático que puede alterar patrones de precipitación incrementando fenómenos extremos, aumentando la temperatura y disminuyendo así la disponibilidad del agua y su calidad. Se estima que la demanda del agua también aumentará [4].

La degradación de la calidad del agua tiene un impacto significativo en la escasez hídrica y puede tener consecuencias negativas para la salud y el medio ambiente, este tipo de aguas de mala calidad no pueden ser consumidas lo que acaba teniendo un impacto disminuyendo la disponibilidad de agua. La disponibilidad de agua apta para consumo humano se ve afectada negativamente por el aumento de actividades agrícolas, la alta urbanización, el uso de plaguicidas y fertilizantes, la degradación de suelos, los núcleos elevados de población y la eliminación incorrecta de desechos.

La escasez del agua conlleva al consumo de agua no potable que tiene efectos perjudiciales para la salud como la transmisión de enfermedades, algunas de ellas mortales como por ejemplo el cólera. Otro tipo de enfermedades que podrían también deberse a la escasez del agua son las derivadas de la falta de una buena higiene personal, esto puede ocurrir en entornos con recursos limitados. Uno de los efectos negativos sería la malnutrición infantil ya que la falta de agua puede limitar la preparación de dietas con nutrientes necesarios para el desarrollo de los infantes, el 10 % de las muertes de niños menores de cinco años está relacionada con el agua.

La falta de agua de calidad puede ocasionar problemas en la agricultura, mientras que la falta de riego puede ocasionar disminuciones en la producción de cultivos. Esto puede afectar a la economía de la región provocando un aumento en el precio de algunos alimentos afectando a las familias más vulnerables. Esto es aplicable también para la ganadería y para ciertos sectores de la industria.

El consumo de agua por habitante es distinto según la zona, generalmente en los países desarrollados se utilizan unos 350 L de agua por persona al día mientras que en muchos países en desarrollo se utilizan sólo entre 2 y 5 litros al día. En muchos de estos países se necesitan recorrer largas distancias para buscar agua potable siendo mayoritariamente mujeres y niñas las encargadas de realizar estos trayectos. Ocho de cada diez personas sin acceso a agua potable viven en zonas rurales generalmente de África subsahariana o de Asia [5].

Una forma de medir el uso total del agua es la huella hídrica, es un indicador del uso del agua dulce que mide solo el uso del agua directo o indirecto que no se devuelve a la fuente de la que se ha extraído y el volumen de agua contaminada, que no se ha limpiado antes de ser eliminada. Suele estar influenciada por consumo y producción en diferentes sectores como la agricultura, la industria o el uso doméstico. Se expresa en volumen de agua utilizado y se divide en huella hídrica verde (agua de lluvia consumida), huella hídrica azul (agua de fuentes superficiales y subterráneas) y huella hídrica gris (agua necesaria para diluir la contaminación).

Por otro lado, una manera de cuantificar la diferencia entre demanda y disponibilidad del agua en una región es el estrés hídrico.

El estrés hídrico se refiere a la situación en la que la demanda del agua supera la oferta disponible o cuando su calidad no es adecuada para satisfacer las necesidades humanas y ambientales, refleja la escasez del agua en las regiones o las limitaciones que tiene la población para acceder a ella.

En la siguiente figura se muestra el estrés hídrico a nivel mundial:

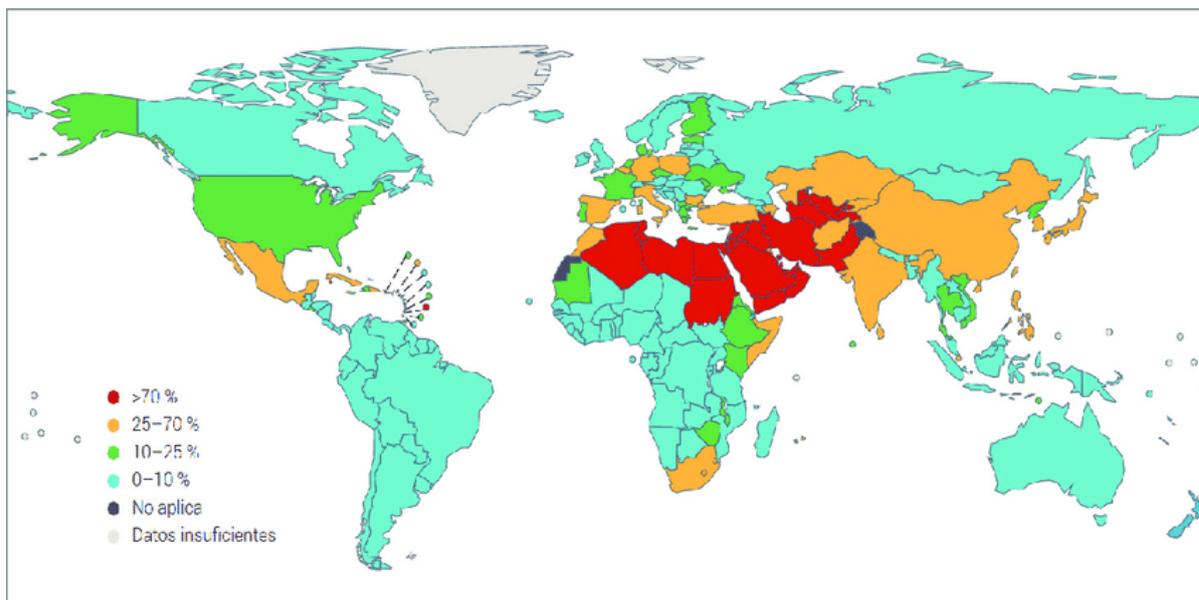


Figura 1 Estrés hídrico a nivel mundial

En Europa alrededor del 20 % del territorio y el 30 % de la población son afectados por el estrés hídrico por lo tanto, las sequías y la escasez del agua ya no son eventos raros en estas regiones. Las tendencias son especialmente preocupantes en el sur de Europa debido al cambio climático donde la descarga de los ríos podría disminuir en verano hasta un 40 %. En estas zonas se ejercen presiones por parte de la agricultura, el suministro público del agua y el turismo sobre la disponibilidad del agua acentuándose en verano. Se estima que en el 2030 cerca de la mitad de la población mundial vivirá en estas condiciones de estrés hídrico [6].

En general, para combatir esto es necesario fortalecer la resiliencia de los ecosistemas y utilizar el agua de manera más eficiente gestionando los recursos hídricos óptimamente.

## 1.2 Soluciones planteadas

### **Establecimiento de límites**

Una de las soluciones propuestas para esta problemática es establecer límites de huella de agua en todas las cuencas de captación del mundo, los límites dependerían de la disponibilidad del agua en la zona y su variabilidad a lo largo del año, ya que en la época seca la cantidad de agua disponible para consumo es menor. Se plantea también conservar una cantidad mínima de agua en los ríos para mantener la biodiversidad y promover el mantenimiento de los ecosistemas. También se plantea establecer límites de niveles máximos de contaminación en cuencas de abastecimiento, dependiendo de su capacidad de asimilar o tolerar la contaminación sin que afecte negativamente a la salud de los ecosistemas [7].

En general es necesario asimilar que el consumo de agua no es un problema siempre y cuando se purifique el agua utilizada y se devuelva al río o al acuífero de origen.

Otra de las medidas planteadas es establecer parámetros de huellas de agua para todos los sectores que utilicen grandes cantidades de esta como por ejemplo la agricultura o las diferentes industrias encabezadas por la alimentaria y la textil. Esto debería de ser implantado por los gobiernos para obtener medidas razonables del uso del agua por parte de las empresas mediante la implantación de una serie de obligaciones.

### **Construcción de nuevas presas**

La construcción de nuevas presas permite almacenar agua de lluvia y tener mayor disponibilidad de agua. Se pueden almacenar grandes cantidades de agua que pueden ser útiles para distintos usos. Una de las ventajas de la construcción de presas es que pueden utilizarse para generar energía con centrales hidroeléctricas. Pueden ser útiles también para controlar inundaciones en caso de lluvias intensa almacenando el agua para liberarla posteriormente de manera controlada. El agua que almacenan puede utilizarse para recargar acuíferos [8]. Dependiendo de la región podría ser viable o no ya que en lugares donde no existe cierta cantidad de precipitaciones no podría llevarse a cabo o no rentaría económicamente suponiendo los gastos que supone la construcción de esta infraestructura. Además, podría tener impactos negativos en el medio ambiente alterando ecosistemas.

### **Desalinización de agua salada**

La desalinización de agua salada es un proceso en el que el agua del mar o agua salobre se convierte en agua potable. Existen diferentes métodos para minimizar la salinidad del

agua; destilación, congelación, formación de hidratos, evaporación relámpago, electrodiálisis y ósmosis inversa. Este último es el más extendido y avanzado, consiste en aplicar presión sobre una solución de agua salada y hacerla pasar a través de una membrana semipermeable que permite pasar el agua, pero no las sales disueltas, el agua pasa desde el lado donde la concentración de sales es más elevada al lado donde la concentración de sales es menor. Sin embargo, para llevarlo a cabo se requiere cierto consumo energético (unos 4 kWh/m<sup>3</sup>), si esta energía no proviene de fuentes renovables podría estar contribuyendo a la emisión de gases de efecto invernadero. Además, la descarga de salmuera puede tener impactos negativos en ciertos ecosistemas [9].

### **Reutilización de aguas en agricultura**

Una de las soluciones que ya se da en ciertas regiones del mundo como por ejemplo en algunas zonas de España consiste en utilizar aguas residuales tratadas en las EDAR (aguas regeneradas) en la agricultura. Esta agua supone un gran ahorro en el consumo de agua y tiene la ventaja de tener nutrientes beneficiosos para las plantas. Dependiendo de las circunstancias podría tener beneficios para los agricultores. Sin embargo, la viabilidad de esta solución depende del lugar donde se lleve a cabo ya que requiere cierta infraestructura. Por lo tanto, el impacto tendría una gran variabilidad entre regiones ya que dependerá de las condiciones climáticas, geográficas, económicas y de la infraestructura disponible para llevarla a cabo [10].

Existen estudios en los que se investiga la reutilización de lodos de depuradoras en agricultura ya que poseen una gran cantidad de nutrientes aprovechables. Se observa que si se optimiza el proceso podría ser una alternativa viable [11].

La Unión Europea plantea una serie de medidas para adaptarse a la situación actual, destacando la implantación del uso de agua regenerada que podría ser una alternativa para hacer frente a la escasez hídrica además de tener relevancia en la transición a una economía circular. Otra de las medidas planteadas es la implantación de edificios sostenibles que gestionen el agua de manera eficiente.

## **1.3 Aguas residuales**

Las aguas residuales son las que han sido afectadas por la acción del ser humano y requieren tratamientos para ser purificadas y reaprovechables.

Las aguas residuales son conducidas por las redes de saneamiento a las EDAR (Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales). Existen diferentes tipos de aguas residuales según su origen:

- **Aguas residuales domésticas:** Son las que se producen en las viviendas, centros residenciales, restaurantes o instituciones pueden ser negras o grises. Las aguas negras son las que contienen heces fecales y orina provenientes de inodoros y urinarios mientras que las aguas grises son las que contienen detergentes y grasas, provienen de lavaplatos, duchas y lavabos [12].
- **Aguas residuales industriales:** Se originan en las empresas en sus procesos de producción.

- Aguas residuales de lluvia: Los primeros litros del agua de lluvia suelen estar contaminados ya que las gotas atrapan la contaminación suspendida en el aire, suele estar estancada en las coladeras.
- Aguas residuales agrícolas: Proviene de la agricultura y suelen estar contaminadas por pesticidas utilizados para eliminar plagas en cultivos.
- Aguas residuales urbanas: Se producen en las calles y edificios de la ciudad. Suelen ser aguas con contaminantes de origen doméstico y son transportadas por un alcantarillado que conecta todo el complejo.

A la hora de tratar las diferentes aguas residuales hay que tener en cuenta sus características, estas aguas contienen:

- Materia orgánica: suelen ser residuos vegetales, animales o detergentes, normalmente están compuestos por la combinación de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre formando proteínas, carbohidratos, tensioactivos, grasas y aceites. Estos serían los principales elementos que una planta de tratamiento debería de eliminar.
- Materia inorgánica: existe materia inorgánica grande que se puede separar previamente con rejillas y a su vez existen sólidos de tamaño microscópico que pueden ser separados con otras técnicas. Las arenas y las gravas son también removidas.
- Microorganismos: se generan normalmente a partir de la materia orgánica del agua y deben de ser eliminados. Las bacterias se suelen originar a partir de las heces fecales, los hongos suelen generarse a partir de aguas industriales o agrícolas, los protozoos se alimentan de bacterias y de materia orgánica y los actinomicetos descomponen la materia orgánica y suelen ser los causantes de la generación de lodos y espuma en el agua. Estos serían los principales microorganismos presentes en este tipo de aguas.
- Contaminantes emergentes: los contaminantes emergentes son sustancias cuya presencia puede suponer un riesgo para el medio ambiente y para la salud humana. Suelen ser fármacos, biocidas, aditivos y cosméticos normalmente. Están presentes en las aguas en concentraciones muy bajas que años atrás no podrían ser cuantificados. Su origen principal es la actividad humana por lo que se suelen hallar en las aguas residuales [13].

Por todo esto, las aguas residuales han de pasar por las EDAR para ser purificadas y reprovechadas para distintas actividades.

## 1.4 EDAR

Una EDAR es una estación depuradora de aguas residuales, en la que se recogen y tratan aguas residuales.

En las EDAR se les aplican tratamientos primarios y secundarios en los que se eliminan contaminantes y productos orgánicos e inorgánicos mediante procesos físico-químicos o biológicos. En estas aguas siguen existiendo microorganismos, si son vertidas en ríos se diluyen y las concentraciones dejan de ser apreciables. Si las aguas van a ser

utilizadas para otra aplicación como por ejemplo riego, pasan a un tratamiento terciario donde se centran en desinfección (eliminación de microorganismos). Las fases totales serían las siguientes:

- **Pretratamiento:** Consiste en separar sólidos voluminosos mediante tamices y rejas, en la entrada de la planta suele haber un sistema de criba de mayor a menor distancia de paso, empezando por un pozo de gruesos que consiste en una balsa de gran profundidad en la que se decantan los materiales más gruesos y pesados que son retirados mecánicamente a posteriori. Después, el agua pasa a la etapa de desbaste donde atraviesa un conjunto de rejas y tamices con un flujo de paso cada vez más fino para eliminar residuos sólidos en suspensión. En la etapa final del pretratamiento el agua pasa a un desarenador o desgrasador que consiste en un tanque de grandes dimensiones donde se reduce la velocidad del paso del agua y se inyecta aire para decantar de esta manera las arenas al fondo del tanque y eliminar las grasas concentrándolas en la superficie del mismo.
- **Tratamiento primario:** Este tratamiento también puede llamarse tratamiento físico-químico, se divide a su vez en diferentes etapas, la primera se llama coagulación y consiste en adicionar sales metálicas como por ejemplo el sulfato de aluminio que, por diferencia de cargas electromagnéticas permite la unión de partículas pequeñas, denominadas coloidales. Estos coágulos siguen siendo demasiado pequeños para poder ser separados por decantación por lo que se pasa a una segunda fase denominada floculación que consiste en adicionar polímeros que permiten la unión entre coágulos formando elementos más grandes que tienen mayor facilidad para ser decantados llamados flóculos. En lugar de estos métodos en esta fase podría llevarse a cabo simplemente una decantación por gravedad (decantación primaria) o la separación de partículas en suspensión por burbujeo de aire (flotación). Esto último dependerá del tipo de aguas residuales que recibe la depuradora.
- **Tratamiento secundario:** Los tratamientos secundarios normalmente consisten en tratamientos biológicos similares a la autodepuración natural, suelen tener una alta capacidad de eliminación de la contaminación disuelta, consiguiendo degradaciones superiores al 90 % en sólidos suspendidos y materia orgánica además de eliminaciones altas en otras sustancias. El principal objetivo de este tipo de tratamiento es eliminar la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO5). Para alcanzar este objetivo se utilizan microorganismos que consumen materia orgánica o la transforman en material biodegradable o fácil de retirar. Los microorganismos que principalmente actúan en esta etapa son bacterias, protozoos y metazoos. Uno de los tratamientos secundarios más empleados es el tratamiento con fangos activados, en este tratamiento el tanque de aireación se agita vigorosamente mediante dispositivos que suministran oxígeno a la suspensión biológica que servirá para que descompongan la materia orgánica, después los microorganismos son separados del líquido por sedimentación y o son redirigidos al biorreactor para seguir degradando materia orgánica o entran en la línea de fangos para reducir su volumen y ser extraídos posteriormente [14].
- **Tratamiento terciario:** En el tratamiento terciario se pueden incluir todos los tratamientos específicos que se utilizan para reducir los contaminantes que no

se han podido eliminar mediante tratamientos biológicos convencionales como la eliminación de elementos sólidos muy finos, eliminación del color, desinfección, reducción de fósforo y nitrógeno y eliminación de contaminantes que permanezcan en estado coloidal o suspendido. Para eliminar estos contaminantes se pueden utilizar tanto procesos fisico-químicos, filtraciones, procesos de oxidación avanzada para degradar compuestos orgánicos y procesos de desinfección como el uso de radiación UV, cloración y ozonización [15].

- **Línea de fangos:** Al margen de la anteriormente explicada línea de aguas existe la línea de fangos que está compuesta por los residuos que van surgiendo como por ejemplo sólidos gruesos que suelen provenir del pretratamiento y fangos o lodos que se suelen producir en el tratamiento primario o secundario. Esta línea pretende reducir el volumen de lodos, recuperar algunos de los componentes o acondicionarlos para su valorización. Se divide en diferentes etapas; el espesamiento que tiene como objetivo reducir el volumen de fangos eliminando parcialmente el agua que contienen, la digestión que tiene como objetivo la estabilización de los lodos para que la materia orgánica resultante sea lo más inerte posible con el medio ambiente y la deshidratación para reducir el volumen de lodos.

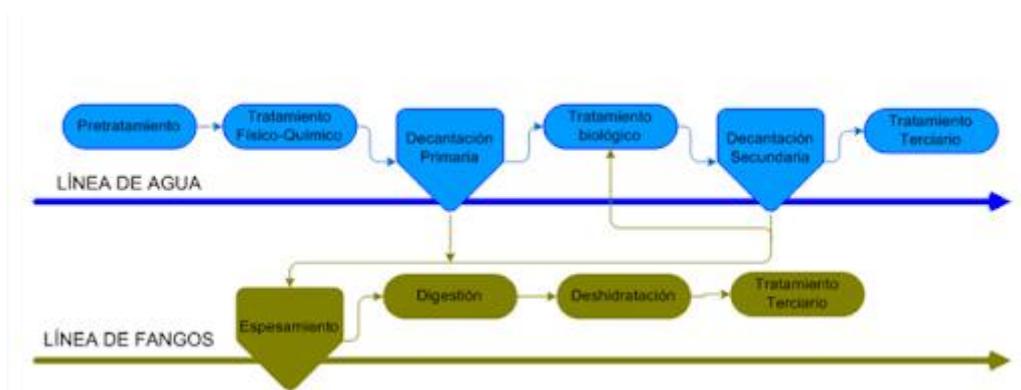


Figura 2 Esquema EDAR

## 1.5 Aguas regeneradas

Las aguas regeneradas son aguas residuales sometidas a procesos de tratamientos adicionales o complementarios permitiendo adecuar su calidad al uso al que se destinan. Estas aguas no suelen ser potables y se suelen utilizar para usos agrícolas, municipales, ambientales e industriales. El uso de aguas regeneradas para agricultura puede ser esencial para algunos países con déficit de agua como España o Marruecos [16].

España es el líder europeo en reutilización de agua ya que es el país que más volumen de agua regenerada produce siendo aproximadamente un 7 % del agua depurada, esta reutilización se concentra en zonas donde el estrés hídrico es mayor como Murcia o Valencia. Mayoritariamente se utiliza para riego agrícola, usos recreativos y usos municipales, de manera más minoritaria se utiliza para usos industriales. Sin embargo,

la reutilización del agua para la mejora ambiental de otras fuentes de agua como la recarga de acuíferos o mejora de los caudales ecológicos de los ríos está despertando cada vez un mayor interés.

Existen grandes perspectivas de crecimiento en la reutilización de agua a nivel mundial. Algunas previsiones apuntan a que su uso irá en aumento ya que el uso de agua regenerada además es independiente a la variabilidad climática por lo que se podría cubrir la alta demanda hídrica.

### 1.6 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes o contaminantes de preocupación emergente son sustancias químicas que se están detectando en la actualidad en las aguas residuales, el hecho de que estén en las aguas puede ser perjudicial para la salud humana o el medio ambiente. Están presentes en concentraciones muy bajas, normalmente en partes por millón o partes por trillón por lo que su cuantificación ha podido llevarse a cabo en los últimos años gracias a los grandes avances en el ámbito de la química analítica. Por lo tanto, se trata de sustancias que generalmente no son nuevas, simplemente no podían cuantificarse adecuadamente hasta la actualidad.

Gran parte de estos contaminantes no está bajo ninguna regulación ni limitación, pero en el futuro algunos de ellos podrían estarlo si se observa que existen riesgos para la salud humana o el medio acuático.

La mayoría de estos compuestos son emitidos por la actividad humana. Generalmente están presentes en fármacos de uso animal o humano, biocidas, aditivos, detergentes, cosméticos o fragancias y permanecen en aguas residuales sin tratar o tratadas insuficientemente en plantas de tratamiento de aguas que no tienen la infraestructura necesaria para eliminar este tipo de contaminantes.

Los contaminantes emergentes han despertado un gran interés científico ya que, aunque se sabe relativamente poco acerca de su impacto, pueden aumentar la cantidad de bacterias resistentes y podrían llegar a cualquier medio natural siendo esto un posible gran problema. Como para muchos de estos contaminantes no existe información sobre incidencia, riesgos ni datos ecotoxicológicos es difícil predecir qué efectos pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos.

Otra de sus características de mayor relevancia es que no necesitan persistir en el medio ambiente para provocar efectos negativos ya que, aunque se eliminan, se reintroducen continuamente en el medio ambiente.

### 1.7 Procesos de oxidación avanzada

Los contaminantes emergentes suelen tratarse mediante diferentes métodos en la etapa del tratamiento terciario. Algunos de los más importantes son los procesos de oxidación avanzada (AOPs) que generalmente se basan en la generación de especies altamente oxidantes para degradar estos contaminantes. Se suelen utilizar en compuestos orgánicos que no han sido eliminados mediante el tratamiento biológico. Estas técnicas presentan una serie de ventajas respecto a otros métodos de las que destacan que presentan velocidades rápidas de reacción y que no son selectivas lo que les permite degradar varios contaminantes simultáneamente [17]. Existe una gran cantidad de procesos agrupados en diferentes categorías dentro de los AOPs [18].

Se pueden dividir según el tipo de tratamiento en: procesos basados en el uso de ozono, procesos basados en el uso de catalizadores y procesos basados en la utilización de procesos físicos:

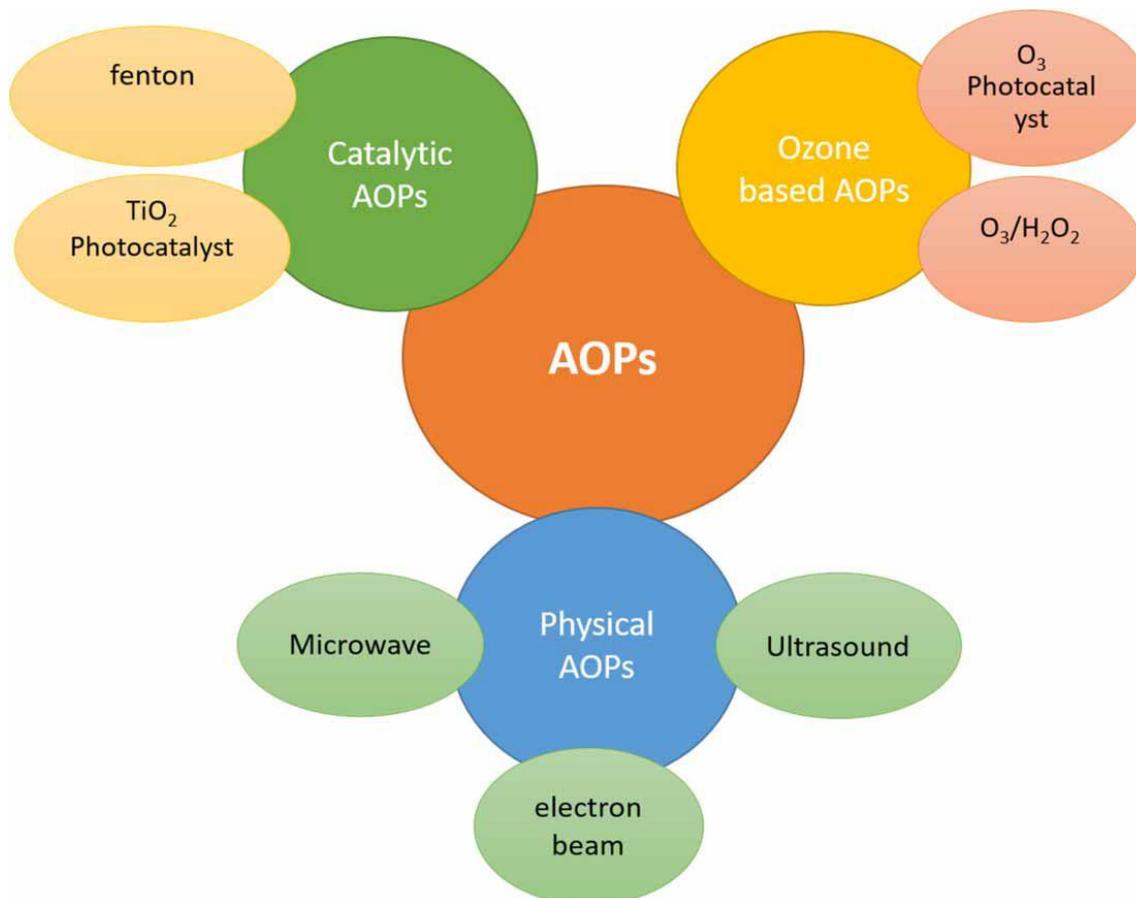


Figura 3 Clasificación AOPs

### 1.7.1 Procesos basados en el uso del ozono

El ozono tiene un alto potencial de oxidación que le permite interactuar con una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos.

#### **O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Dentro de este apartado, uno de los procesos más importantes es el que combina el uso de ozono con el uso de peróxido de hidrógeno. Bajo ciertas condiciones, el peróxido favorece la formación de radicales hidroxilo (altamente oxidantes y reactivos) a partir del ozono, que oxidan los contaminantes degradándolos en otras especies. Este proceso es caro y puede generar productos que siguen siendo nocivos [19].

#### **O<sub>3</sub> + fotocatalizador**

Otro de los procesos más importantes dentro de este grupo de técnicas es la utilización de un fotocatalizador en combinación con el ozono. Las moléculas de ozono pueden interactuar de distintas maneras con la superficie del fotocatalizador; pueden adsorberse directamente en la superficie del fotocatalizador, formar enlaces de hidrógeno débiles con grupos hidroxilo superficiales o se pueden adsorber disociativamente en ácidos de Lewis. Estas interacciones originan radicales de oxígeno activo ( $\cdot\text{O}_2$ ) que al

interaccionar con moléculas de agua producen radicales hidroxilo que degradan los contaminantes. Este tipo de técnica actualmente no es rentable ya que supone altos costes económicos por lo que se usa únicamente a escala de laboratorio [20].

### **O<sub>3</sub> + luz UV**

Además, también destaca la combinación de esta técnica con la irradiación de luz UV en la que se produce la fotólisis del ozono disuelto para producir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que generalmente se descompone en radicales hidroxilo que interacciona con algunos contaminantes para eliminarlos [17].

#### 1.7.2 Procesos catalíticos

Los fotocatalizadores no deben consumirse de forma inmediata ni deben participar en la reacción siendo su principal función facilitar la reacción y aumentar su velocidad. Normalmente se utiliza el oxígeno como agente oxidante y un óxido de metal como catalizador. Existen tanto fotocatalizadores homogéneos que se disuelven en la disolución acuosa como fotocatalizadores heterogéneos que permanecen en otra fase sin ser disueltos en la disolución. Este tipo de técnicas tienen como ventaja la eliminación completa de los contaminantes, además de tener un bajo coste [21].

### **Fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>**

Uno de los métodos más efectivos dentro de esta categoría es la fotocatálisis mediante TiO<sub>2</sub>, se utiliza con luz ultravioleta y a partir del oxígeno genera radicales hidroxilo y otros radicales altamente reactivos para oxidar a la mayoría de los contaminantes orgánicos con la ventaja de que no genera subproductos nocivos. Al someter a luz UV al catalizador suspendido en una disolución acuosa los electrones que han sido foto-inducidos en la banda de conducción participan en procesos de reducción, creando generalmente radicales hidroxilo (-OH) y aniones superóxidos (O<sup>2-</sup>) cuando se combinan con el oxígeno en disolución procedente del aire. Los huecos de la banda de valencia fotoinducidos se difunden a través de la superficie del catalizador interaccionando con las moléculas del agua y generando radicales hidroxilo que degradarán los contaminantes. Actualmente se utiliza en distintas aplicaciones como el tratamiento de aguas o la purificación del aire [22].

### **Proceso Fenton**

Otra de las técnicas más importantes es el proceso Fenton que es una reacción catalizada por óxidos de hierro y que consiste en la rotura del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo que acaban degradando los contaminantes orgánicos o inorgánicos. Este tipo de técnica puede aumentar su efectividad si se combina con otras que aumenten la conversión de Fe<sup>+2</sup> como catalizador a partir del Fe<sup>+3</sup> presente en la disolución lo que se traduce en una mayor generación de radicales hidroxilo, algunas de estas técnicas son la utilización de radiación UV o el uso de ultrasonidos. Este tipo de técnicas pueden ser costosas debido a que requieren la adición de peróxido de hidrógeno y pueden generar sedimentos que necesiten ser gestionados [23].

#### 1.7.3 Procesos físicos

### **Irradiación de luz UV**

La irradiación de luz ultravioleta puede provocar la fotólisis directa de compuestos aromáticos [24]. Esta técnica suele combinarse con otras como por ejemplo con la adición de peróxido de hidrógeno, en la que se generan radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) al irradiar entre el rango de 200-280 nm, estos radicales a su vez reaccionan con los contaminantes degradándolos[17]. Sin embargo, en algunas ocasiones los contaminantes se pueden degradar formando intermedios o productos que pueden ser igual de tóxicos o más que los compuestos de partida [25].

Otras técnicas que pueden funcionar sinérgicamente con esta son el uso de ozono, su combinación con el proceso Fenton (photo-Fenton) y el acoplamiento a una etapa microondas [17].

### **Ultrasonidos**

Dentro de esta categoría una de las técnicas de mayor interés es la de utilización de ultrasonidos para producir radicales hidroxilo en disoluciones acuosas. El calentamiento producido por la cavitación provoca la pirólisis de las moléculas de agua formando radicales hidroxilo. Este tipo de técnica requiere altos costes y tiene menor eficiencia energética que otras por lo que es interesante su combinación con otros tipos de AOPs [26].

### **Haz de electrones**

Otro de los procesos físicos más relevantes es el uso de un haz de electrones que se basa en la interacción de electrones acelerados con las moléculas de agua generando especies tanto oxidantes como reductoras excitadas que interactúan con los contaminantes degradándolos. Esta técnica tiene algunas dificultades ya que es relativamente nueva y presenta altos costes debido al alto precio de un acelerador de electrones, además puede tener riesgos para la salud ya que necesita utilizar rayos X [27].

### **Microondas**

El uso de las técnicas basadas en microondas ha despertado un gran interés dentro del tratamiento de aguas residuales debido a que tiene una alta eficiencia energética y permite calentar la disolución de forma rápida y uniforme. Se basa en la formación de radicales reactivos al someter a calentamiento la disolución acuosa. Este tipo de técnicas podrían utilizarse de manera complementaria junto con algunas de otras categorías como la fotocatalisis, la ozonización o la adición de oxidantes ya que presenta efectos sinérgicos y puede mejorar el rendimiento de algunas de estas técnicas [28].

En general, los procesos de oxidación avanzada se han estudiado para el tratamiento de efluentes altamente contaminados y como proceso terciario para tratar bajas concentraciones de contaminantes que resisten mecanismos de degradación biológicos o químicos. En ambos casos la presencia de sales se describe como perjudicial ya que disminuye la velocidad de reacción de las especies reactivas que intervienen en los AOPs. Para minimizar esta desventaja se podría trabajar en mejores condiciones de oxidación, pero esta opción debería ser descartada por razones económicas y medioambientales especialmente cuando se trabaja en concentraciones bajas de contaminantes. A todo esto, hay que sumarle que cuando trabajamos con una relación contaminante/sales inorgánicas baja, las especies reactivas tienen mayor facilidad para interactuar con los iones inorgánicos que con el contaminante lo que supone un rendimiento menor [29].

Por estas razones, es interesante plantear etapas reductivas especialmente para compuestos que presentan grupos aceptores de electrones que desactivan el ataque electrofílico de las especies reactivas.

## 1.8 Procesos de reducción avanzada

Al contrario de los procesos de oxidación avanzada, existen procesos basados en la reducción de las especies contaminantes, estos procesos se denominan procesos de reducción avanzada (ARP). Estas técnicas combinan agentes reductores con métodos de activación para degradar contaminantes oxidados, se utiliza tanto fotocatalisis homogénea como heterogénea.

### 1.8.1 Fotocatalizadores homogéneos

Algunos de los agentes reductores más utilizados suelen ser especies derivadas del azufre (IV), el ditionito ( $S_2O_4^{2-}$ ) y el sulfuro ( $S^{2-}$ ), además también se utiliza  $Fe^{+2}$  [30].

El S (IV) suele existir de tres formas distintas según el pH de la disolución;  $SO_3^{2-}$ ,  $HSO_3^-$  y  $H_2SO_3$ . Combinando la adición de estos fotocatalizadores con la irradiación de luz UV, calor o el uso de ultrasonidos se consigue la eliminación de ciertos contaminantes que no pueden ser eliminados por procesos de oxidación avanzada debido a su estructura o su estado de oxidación [31].

El ditionito posee un enlace S-S débil que puede ser roto fácilmente mediante fotólisis para formar dos aniones radicales de dióxido de azufre  $SO_2^{\cdot-}$  que se caracteriza por ser un reductor fuerte [30].

Al irradiar luz UV a cierta longitud de onda y a un pH determinado al sulfuro puede formar radicales iónicos bisulfuro ( $HS^{\cdot-}$ ) y radicales de hidrógeno ( $H^{\cdot}$ ) que pueden contribuir en la reducción de algunos contaminantes [30].

El  $Fe^{+2}$  al ser irradiado con luz UV puede generar tanto hidrógeno como  $e_{aq}^-$  que pueden atacar a ciertos contaminantes para provocar su reducción. Esta reacción está condicionada por el pH y el oxígeno en disolución [30].

### 1.8.2 Fotocatalizadores heterogéneos

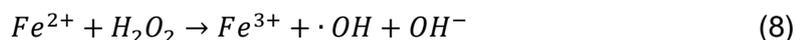
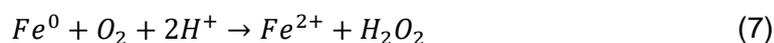
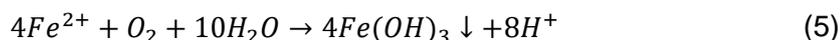
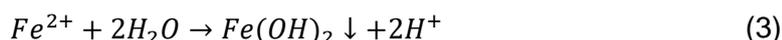
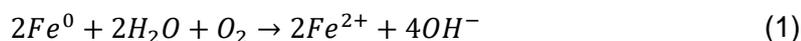
La mayoría de los fotocatalizadores heterogéneos son principalmente semiconductores de tipo n como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $CdS$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ , etc.. Su funcionamiento es similar al de los fotocatalizadores utilizados en procesos de oxidación avanzada generando en este caso especies que actúan como agentes reductores.

Uno de los más utilizados es el  $TiO_2$  cuyas nanopartículas debido a su pequeño tamaño y su gran área de contacto tienen un gran potencial para eliminar contaminantes. Además, el  $TiO_2$  y otros fotocatalizadores heterogéneos pueden ser dopados con metales nobles para promover el transporte de electrones y mejorar su rendimiento. Recientemente también se está dopando con grafeno debido a que tiene una estructura de capa unimolecular bidimensional, una alta movilidad de portadores, además de otras propiedades mecánicas interesantes. Otro catalizador heterogéneo con gran poder reductor es el hierro cero valente (ZVI) que suele utilizarse para contaminantes clorados [32][33].

## 1.9 Hierro cero valente (ZVI)

El hierro cero valente o zero valent iron (ZVI) es de gran interés por su gran poder reductor que le permite degradar una gran cantidad de contaminantes. Destaca por tener un coste bajo y por tener una baja toxicidad [34]. Se utiliza normalmente para tratar compuestos halogenados y grupos aceptores de electrones ya que es capaz de eliminarlos o de transformarlos en otros productos que posteriormente pueden ser tratados mediante procesos de oxidación [35]. En los últimos años esta técnica ha despertado un gran interés para el tratamiento de compuestos tóxicos en aguas subterráneas y residuales [36].

Al entrar en contacto con el agua, las partículas de  $Fe^0$  se oxidan dando lugar a moléculas de  $Fe^{2+}$  y generando electrones altamente reactivos que o atacan al contaminante si presenta grupos aceptores de electrones, o interaccionan con otros aceptores de electrones presentes en la disolución como el  $O_2$  o  $H^+$ . En otras palabras, no se produce una reducción directa sobre el contaminante, sino que en primer lugar el hierro se oxida para producir especies que atacan al contaminante. Por otro lado, el  $Fe^{2+}$  generado puede participar en otras reacciones químicas en presencia de oxidantes y generar especies reactivas de oxígeno (ROS) que son sustancias altamente oxidantes que pueden reaccionar rápidamente con cualquier sustancia orgánica. El  $Fe^{2+}$  también puede oxidarse a  $Fe^{3+}$  que puede formar precipitados en  $pH > 3,5$  que a su vez pueden producir adsorción o atrapamiento de contaminantes. Las reacciones de mayor relevancia que podrían explicar este proceso son las eq (1) y (2) que se muestran a continuación junto con el resto de reacciones que podrían participar[29]:



En estas reacciones cuando el producto final es  $Fe^{2+}$  el pH aumenta ya que se consumen  $H^+$  mientras que cuando el producto final es  $Fe^{3+}$  si el pH está por encima de 3,5 acabará formando precipitados en forma de  $Fe(OH)_3$ , liberando protones y por lo tanto, disminuyendo el pH. Por lo tanto, si se corroe todo el hierro cero valente el pH no debería de variar.

Por otro lado, también se pueden dar mecanismos de precipitación, adsorción o coprecipitación que pueden acabar eliminando los contaminantes, estos mecanismos suelen utilizarse para eliminar metales pesados en aguas residuales [37].

Todas estas reacciones pueden coexistir, pero esto dependerá de las condiciones y de los contaminantes a degradar. Es importante destacar, que al contrario que en algunos procesos de oxidación avanzada la presencia de sales disueltas en el agua puede mejorar el proceso de reducción ya que se favorece la oxidación del hierro. Existen a su vez, otros parámetros importantes en la reactividad del hierro cero valente como por ejemplo el pH o el oxígeno en disolución [29][38].

Sin embargo, una de las desventajas del hierro cero valente es que se forma una capa de óxido anclada a su superficie que puede afectar negativamente a la reactividad de éste[39]. Si se trabaja en pH inferior a 3,5 este problema no surge ya que el  $\text{Fe}^{+3}$  se solubiliza y no forma esta capa [40]. Este inconveniente se puede minimizar mediante un pretratamiento que consiste en un lavado con ácidos que permite eliminar esta capa superficial de óxido y mejorar así su reactividad [30].

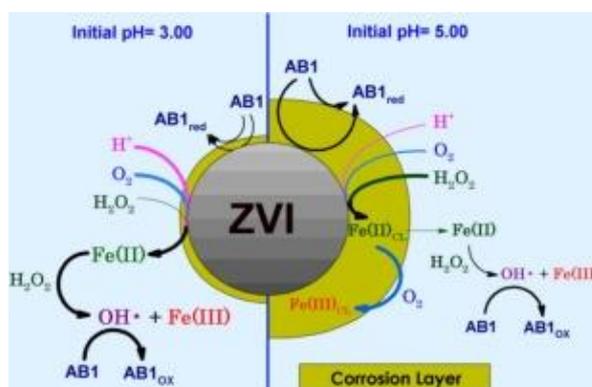


Figura 4 Esquema capa de corrosión sobre hierro cero valente

### 1.9.1 Formatos de ZVI

El hierro cero valente puede presentarse en diferentes formatos; en forma de limaduras granuladas (tamaño de partícula 0,4 mm), en polvo (tamaño de partícula 36  $\mu\text{m}$ ), en microesferas (tamaño de partícula 1  $\mu\text{m}$ ), en nanopartículas (tamaño de partícula <100 nm) y en forma de filamentos de lana (diámetro 0,1 mm).

De estos formatos, la lana de hierro cero valente fina ocupa un mayor volumen debido a los espacios que existen entre los filamentos, por lo tanto, es un material menos denso y con mayor área superficial lo que permite que interactúe con mayor eficacia con las disoluciones acuosas. Además, es un material que se puede empacar más fácilmente en columnas, no se adhieren tantos óxidos a su superficie y se desprenden con mayor facilidad. Otra de las ventajas del uso de la lana de hierro es que no tiene tantos efectos negativos en el medioambiente que pueden tener otros formatos como por ejemplo el uso de nanopartículas o microesferas de hierro cero valente [41][35].

### 1.9.2 Condiciones del sistema

En este trabajo se lleva a cabo principalmente una reacción de reducción, gracias al ZVI el ácido 4-nitrobenzoico (PNBA) se reduce a ácido 4-aminobenzoico (PABA) como se muestra en la siguiente figura:

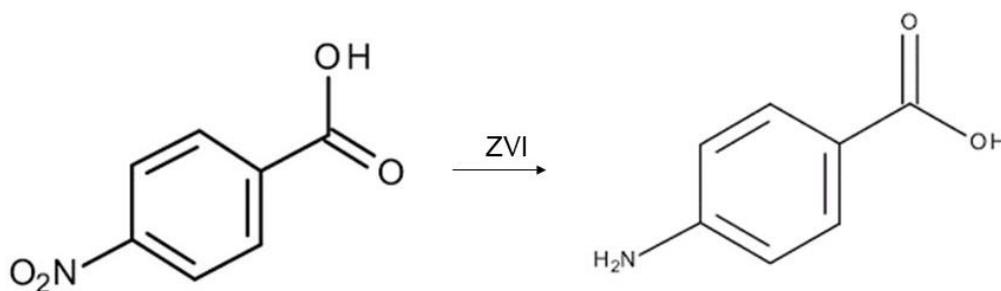


Figura 5 Reducción química de ácido 4-nitrobenzoico a ácido 4-aminobenzoico

Según en que condiciones se trabaje se puede facilitar o dificultar esta reducción. Las variables más importantes de esta reacción, que se controlan a lo largo del trabajo, son las siguientes:

- **pH:** El pH puede tener un papel importante a la hora de participar en la corrosión del hierro cero valente, en aguas con pH menor a 7 se puede corroer generando  $\text{Fe}^{+2}$  tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. Para ello se consumen protones por lo que cada vez que el producto final es  $\text{Fe}^{+2}$  se produce un aumento del pH. Sin embargo, el  $\text{Fe}^{+2}$  no es muy estable dentro de los valores de pH del agua en los que trabajamos normalmente, por lo que puede reaccionar con otros oxidantes como por ejemplo el oxígeno dando  $\text{Fe}^{+3}$  (responsable del color rojizo del hierro). Esta oxidación también consume protones y por lo tanto, provoca aumentos en el pH. Por encima de 3,5 de pH es insoluble y precipita formando hidróxidos de hierro, formando a su vez protones y bajando el pH. Si la corrosión de hierro cero valente se completa y se siguen oxidando las especies generadas de  $\text{Fe}^{+2}$  (que habían aumentado el pH) se acaban formando especies de  $\text{Fe}^{+3}$  disminuyendo el pH. En resumen, si todo el hierro cero valente se oxidara a  $\text{Fe}^{+3}$  no se observaría ninguna variación de pH [42] [43].
- **Hierro en disolución:** Como se explica anteriormente, según las condiciones, el hierro puede presentarse tanto en forma de  $\text{Fe}^{+2}$  como en forma de  $\text{Fe}^{+3}$ . Las especies de  $\text{Fe}^{+3}$  pueden tener un papel negativo en el proceso ya que pueden formar capas de corrosión sobre la fuente de hierro cero valente, reduciendo el acceso a esta y disminuyendo su reactividad. El  $\text{Fe}^{+2}$  tiene un poder reductor alto y en algunos contaminantes, una disminución del  $\text{Fe}^{+2}$  en la disolución suele estar asociada con la reducción del propio contaminante [44].
- **Oxígeno disuelto:** El oxígeno disuelto, al tener un gran poder oxidante sobre el hierro ejerce un papel importante en su corrosión y por lo tanto, en su reactividad. Su presencia puede inhibir la degradación de contaminantes ya que compite por los electrones, los productos de corrosión procedentes del oxígeno pueden interferir en la cantidad de hierro disuelto y por lo tanto, afectar a la reactividad además de que estos productos de corrosión creados en presencia de oxígeno pueden formar capas de corrosión que aíslan el hierro cero valente [42]. Sin embargo, existen estudios en los que el comportamiento del ZVI es el mismo en presencia que en ausencia de oxígeno [45]. Además, la presencia de oxígeno disuelto en algunos casos es beneficiosa ya que aumenta la formación de óxidos de hierro que pueden facilitar la degradación de ciertos contaminantes mediante mecanismos de adsorción [46]. Según la cantidad de ZVI utilizado, se verá más

o menos afectado por el oxígeno disuelto, en cantidades más altas la influencia del oxígeno será menor [47].

En general, todas estas condiciones están relacionadas con la principal limitación del hierro cero valente: la formación de una capa de óxido que dificulta su contacto directo con la disolución y disminuye su reactividad. En este trabajo se buscará optimizar la reactividad de la lana de hierro cero valente, buscando las mejores condiciones en las que pueda reducir el PNBA.

## 2. Objetivos e hipótesis

El objetivo principal de este trabajo es llevar a cabo la reducción de un contaminante emergente al hacerlos pasar por un reactor de hierro cero valente en flujo tanto discontinuo como continuo. Esto supone un reto ya que al tratarse de un sistema heterogéneo existen muchos factores que pueden alterar los resultados. Se utiliza ácido 4-nitrobenzoico como contaminante modelo y lana de hierro como fuente de hierro cero valente. Para poder llevar a cabo esto se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar el comportamiento en experimentos en flujo discontinuo para conocer y entender las distintas variables que influyen en el proceso.
- Estudiar el efecto de la modificación del oxígeno disuelto.
- Estudiar el efecto de distintos aniones en disolución.
- Explorar el efecto de la salinidad de las aguas y la diferencia entre aguas marinas y agua desionizada.
- Estudiar la influencia de la posición de la lana de hierro en el reactor de hierro cero valente.
- Estudiar la influencia de la capa de óxido que se forma sobre la lana de hierro a la hora de llevar a cabo la reducción y llevar a cabo técnicas para disminuirla o eliminarla.
- Estudiar la influencia de la cantidad de lana de hierro en el reactor.
- Analizar la eficiencia del reactor de hierro cero valente trabajando en flujo continuo y las posibles diferencias con distinta salinidad.

Las hipótesis planteadas inicialmente son las siguientes:

- El hierro cero valente en formato de lana de hierro puede reducir el ácido 4-nitrobenzoico formando ácido 4-aminobenzoico.
- La ausencia de oxígeno favorece el proceso reductivo.
- La posición de la lana de hierro dentro del reactor puede ser importante.
- El pretratamiento ácido mejora la reactividad de la lana de hierro.

- La formación de la capa pasivante sobre la lana de hierro influye negativamente en su reactividad.
- El contaminante se reduce más rápidamente con mayor cantidad de lana de hierro.
- Los experimentos en flujo continuo dan resultados similares a los experimentos en flujo discontinuo.

Los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) son un conjunto de objetivos globales para erradicar la pobreza, proteger el planeta y asegurar la prosperidad para todos adoptados por los líderes mundiales el 25 de septiembre de 2015 [48].

Existen 17 objetivos interconectados, este trabajo se centra principalmente en dos de ellos: el número 6 que hace referencia al agua limpia y saneamiento y el número 14 que hace referencia a la vida submarina. Este trabajo tiene como objetivo eliminar contaminantes de aguas residuales lo que está directamente relacionado con la limpieza de las aguas y el saneamiento, además este tipo de aguas son vertidas en distintas zonas donde existe vida submarina por lo que este estudio puede tener un impacto positivo en ellas.



Figura 6 Objetivos de desarrollo sostenible

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1 Reactivos

En este trabajo se han utilizado distintos reactivos, se utiliza ácido 4-nitrobenzoico ( $C_7H_5NO_4$ ) como contaminante emergente modelo en concentraciones de entre 0,5 mg/L y 5 mg/L. Se utiliza concretamente el que presenta la marca Aldrich Chemical Company que tiene una pureza del 98 %.

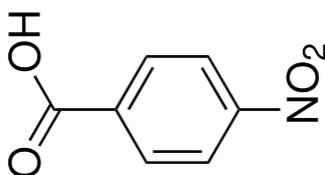


Figura 7 Estructura química del ácido 4-nitrobenzoico

Este contaminante es reducido a ácido 4-aminobenzoico ( $C_7H_7NO_2$ ), en este proceso reductivo el grupo nitro ( $-NO_2$ ) se reduce a grupo amino ( $-NH_2$ ). Este compuesto puede ser eliminado más fácilmente por vías oxidativas que el ácido 4-nitrobenzoico [29]. El compuesto utilizado es de la marca Aldrich Chemical Company y presenta una pureza del 99 %.

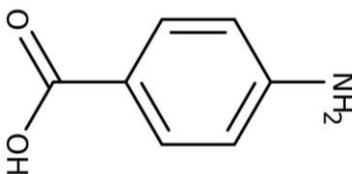


Figura 8 Estructura química del ácido 4-aminobenzoico

Se utilizan distintas sales para ver como influyen en la reducción del ácido 4-nitrobenzoico en concentraciones de 0,01 M de sus respectivos aniones: NaCl de la marca Aldrich Chemical Company 99 % de pureza, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la marca ITW Reagents con 99 % de pureza, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O Dast Group con 98 % de pureza, NaHCO<sub>3</sub> de la marca Merck Chemicals 99 % de pureza, NH<sub>4</sub>Cl de la marca VWR Chemicals con 99,5 % de pureza, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> de la marca Merck Chemicals con una pureza del 95 %.

Como reactivos para llevar a cabo la determinación de hierro en disolución se utiliza ácido L (+)-ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) de Scharlab con una pureza del 99,7 %. Se utiliza también una disolución tampón de ácido acético/acetato formada por 0,25 mg/L acetato de amonio ( $C_2H_7NO_2$ ) de Akralab con 97 % de pureza y 700 mL/L de ácido acético glacial de PanReac Applichem de 99,5 % de pureza en agua desionizada. Se utiliza para este método una disolución de 0,1 % p/V en agua destilada de 1,10-fenantrolina 1-hidrato ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ) de PanReac AppliChem.

Para pretratar la lana de hierro previamente a los experimentos se utiliza una disolución de HCl 0,1 M preparada con HCl de riqueza 37 % de PanReac Applichem.

En los experimentos donde se elimina el oxígeno en disolución se utiliza para eliminarlo por desplazamiento o bien nitrógeno de la empresa PRAXAIR, teniendo en cuenta que tiene una pureza superior al 99 % y una presión de 200 bar o por otro lado, se usa un generador de nitrógeno UHPN2-550 que burbujea nitrógeno con pureza del 99 % y a una presión de 10 bar. También se puede eliminar el oxígeno disuelto mediante adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  98 % de pureza marca Merck Chemicals para removerlo por vía química.

Como material reductor se utiliza lana de hierro fina calidad 000, se realizan experimentos utilizando entre 1 y 4 g de este material.

### 3.2 Experimental

En los experimentos en los que se trabaja en condiciones anóxicas se elimina el oxígeno en disolución previamente mediante alguno de los métodos anteriores.

Se utilizan filtros de poliamida (diámetro de poro de 45  $\mu\text{m}$ ) CHROMAFIL Xtra PA-45/25 de la marca Macherey-Nagel a la hora de tomar muestras para HPLC y determinación de hierro en disolución para retener posibles sólidos que puedan quedar en la disolución.

#### 3.2.1 Experimentos recirculando en reactor de hierro cero valente

En este tipo de experimentos se recircula la disolución (volumen total 250 mL) a contracorriente para maximizar la superficie de contacto con la lana de hierro del reactor con un caudal de 125 mL/min en todos los casos. El reactor está formado por un recipiente tubular que puede tener entre 10-50 mL de capacidad según la cantidad de lana de hierro que se utilice que, según el experimento, pueden ser entre 1 y 4 gramos. La lana se somete a un pretratamiento con HCl 0,1 M para eliminar posibles capas de óxido. Cuando se burbujea nitrógeno, el experimento empieza cuando la concentración de oxígeno disuelto está por debajo de 1 mg/L. Todo esto se lleva a cabo en agitación constante y monitorizando el oxígeno en disolución con una sonda medidora de oxígeno. Se mide tanto el pH inicial/final, las concentraciones de ácido 4-nitrobenzoico y de ácido 4-aminobenzoico mediante UHPLC y el hierro disuelto mediante técnicas espectrofotométricas todo esto adquiriendo muestras cada cierto intervalo de tiempo.

Cuando se adiciona Fe (II) se añaden 5 mg/L mientras que cuando se adiciona  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  se añade en exceso (250 mg/L).

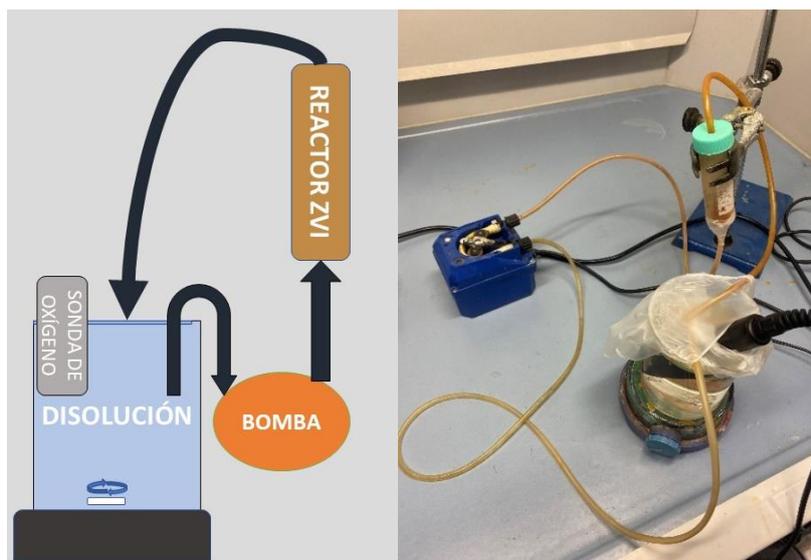


Figura 9 Esquema y montaje de experimentos recirculando en reactor de hierro cero valente

### 3.2.2 Experimentos en continuo con reactor de hierro cero valente

Se utilizan entre 4 y 12 L de disolución para este grupo de experimentos, la disolución pasa a contracorriente con un caudal de 125 mL/min a través del reactor ZVI y va a un vaso de residuos, cada cierto tiempo se extrae una muestra de la salida del reactor ZVI para analizar concentraciones en UHPLC, medir el hierro disuelto y el pH de la disolución de salida. Se trabaja con 4 g de lana de hierro pretratada de la misma forma que en los experimentos anteriores en un recipiente tubular de 50 mL de capacidad.

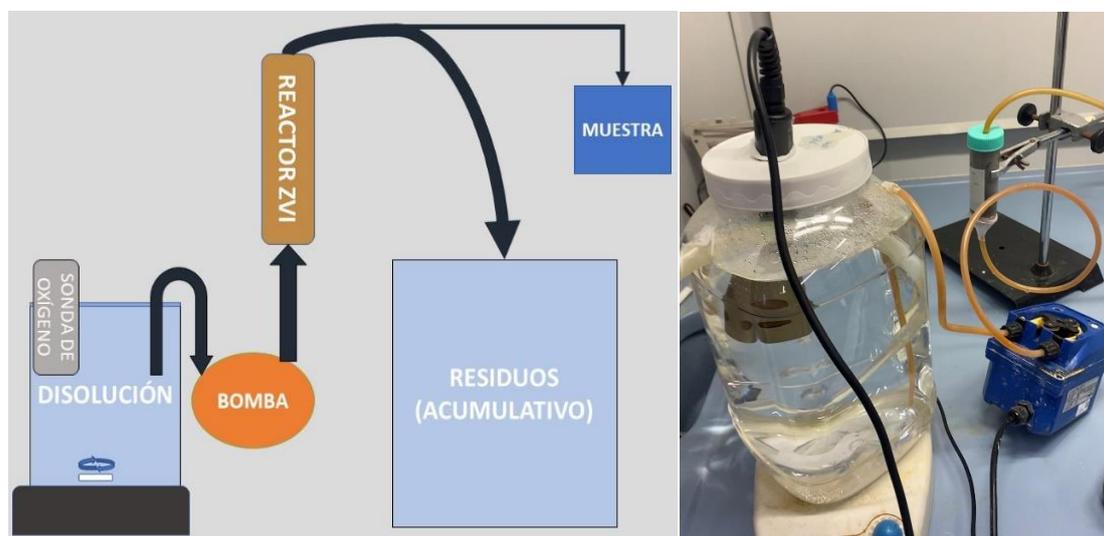


Figura 10 Esquema y montaje de experimentos en continuo con reactor de hierro cero valente

## 3.3 Métodos y equipos de análisis

### 3.3.1 Equipo UHPLC

La técnica HPLC se basa en hacer pasar una disolución con analitos mediante una fase móvil que es un disolvente o una mezcla de disolventes que arrastra los analitos a través de un sistema con una fase estacionaria (columna). Todo esto circula por el sistema gracias a una bomba. Según las interacciones que tengan los analitos con la fase móvil y la fase estacionaria se produce una separación de compuestos en forma de señales que suelen cuantificarse midiendo el área de los distintos picos que aparecen en el monitor [49].

La fase estacionaria está contenida en una columna que suele ser de acero o de PEEK (Polieteretercetona), existen diferentes tipos de fases estacionarias siendo las más importantes las siguientes:

- Partículas microporosas de sílice.
- Polímeros de poli(acrilamida), agarosa, dextrano, poliestireno, divinilbenceno.
- Partículas core-shell.
- Monolíticas porosas poliméricas [50].

Según el tipo de analitos, su compatibilidad con la fase móvil, las condiciones y el objetivo de la separación se utiliza un tipo de fase estacionaria u otra. En nuestro caso se utiliza una columna de fase reversa de sílice enlazada C18, esto permite la separación de los analitos según sus interacciones hidrofóbicas con la fase estacionaria ya que retiene los compuestos menos polares y eluye antes los más polares por lo que es una columna apta para compuestos orgánicos. Como fase móvil se utiliza una mezcla de Acetonitrilo / Ácido fórmico 0,01 M en gradiente donde durante el primer minuto es 5 % acetonitrilo y 95 % de fórmico y a partir de este la mezcla cambia a 25/75 %.

Existen una gran variedad de detectores y según el tipo de muestra a analizar es conveniente utilizar uno u otro ya que generalmente se necesitan respuestas lineales y sensibles [51]:

- Detectores espectrofotométricos: Son los más utilizados, miden la absorción de la radiación UV/Vis (200-800 nm), hay tres tipos; los que miden a longitud de onda fija, a longitud de onda variable y de fila de diodos (para cromatogramas 3D) [52].
- Detectores fluorimétricos: Mide la fluorescencia generada tras la excitación de los solutos. Se caracterizan por tener una alta selectividad y sensibilidad.
- Detectores de índice de refracción [53]: Mide el cambio del índice de refracción entre un compartimento donde circula el eluyente y otro donde circula el disolvente puro. Tienen una baja sensibilidad.
- Otros detectores: Detectores evaporativos de dispersión de luz, detectores electroquímicos y detectores de conductividad. Son algo más específicos.

Para nuestros análisis se utilizan detectores espectrofotométricos, concretamente un detector de UV/visible ya que, son casi universales, permiten variaciones en la fase móvil y tienen suficiente sensibilidad para cuantificar los contaminantes en las concentraciones con las que se trabaja del orden de mg/L. Se trabaja a una longitud de onda de 265 nm y la determinación de las concentraciones se realiza en caso del ácido 4-nitrobenzoico comparando con el área inicial y en el caso de ácido 4-aminobenzoico comparando con experimentos con patrones.

Concretamente el HPLC utilizado es un UHPLC (Ultra High-Performance Liquid Chromatography) de la marca PerkinElmer. Esta técnica permite trabajar con columnas más cortas y presiones más elevadas consiguiendo mayor resolución y eficiencia en la separación de los analitos comparándolo con un HPLC convencional. El hecho de trabajar con UHPLC permite también reducir el consumo de disolventes [54].



Figura 11 UHPLC PerkinElmer

### 3.3.2 Espectrofotómetro

Los espectrofotómetros son instrumentos que se usan para medir la luz absorbida o transmitida a través de una muestra a una longitud de onda determinada. Emiten luz a distintas longitudes de onda (se puede seleccionar previamente con cual se trabaja), mediante un detector se mide la cantidad de luz que la muestra absorbe o transmite y el sistema procesa la información y da un valor de absorbancia que a partir de una curva de calibrado puede dar la concentración del analito en cuestión. Estos equipos permiten realizar barridos para obtener los espectros de absorción de las muestras.

Esta técnica se basa en la ley de Beer, donde generalmente la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración, sin embargo, según qué tipo de sustancia, esta linealidad se pierde a partir de ciertos valores más elevados de concentración. Por lo tanto, para trabajar con este método es importante conocer el valor de la longitud de onda de máxima absorbancia y trabajar con concentraciones que estén dentro de la linealidad. Además, la luz policromática produce desviaciones en esta ley por lo que se trabaja con luz monocromática que el propio monocromador del sistema produce.

El espectrofotómetro utilizado en los experimentos es de la marca HITACHI modelo UH5300, presenta un sistema de doble haz y contiene una lámpara de Xenón que permite trabajar entre 200 nm y 1000 nm.



Figura 12 Espectrofotómetro HITACHI UH5300

Este espectrofotómetro se utiliza para llevar a cabo la determinación del hierro en disolución (ISO 6332) en la que el ion ferroso en la disolución reacciona con tres moléculas de 1,10-fenantrolina formando un complejo que da un color anaranjado a la disolución si el pH se encuentra entre 2 y 9. Para garantizar la formación de este complejo se añade una disolución tampón de acetato/ácido acético de forma que el pH queda comprendido entre 3-3,5. Se añade un exceso de ácido ascórbico para reducir todo el Fe (III) a Fe (II) y de esta manera se evitan interferencias con posibles oxidantes presentes en la disolución. La longitud de onda utilizada para este método es de 510 nm y la absorbancia obtenida es proporcional a la concentración del ion ferroso.

### 3.3.3 Medidor de oxígeno disuelto

Para medir el oxígeno disuelto se utiliza un oxímetro óptico de la marca HANNA modelo HI98198, esta sonda puede medir el oxígeno en mg/L en continuo a lo largo del experimento.



Figura 13 Oxímetro HANNA HI98198

### 3.3.4 Medidor de pH

Para medir el pH de las disoluciones se utiliza un medidor de pH de la marca HACH modelo Sension+ PH3, previamente calibrado.



Figura 14 Medidor de pH HACH Sension+

## 4. Resultados

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados. Se obtienen distintas gráficas en las que se observa la evolución de la concentración de los contaminantes y productos, la evolución del hierro en disolución y el oxígeno disuelto. El pH inicial y final de los experimentos también se monitoriza.

### 4.1 Optimización del sistema

Se realizan una serie de experimentos con el reactor de hierro cero valente trabajando en discontinuo para conocer y entender las distintas variables que influyen en el proceso. Trabajar en discontinuo permite la modificación de distintas condiciones con mayor facilidad y puede ser útil para determinar la cinética de la reacción. En estos experimentos se utiliza ácido 4-nitrobenzoico como contaminante en una concentración de 5 mg/L en agua desionizada con 0,01 M de Cl<sup>-</sup> procedentes de NaCl.

Respecto al pH en el sistema, existen investigaciones en las que se analiza el impacto de la variación del pH en sistemas con hierro cero valente y se observa que al aumentar el pH la capa de corrosión sobre el hierro cero valente aumenta su grosor y por lo tanto, disminuye su reactividad. Además, en valores de pH elevados pueden precipitar óxidos de hierro que pueden interactuar con los contaminantes mediante mecanismos de adsorción [37]. Sin embargo, existen otros estudios en los que la capa de corrosión disminuye moderadamente al aumentar el pH [55]. En los experimentos se trabaja generalmente en valores de pH cercanos a la neutralidad o ligeramente ácidos, según la literatura la eliminación de contaminantes se favorece en pH ácido y la liberación de hierro en disolución se acelera [35]. Además, el hecho de modificar el pH puede implicar la modificación de otros parámetros como la salinidad o la existencia de otras especies en la disolución que puedan interferir en los experimentos. Teniendo estas directrices claras se trabaja siempre con el pH natural de las distintas disoluciones.

#### 4.1.1 Estudio de la influencia del oxígeno en disolución

Actualmente, algunas investigaciones han afirmado que la presencia de oxígeno disuelto podría deteriorar el rendimiento de la ZVI debido a la mayor posibilidad de formar una película protectora y/o su capacidad para competir por los electrones, mientras que otras han demostrado que la presencia de oxígeno en disolución también podría mejorar el rendimiento de la ZVI al aumentar la corrosión del hierro [56][57].

Por ello, es necesario analizar en este sistema la influencia que puede tener el oxígeno disuelto. Para llevarlo a cabo se compara un experimento recirculando durante 90 min con agua desionizada con 1 g/L de NaCl y 5 mg/L de ácido 4-nitrobenzoico sin ninguna adición con otras tres disoluciones similares con distintas adiciones que eliminan el oxígeno en disolución por vía química ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y  $\text{Fe}^{+2}$ ) y por desplazamiento (en el caso del nitrógeno).

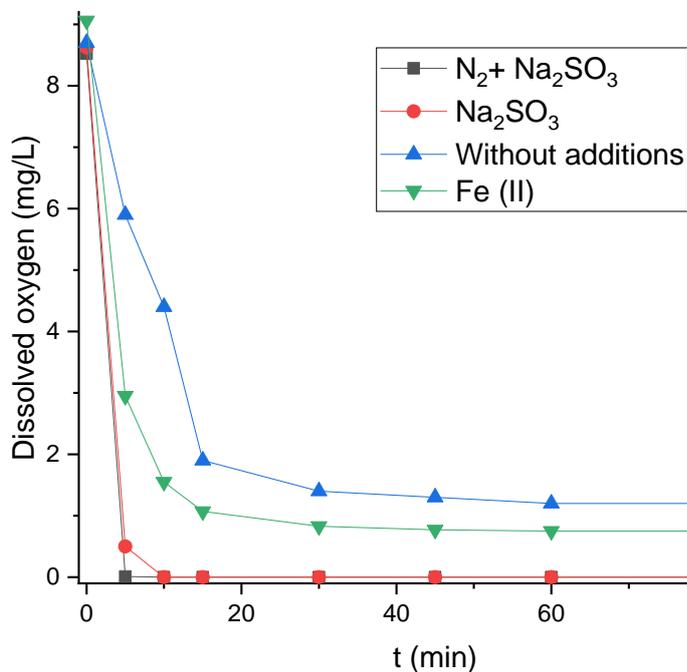
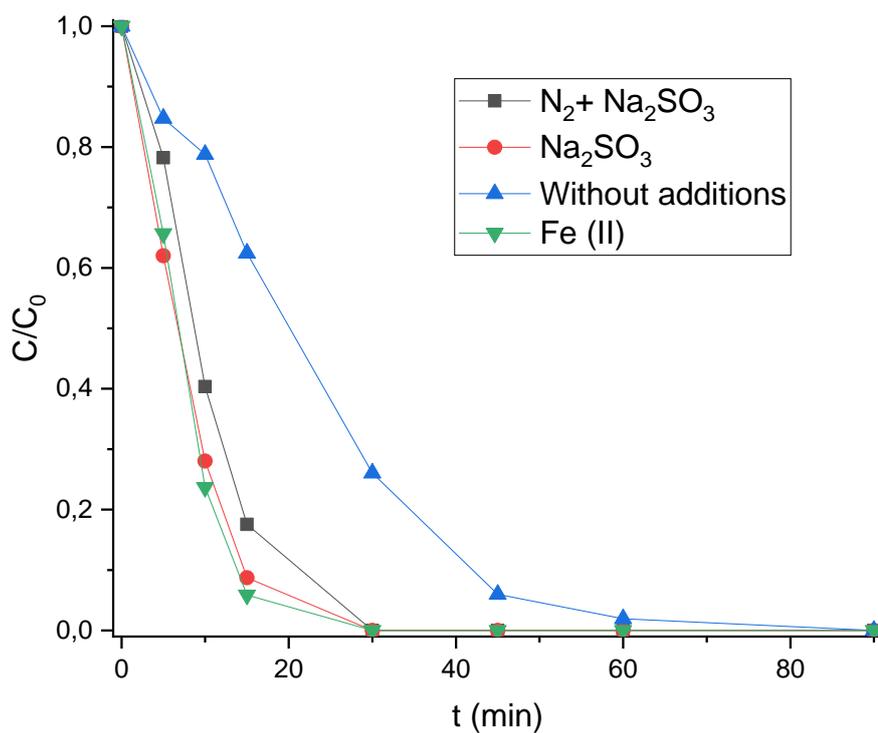


Figura 15 Degradación del ácido 4-nitrobenzoico con distintas adiciones para eliminar el oxígeno disuelto y evolución del oxígeno disuelto a lo largo del experimento

Se observa como la reacción es acelerada por las tres adiciones que eliminan el oxígeno en disolución, a los 30 minutos de experimento se degrada por completo el contaminante

en los tres casos mientras que en el caso en el que no se elimina el oxígeno disuelto tarda unos 60 minutos en eliminarse en su totalidad. En los casos en los que se utiliza sulfito sódico la eliminación del oxígeno disuelto es mucho más rápida que añadiendo Fe (II). Se observa como el propio sistema elimina el oxígeno disuelto sin ningún tipo de adición, pero más lentamente y en menor medida que en los otros casos.

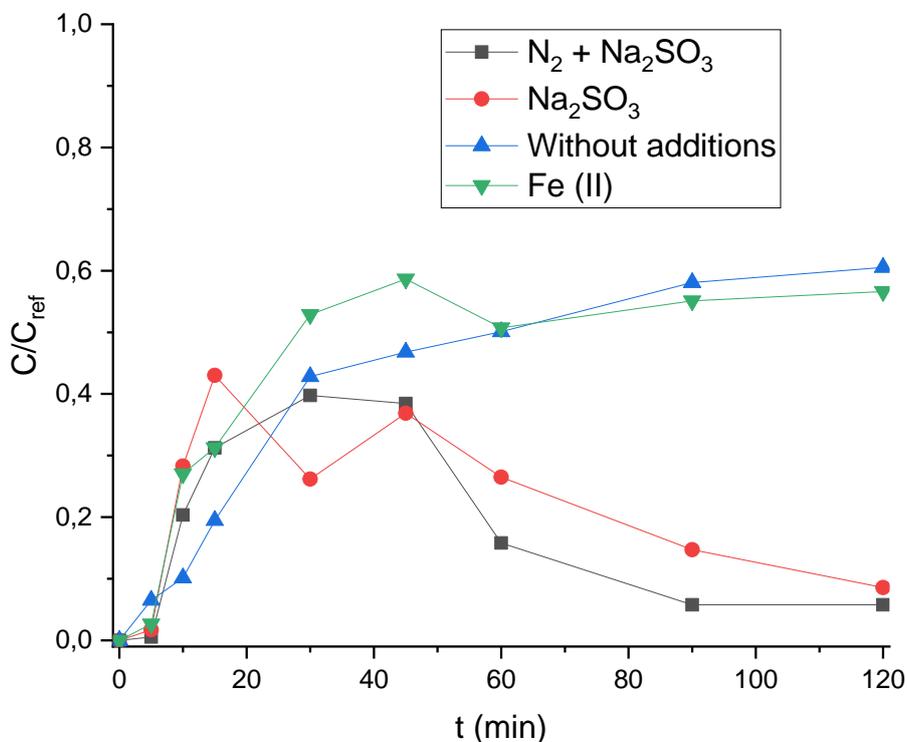


Figura 16 Formación de ácido 4-aminobenzoico con distintas adiciones para eliminar el oxígeno disuelto

En el gráfico anterior se observa la formación de ácido 4-aminobenzoico, en los experimentos en los que se añade sulfito sódico se forma bastante menos, posiblemente debido a que el exceso de sulfito esté reaccionando con algún intermediario de reacción y se esté formando otro tipo de producto mayoritario no detectado por la técnica de UHPLC.

#### 4.1.2 Estudio de la influencia de la posición de la lana de hierro

Se lleva a cabo un experimento utilizando 1 gramo de lana de hierro y colocándolo dentro del envase tubular de 15 mL de volumen en dos conformaciones distintas; una en posición comprimida intentando ocupar el mínimo volumen posible y otra en posición extendida intentando ocupar el máximo volumen posible. El objetivo de este experimento es observar si la colocación de la lana de hierro puede influir en la degradación del contaminante. Se utiliza una disolución de 5 mg/L de ácido 4-nitrobenzoico con 1 g/L de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> como sal en agua desionizada.



Figura 17 Posición compacta y posición extendida de la lana de hierro en el reactor ZVI

En el siguiente gráfico se observa la degradación del ácido 4-nitrobenzoico en ambos casos:

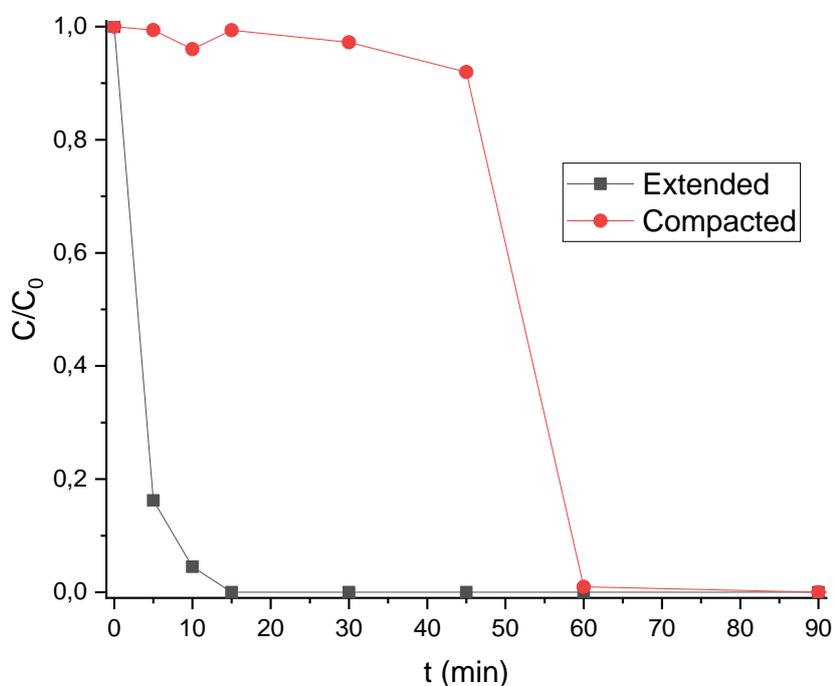


Figura 18 Comparación de la posición de la lana de hierro en el reactor ZVI para la degradación de ácido 4-nitrobenzoico

Se observa claramente como colocando la lana de hierro en posición extendida dentro del reactor ZVI funciona bastante mejor que en posición compactada, también comparándolo con experimentos anteriores donde la lana de hierro está colocada en una posición intermedia se observa también un mejor rendimiento, esto se debe a que al estar en posición extendida la superficie de contacto entre la lana de hierro y la disolución es mucho mayor, lo que se traduce en una mayor reactividad. Por lo que a partir de este experimento siempre se coloca la lana de hierro en posición extendida dentro del reactor ZVI.

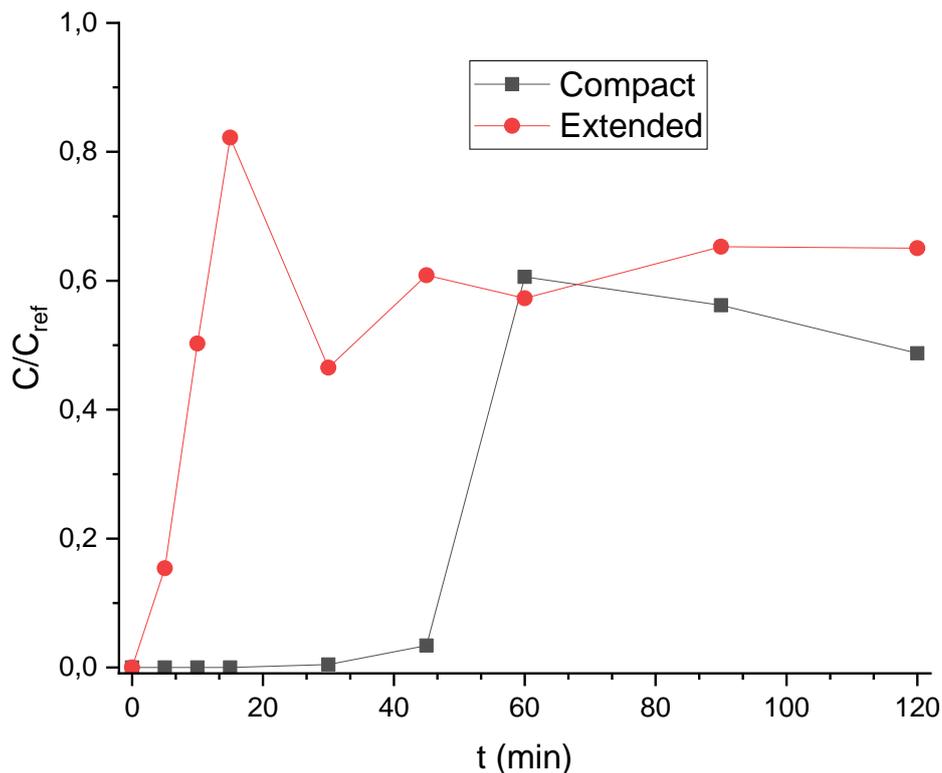


Figura 19 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico en distintas posiciones de la lana ZVI

Se observa que se forma, durante los primeros minutos mucho más ácido 4-aminobenzoico cuando la lana de hierro está en posición extendida que cuando está compactada (justo cuando la degradación del contaminante es mayor). Al final del experimento la formación del producto se iguala entre ambas posiciones.

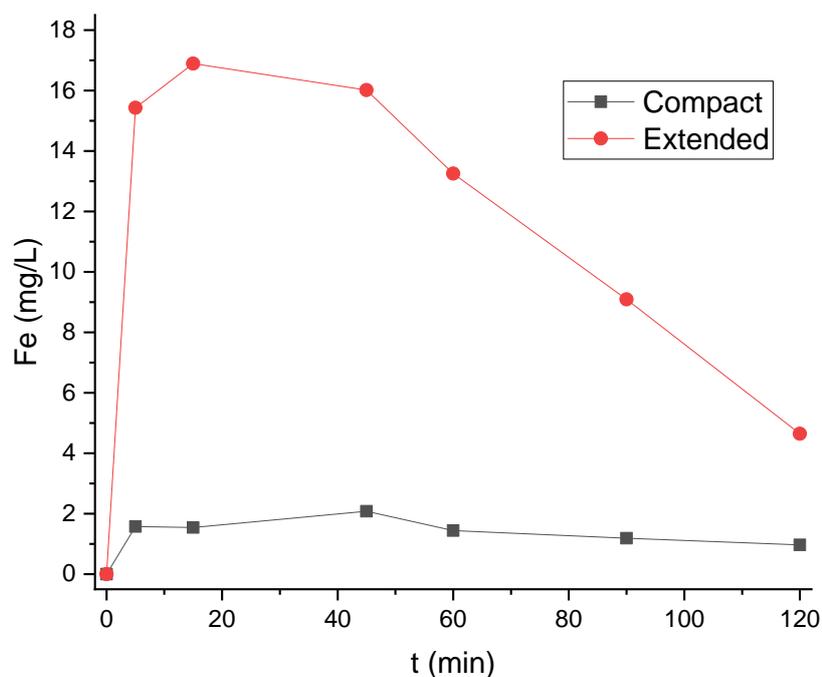


Figura 20 Comparación formación de hierro disuelto entre distintas posiciones de lana ZVI

La cantidad de hierro disuelto es mucho mayor en posición extendida que en posición compactada, la lana de hierro queda mucho más expuesta al contaminante y a la disolución salina y por lo tanto se corroe más.

#### 4.1.3 Estudio pretratamiento de lana de hierro

El pretratamiento con ácido es un proceso común para mejorar la reactividad del hierro cero valente ya que se eliminan posibles capas pasivadas sobre la superficie del hierro cero valente formadas por estar en contacto con el aire y de esta manera su reactividad mejora [58].

Se realiza un experimento pretratando la lana de hierro mediante un lavado con HCl 0,1 M con el objetivo de eliminar posibles capas de óxido que disminuyan su reactividad [59]. En este experimento se hacen una serie de adiciones similares a experimentos anteriores, incluyendo el burbujeo de nitrógeno en el que el experimento no comienza hasta que la concentración de oxígeno en disolución está por debajo de 1 mg/L estando así en condiciones anóxicas. Se comparan con un experimento sin ningún tipo de optimización (lana en posición intermedia, sin eliminación de oxígeno ni prelavado con HCl 0,1 M). Se utiliza una disolución de 1 g/L de NaCl en agua desionizada con 5 mg/L de ácido 4-nitrobenzoico.

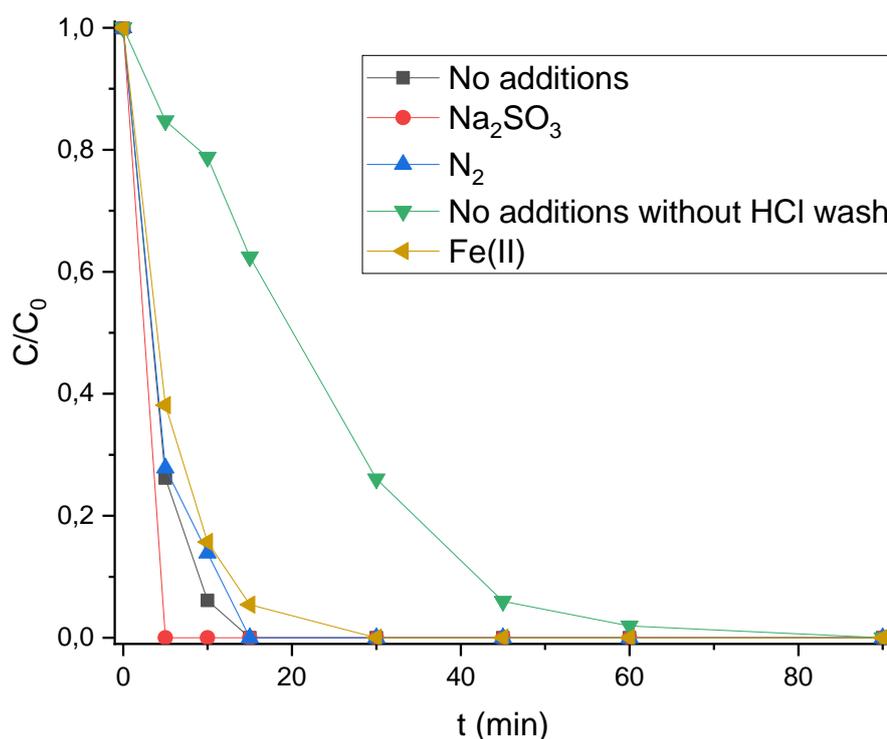


Figura 21 Comparación degradación de ácido 4-nitrobenzoico pretratando la lana de hierro con HCl 0,1 M

Comparando los experimentos se observa como la eliminación del ácido 4-nitrobenzoico es bastante más lenta cuando no se optimiza de ninguna manera el sistema. Añadiendo Fe (II) tarda unos 30 minutos en degradarse por completo mientras que se obtienen los mismos resultados en este caso sin eliminar el oxígeno disuelto que con desplazamiento con nitrógeno, tardando unos 15 minutos en degradar el contaminante en ambos casos.

El experimento que degrada más rápidamente el contaminante es el de adición de sulfito en el que se elimina por completo en unos 5 minutos. Si se comparan los dos experimentos sin ninguna adición de agentes que eliminen el oxígeno disuelto se puede concluir que el hecho de llevar a cabo un pretratamiento con ácidos puede mejorar la reactividad de la lana de hierro.

En la siguiente figura se observa la formación de ácido 4-aminobenzoico para estos experimentos:

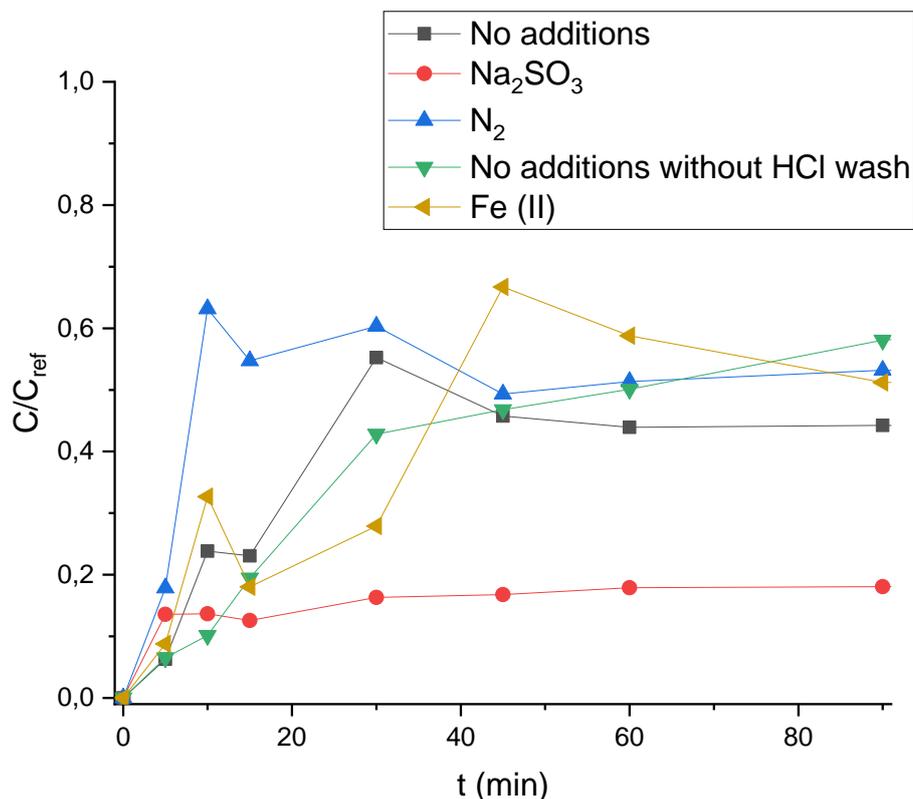


Figura 22 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico pretratando la lana de hierro con HCl 0,1 M

La línea que hace referencia a la adición de sulfito sódico refleja una baja formación de ácido 4-aminobenzoico posiblemente porque siga reduciéndolo a otros productos o intermedios. En el resto de experimentos se observa una formación similar de ácido 4-aminobenzoico alrededor del 50 %.

Al margen de estos experimentos se realizaron otros ensayos en los que a la disolución de contaminante se le añade sulfito sódico sin entrar en contacto con el reactor ZVI para comprobar que no degrade el contaminante por sí solo y se comprobó que no degradaba el contaminante.

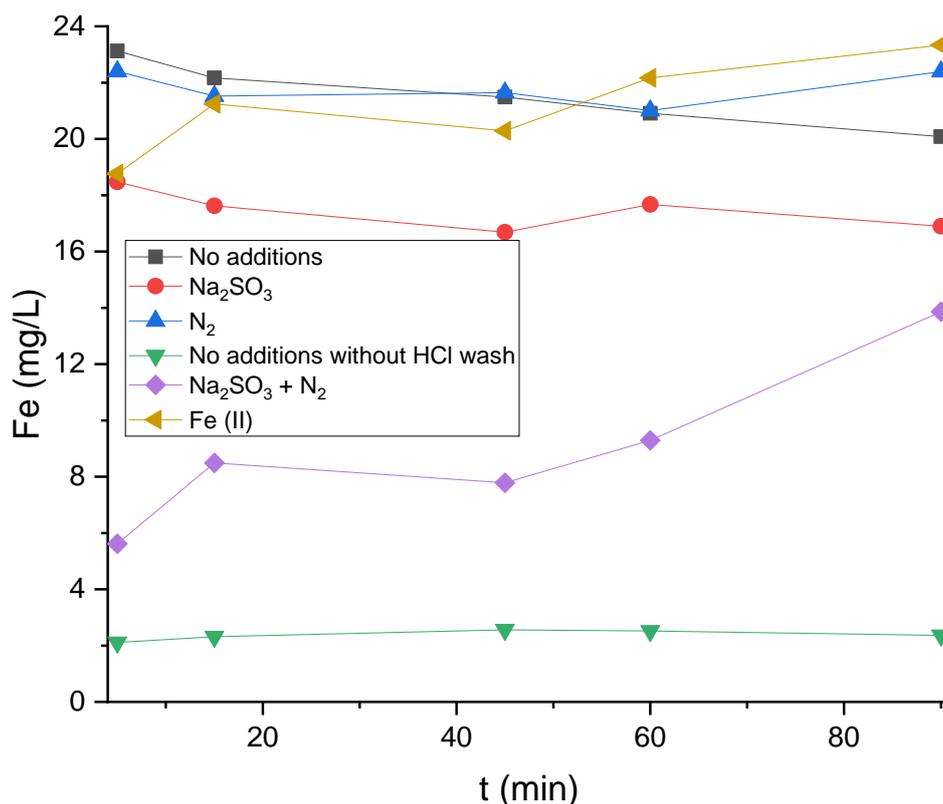


Figura 23 Comparativa de evolución del hierro en disolución pretratando la lana con HCl 0,1 M

En cuanto al hierro disuelto se observan diferencias claras, sobre todo entre los experimentos en los que no se realiza ningún pretratamiento ni optimización del proceso y los que tienen alguna optimización teniendo una diferencia entre ambos de unos 20 mg/L.

De estos experimentos se concluye que el proceso se acelera si la lana es colocada en posición extendida y prelavada con HCl 0,1 M, además puede ser ligeramente acelerado si se produce la eliminación del oxígeno disuelto.

#### 4.1.4 Estudio de la influencia de la cantidad de lana de hierro

Se llevan a cabo una serie de ensayos en los que se trabaja con distinta cantidad de lana de hierro, se cuadruplica la cantidad de lana de hierro en un reactor tubular más grande (50 mL) y se compara con experimentos en el reactor de 10 mL con 1 g de lana de hierro, aplicando el pretratamiento ácido y colocando la lana en posición extendida.

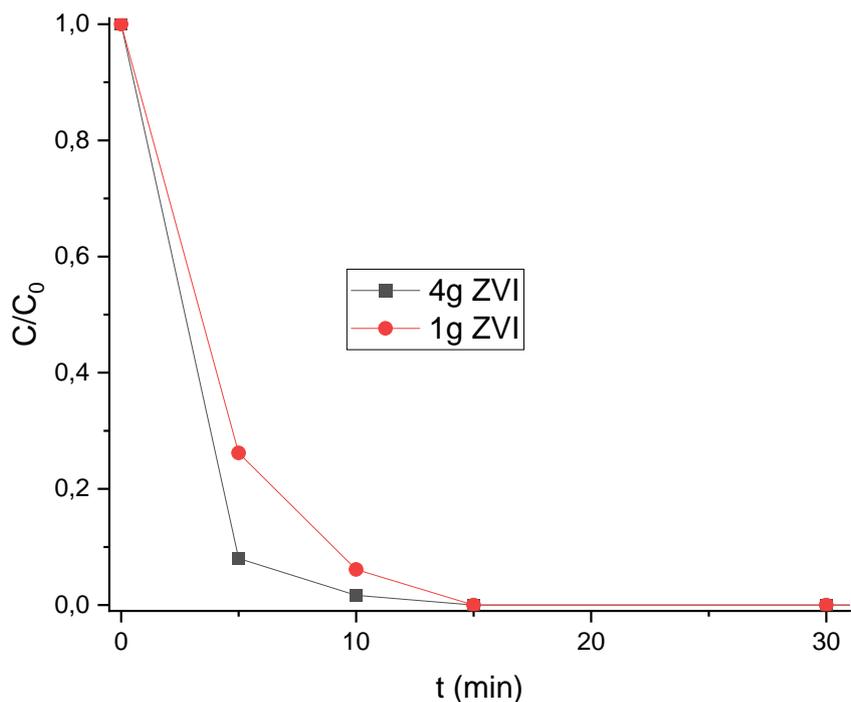


Figura 24 Comparación degradación ácido 4-nitrobenzoico con distinta cantidad de lana de hierro en el reactor ZVI

En la figura anterior se observa que una mayor cantidad de lana aumenta ligeramente la velocidad en la que se degrada el contaminante. Tanto la a formación de ácido 4-aminobenzoico como la cantidad de hierro disuelto a lo largo del experimento es similar en los dos casos rondando el 50 % para la formación de ácido 4-nitrobenzoico y los 20 mg/L de hierro en disolución.

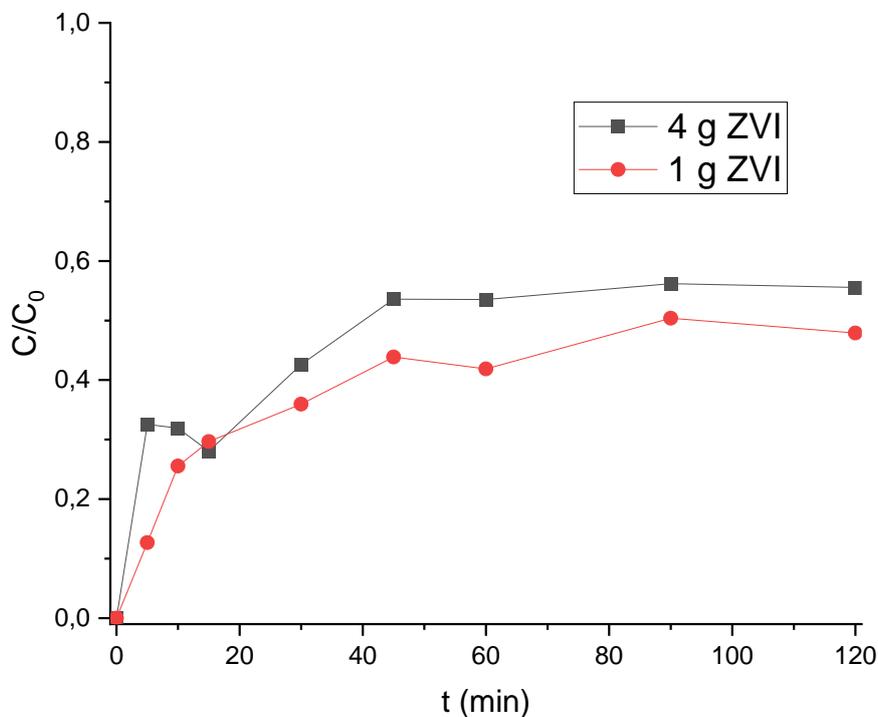


Figura 25 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico con distinta cantidad de lana de hierro

La formación del producto verifica el comportamiento que se ha visto en la degradación del contaminante, formándose ligeramente más en el caso de tener mayor cantidad de ZVI. En el caso del hierro disuelto ocurre algo similar, el experimento con mayor cantidad de lana de hierro presenta unos 2 mg/L más de hierro disuelto que el que posee menos ZVI. Ambos poseen hierro en su disolución por encima de 20 mg/L.

#### 4.1.5 Estudio de influencia de la salinidad

Se llevan a cabo una serie de experimentos con distintas concentraciones salinas en las disoluciones, un experimento con la misma concentración de sal que los anteriores (1 g/L de NaCl), otro con agua desionizada sin sal, otro con agua de mar simulada (36 g/L de NaCl) y finalmente un experimento con agua de mar real. Estos experimentos tienen como objetivo observar el impacto de la cantidad de sales en disolución en la reactividad de la lana de hierro ya que su presencia puede acelerar la corrosión de ésta y a su vez mejorar el proceso reductor [60]. En todos estos experimentos se lleva a cabo el pretratamiento ácido de la lana de hierro para mejorar su reactividad.

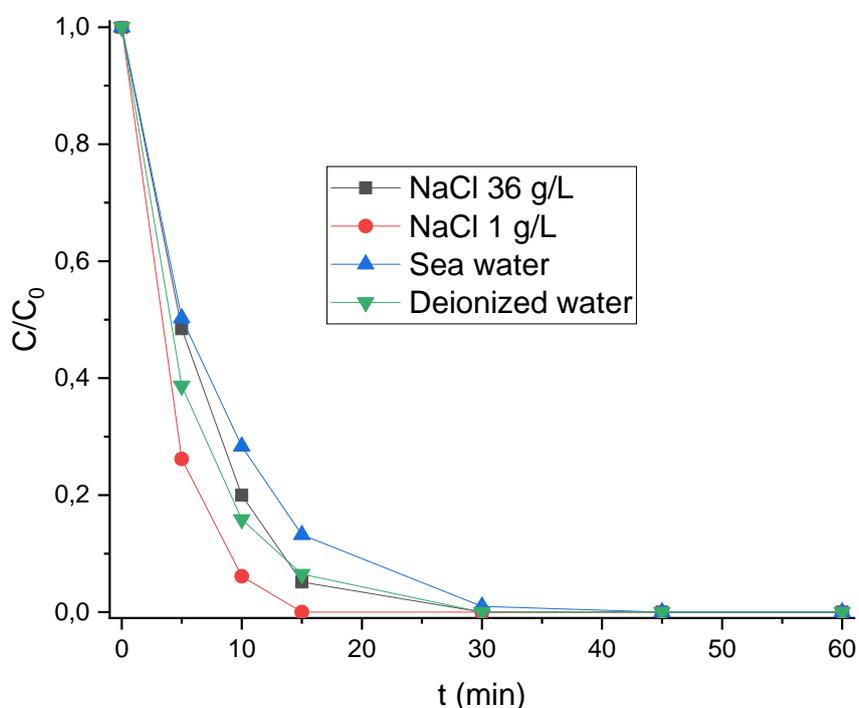


Figura 26 Comparación degradación de ácido 4-nitrobenzoico en distintas disoluciones con concentraciones salinas variables

Se observa que la disolución en la que se degrada más rápidamente el contaminante (15 min) es la de agua desionizada con 1 g/L de NaCl. El resto de disoluciones tienen un comportamiento similar degradando el contaminante en su totalidad a los 30 min. De este experimento se puede concluir que sigue funcionando en altas salinidades con un rendimiento similar, por lo que para experimentos futuros podría ser de interés trabajar en agua de mar. Además, se puede extraer que a partir de cierta salinidad comprendida entre 1 y 36 g/L de NaCl el experimento pierde eficacia, quizás por exceso de cloruros que pueden tener competitividad por la superficie del ZVI [61].

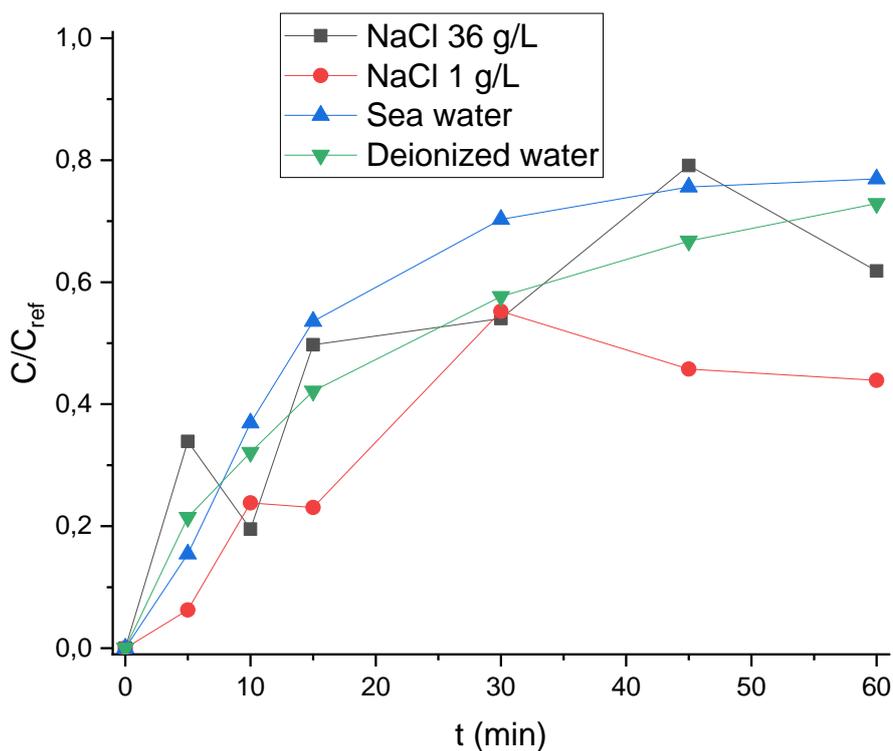


Figura 27 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico en distintas disoluciones con concentraciones salinas variables

En cuanto a la formación del producto se observan cantidades similares en todos los casos, siendo menor la formación de ácido 4-aminobenzoico para la disolución de 1 g/L de NaCl que era la que degradaba más rápidamente el contaminante. La cantidad de hierro disuelto era similar en las tres disoluciones sintéticas manteniendo valores cercanos a 20 mg/L en los tres casos. En el caso del agua de mar se observaba una ligera menor cantidad de hierro disuelto que estaba alrededor de 16 mg/L.

A su vez, se llevan a cabo unos experimentos con agua de mar a la que se le añade sulfito en un caso y en otro nitrógeno con el objetivo de eliminar el oxígeno disuelto y observar la influencia que puede tener en este tipo de aguas.

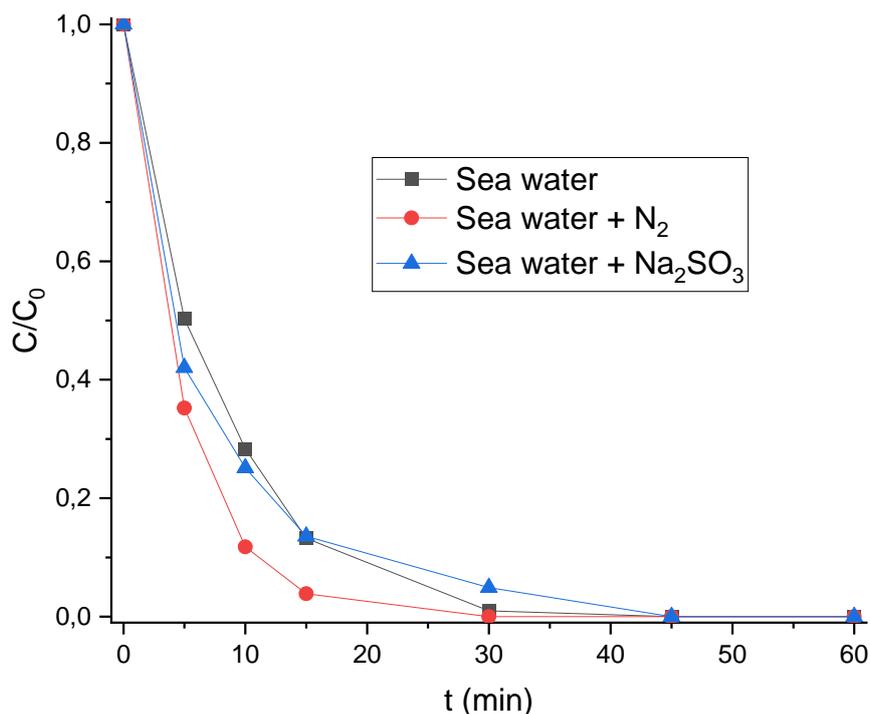


Figura 28 Comparativa degradación de ácido 4-nitrobenzoico en agua de mar eliminando el oxígeno de distintas maneras

En la figura anterior se puede observar la degradación del contaminante en distintas condiciones, cuando se elimina el oxígeno mediante reacción química con sulfito se observa como la eliminación del contaminante es algo más lenta que en los otros dos casos. En cambio, si se elimina el oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno se consigue acelerar ligeramente la degradación del contaminante, por lo que se puede afirmar que en condiciones anóxicas propiciadas por desplazamiento con nitrógeno la degradación es más rápida.

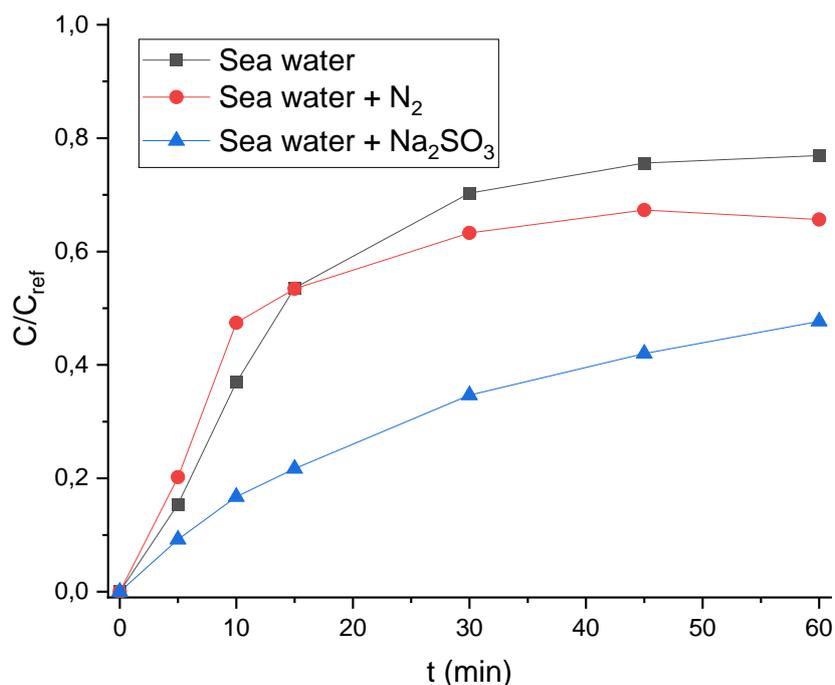


Figura 29 Comparativa formación de ácido 4-aminobenzoico en distintas condiciones para agua de mar

Respecto a la formación del producto, el agua de mar a la que no se le ha eliminado el oxígeno forma ligeramente más que la que ha sido sometida a burbujeo de nitrógeno, ambas forman más que el agua de mar con adición de sulfito que era a su vez la que más tardaba en eliminar el contaminante. En cuanto al hierro disuelto se observan valores similares en los tres casos.

En general, se observa que en ausencia de oxígeno el experimento se acelera ligeramente, tanto eliminándolo por desplazamiento mediante burbujeo de nitrógeno como por reacción química con sulfito sódico. Además, el propio sistema elimina el oxígeno en disolución por sí solo. La posición de la lana de hierro dentro del reactor ZVI es clave, ya que al colocarse en posiciones extendidas se consigue una mayor reactividad. El pretratamiento ácido de la lana elimina posibles capas de óxido que pueda tener la lana de hierro al inicio del experimento y se observa que acelera la degradación del contaminante. Un aumento de la cantidad de lana de hierro en el reactor ZVI puede acelerar ligeramente la degradación del contaminante, pero no existe una gran diferencia si se compara con menos cantidad. La salinidad no empeora el rendimiento del experimento, incluso lo mejora en valores de 1 g/L de NaCl.

## 4.2 Experimentos con distintas sales

Se llevan a cabo una serie de experimentos recirculando en el reactor ZVI utilizando disoluciones con diferentes aniones en concentraciones 0,01 M para observar el impacto que tienen en la degradación de ácido 4-nitrobenzoico (5 mg/L). En todos los casos se utiliza 1 g de lana de hierro pretratada con HCl 0,1 M en posición extendida y se observa la influencia de la eliminación del oxígeno mediante distintas vías en la eliminación del contaminante.

### 4.2.1 Comparativa sales sin adiciones ni pretratamiento de la lana de hierro

Se comparan experimentos en los que no se realiza ningún tipo de optimización utilizando 0,01 M del anión de cada sal para observar su impacto en el sistema. Se trabaja con el pH natural de cada disolución, en la siguiente tabla se pueden observar los valores de pH inicial y final para cada sal utilizada.

Tabla 1 pH disoluciones de distintas sales sin adiciones

pH	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
pH <sub>i</sub>	4,6	4,8	4,7	8,7	4,8	4,8	5
pH <sub>f</sub>	6,7	6,9	6,5	9,1	6,8	6,9	7,5

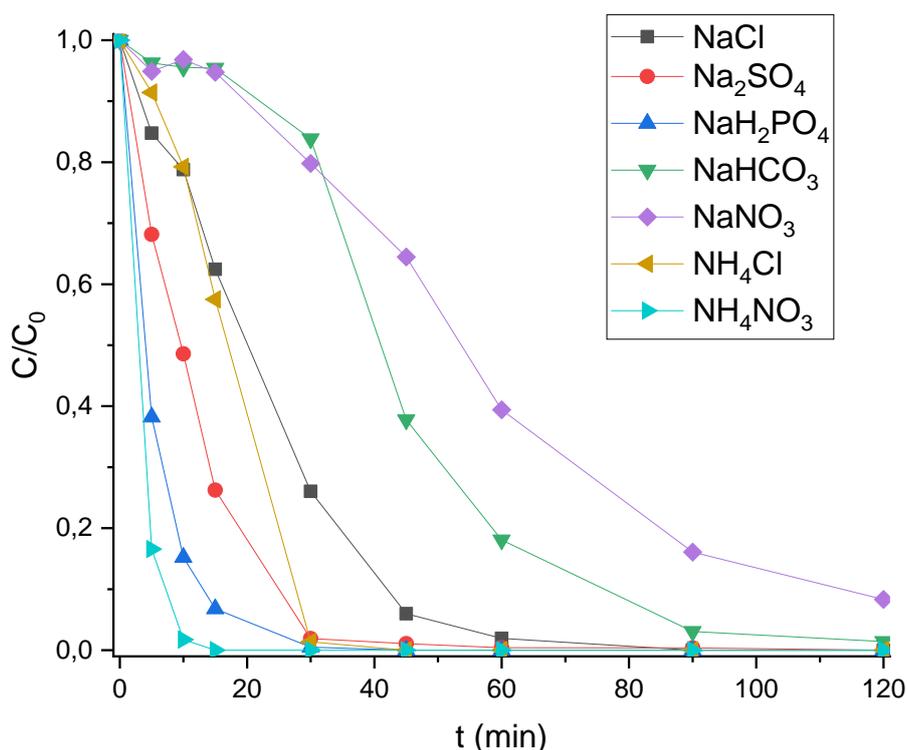


Figura 30 Degradación de 5 mg/L de ácido 4-nitrobenzoico en distintas disoluciones salinas

Se observa que existen grandes diferencias en cuanto a la degradación del ácido 4-nitrobenzoico, estas diferencias son en parte causadas por los diferentes pH que provoca cada sal. Generalmente, a pH más ácidos el hierro cero valente es más reactivo ya que su corrosión se acelera a la vez que se disuelven las capas pasivantes que se pueden formar sobre su superficie. Mientras que en pH básicos existe mayor precipitación de sales de hierro e hidróxidos que inhiben la transferencia de masa [62]. En contaminantes orgánicos, a medida que se aumenta el pH a partir de 5,5 la reactividad del ZVI orgánicos disminuye, de esta manera podríamos justificar la lenta degradación del contaminante en el caso del NaHCO<sub>3</sub>, donde se inicia desde un pH bastante elevado [61]. Otra justificación sería que la presencia de aniones carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> puede formar precipitados que, entre otros efectos, inhiban el acceso del contaminante a la superficie del hierro cero valente formando capas pasivantes [63].

Los distintos aniones presentes en la disolución pueden tener un papel fundamental en la reactividad del ZVI. Con el NaNO<sub>3</sub> se puede observar la peor reactividad, no llega a degradar por completo el contaminante en 120 min de experimento. Según la literatura, el anión nitrato suele formar una capa de pasivación sobre la superficie del hierro cero valente reduciendo su reactividad. Concretamente, compite con los contaminantes por sitios reactivos del hierro y pasiva la superficie de este formando óxidos-hidróxidos de Fe (III) [64] [65].

Los cloruros tienen la capacidad de promover la corrosión y de eliminar la capa pasivada sobre el ZVI mejorando su reactividad [66]. Además, se puede observar como el NH<sub>4</sub>Cl acelera ligeramente la degradación respecto al NaCl, esto es debido a que el catión NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cuando se hidroliza puede producir H<sup>+</sup> que eliminan la capa pasivada de la lana de hierro y aumentan su reactividad, también puede formar complejos con Fe<sup>+2</sup> protegiéndolo de otras posibles oxidaciones [67].

Los aniones fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$  suelen formar complejos con los óxidos de hierro que pueden perjudicar el proceso de degradación ya que ocupan espacio disminuyendo la reactividad del ZVI [68]. En nuestro caso aunque no se añadan aniones fosfato directamente como se trabaja en un pH alrededor de 5 es posible que se formen a partir de la disociación del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Como se puede observar en la figura, el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  degrada ligeramente más rápido el contaminante que el  $\text{NaCl}$  o el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Esto puede deberse a que el anión sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  mejora también la reactividad del ZVI, aunque no se puede esperar que actúe con mayor fuerza que el cloruro, puede adsorberse sobre las capas de óxido en formando complejos monodentados y bidentados desplazando grupos hidroxilo [69]. Al ser un anión divalente tiende a tener una mayor afinidad por las superficies oxidadas de hierro por lo que puede ser más eficiente despasivando ZVI comparado con otros aniones monovalentes por lo que sería una posible explicación a los resultados observados en la gráfica [66].

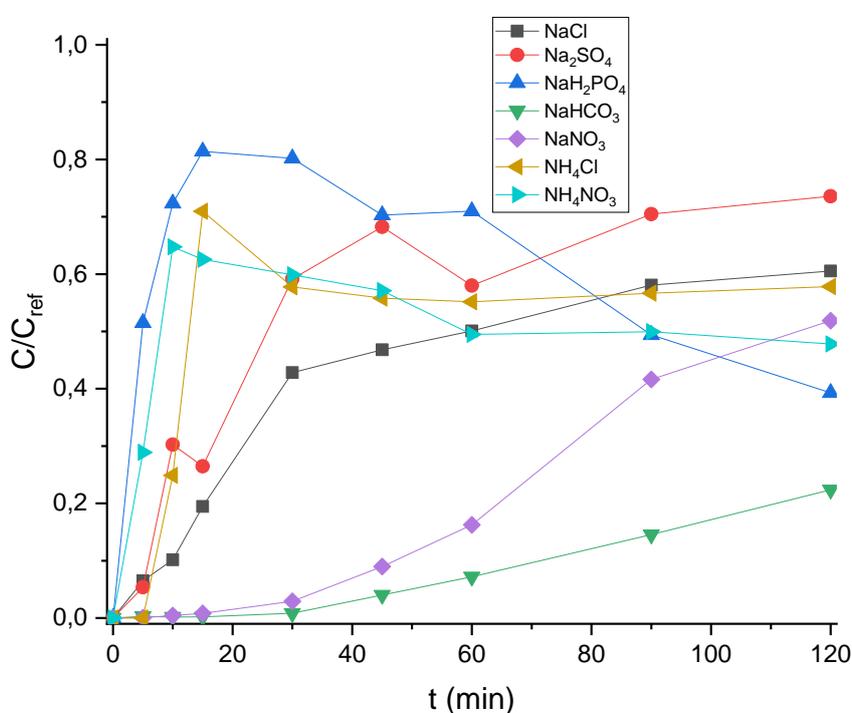


Figura 31 Formación de ácido 4-aminobenzoico para experimentos con distintas sales sin adiciones

La formación de ácido p-aminobenzoico es bastante rápida para el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  que es una de las sales que más rápidamente degrada el ácido p-nitrobenzoico, las sales que tienen una degradación más lenta se observa que forman menos ácido p-aminobenzoico siendo el  $\text{NaHCO}_3$  el que menor formación de ácido p-aminobenzoico tiene ya que debido principalmente al pH de su disolución es posible que esté formando otros productos no detectados en el UHPLC.

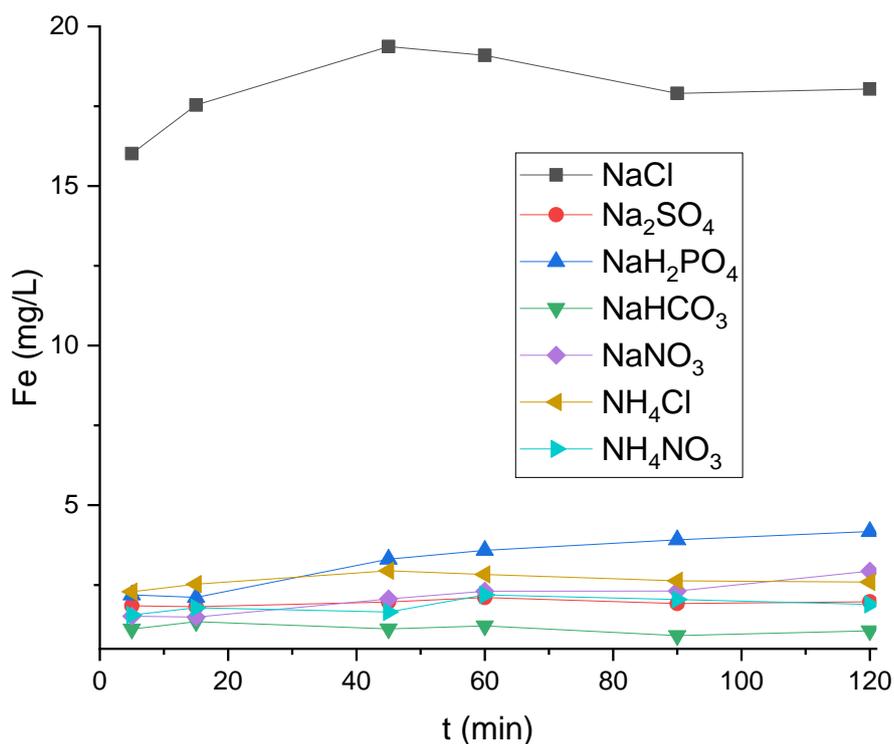


Figura 32 Comparativa hierro disuelto experimentos sin adiciones con distintas disoluciones salinas

En cuanto al hierro en disolución se observa una diferencia muy grande entre el NaCl y el resto de sales, teniendo casi diez veces más hierro disuelto esto no tiene mucho sentido si se relaciona con los resultados vistos anteriormente ya que, al menos el NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl y el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, deberían de tener valores similares o superiores al NaCl, al menos deberían de ser comparables ya que la presencia de Fe<sup>+2</sup> procedente del Fe<sup>0</sup> es un indicativo de la reactividad de la lana de hierro hacia el contaminante por lo que cuando existe una mayor degradación del contaminante se debería de ver una mayor cantidad de hierro en disolución.

#### 4.2.2 Comparativa sales con pretratamiento ácido de la lana ZVI

En estos experimentos la lana de hierro es pretratada con HCl 0,1 M de la misma manera que se explica en experimentos anteriores, esta vez con diferentes disoluciones salinas para observar posibles diferencias entre ellas.

Tabla 2 pH disoluciones de distintas sales con pretratamiento ácido en la lana ZVI

pH	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
pH <sub>i</sub>	4,7	7,3	4,9	8,4	6,7	6,3	4,7
pH <sub>f</sub>	5,7	6,4	6,2	8,8	5,9	5,9	6,3

En cuanto al pH se observan grandes diferencias, sobre todo en el pH final donde en este caso todos los valores son inferiores a los de experimentos sin pretratamiento de la lana de hierro. Esto podría indicarnos que, aunque la lana se seque tras el tratamiento

ácido, parte del HCl se queda adherido a esta y afecta al pH de la disolución llevándola a condiciones algo más ácidas.

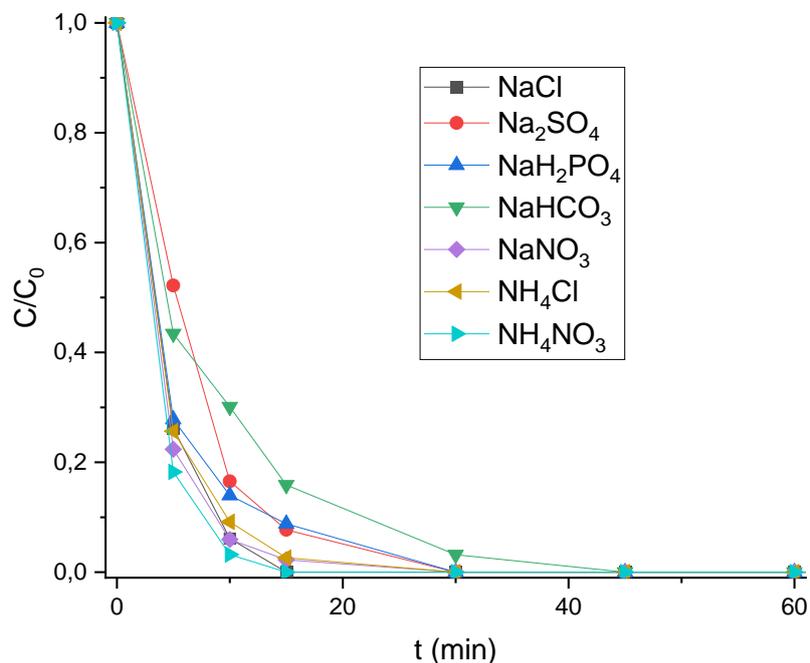


Figura 33 Comparativa degradación de ácido 4-nitrobenzoico en distintas sales con pretratamiento ácido en la lana de hierro

Comparando estos experimentos con los anteriores, en general se observa la mejora en la reactividad de la lana de hierro que se explicaba anteriormente. En algunos casos como el NaNO<sub>3</sub> que en el experimento anterior se observaba como se degradaba más lentamente el contaminante que con otras sales y no llegaba a degradarlo por completo en 120 minutos de experimento, en estas condiciones mejora su reactividad y se elimina en 30 minutos. La única disolución salina que no ha experimentado mejora es la que contiene NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> así que esta optimización no es viable para esta disolución.

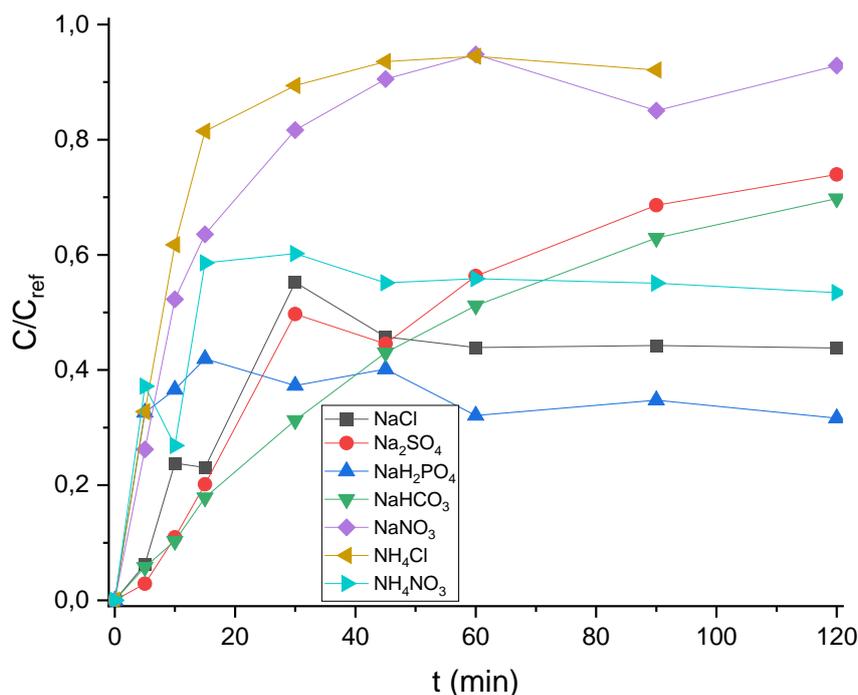


Figura 34 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico utilizando distintas disoluciones salinas con pretratamiento ácido de la lana de hierro

En cuanto a la formación de ácido 4-aminobenzoico se observa una mayor formación en este experimento en las disoluciones salinas de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  que eran las que menor cantidad de ácido 4-aminobenzoico formaban en el experimento anterior, al mejorar la reactividad en este experimento ha aumentado la conversión de ácido 4-nitrobenzoico a ácido 4-aminobenzoico. Otra gran diferencia respecto al experimento anterior se puede observar en la disolución con  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  en la que se forma bastante menos producto. El resto de disoluciones presentan formaciones de ácido 4-aminobenzoico similares a los ensayos anteriores.

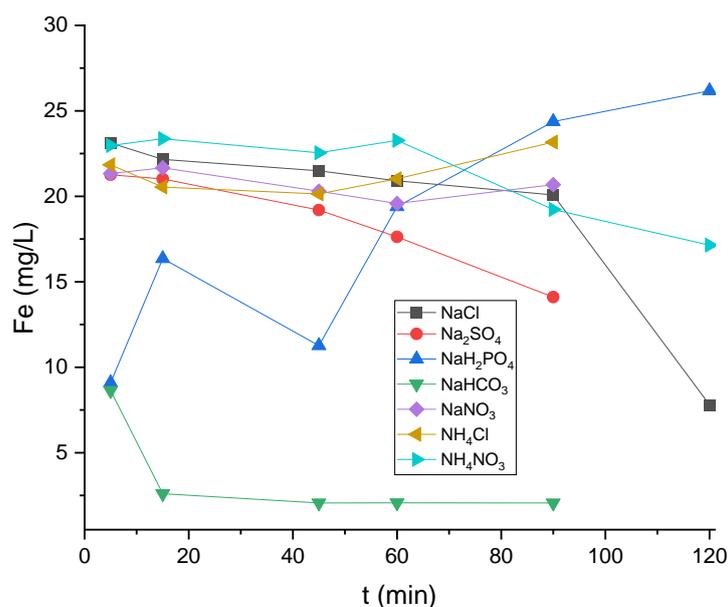


Figura 35 Comparación concentración de hierro disuelto utilizando distintas disoluciones salinas con pretratamiento ácido de la lana de hierro

En este caso se observa generalmente como la cantidad de hierro en disolución ha aumentado considerablemente respecto al experimento anterior. El pretratamiento ácido ha eliminado parte del hierro que formaba la capa de corrosión y es posible que haya acabado formando parte de la disolución, además al tener más hierro accesible por no tener la capa pasivada es posible que se haya lixiviado más hierro a lo largo del experimento. La única disolución que no ha experimentado una gran mejora de hierro disuelto (excepto en los primeros minutos de experimento) es el  $\text{NaHCO}_3$  que posiblemente en los primeros minutos haya arrastrado parte del hierro de la capa pasivada, pero durante el resto del tiempo de reacción es posible que se forme de nuevo por el efecto de los aniones carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  explicado anteriormente.

#### 4.2.3 Comparativa sales con pretratamiento ácido de la lana ZVI y burbujeo de nitrógeno

Como en experimentos anteriores se ha observado que el pretratamiento ácido mejora la reactividad de la lana de hierro para casi todas las disoluciones salinas, se aplica para los siguientes experimentos. En este bloque de experimentos se busca eliminar el oxígeno en disolución en las distintas disoluciones salinas mediante desplazamiento por burbujeo de nitrógeno para ver si también mejora la eficacia de la lana ZVI tal y como se ha visto en los experimentos de optimización del sistema.

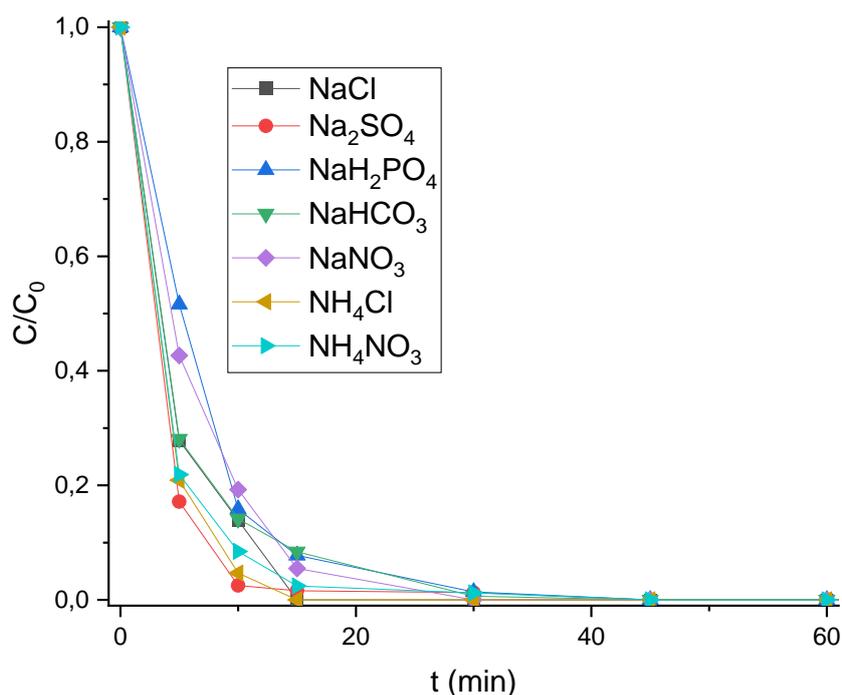


Figura 36 Comparativa degradación de ácido 4-nitrobenzoico para distintas sales pretratando la lana ZVI y con burbujeo de nitrógeno

Bajo estas condiciones se observa que las distintas disoluciones salinas eliminan el contaminante muy rápidamente en los primeros minutos de los experimentos por la despasivación de la superficie de la lana de hierro provocada mediante el pretratamiento ácido. Además, se observan mayores velocidades de degradación del contaminante para  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaHCO}_3$  en estas condiciones anóxicas. En el caso del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  parece que en estas condiciones empeora la eliminación del contaminante y en el resto de sales se comportan igual que con presencia de oxígeno.

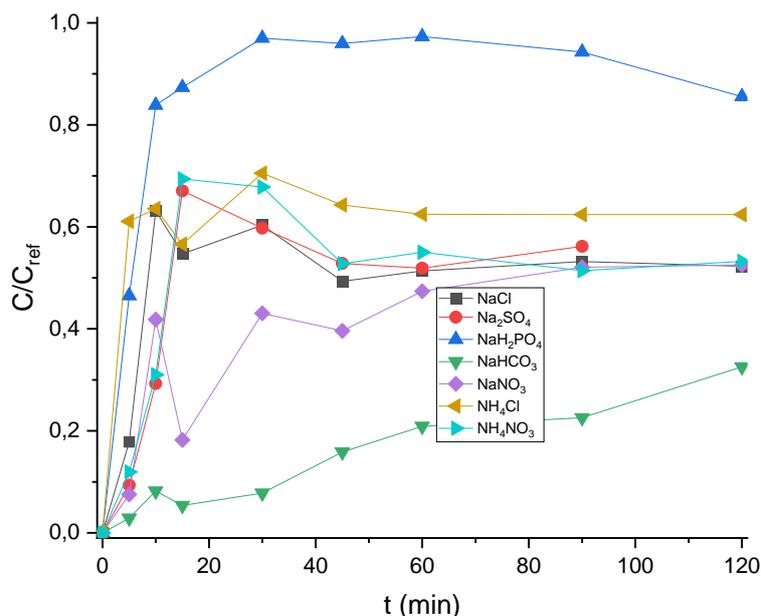


Figura 37 Comparación formación de ácido 4-aminobenzoico pretratando la lana ZVI con ácido y burbujeando nitrógeno en distintas disoluciones salinas

Se observa una gran formación de ácido 4-aminobenzoico en el caso del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , estando por valores cercanos al 90 %, a pesar de que no se haya acelerado la degradación del contaminante inicial. En este caso a diferencia de los experimentos anteriores, se observa como la formación del producto es menor en las disoluciones salinas de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ . Para el resto de sales, la ausencia de oxígeno parece tener el mismo efecto en cuanto a la formación de ácido 4-aminobenzoico que el experimento anterior.

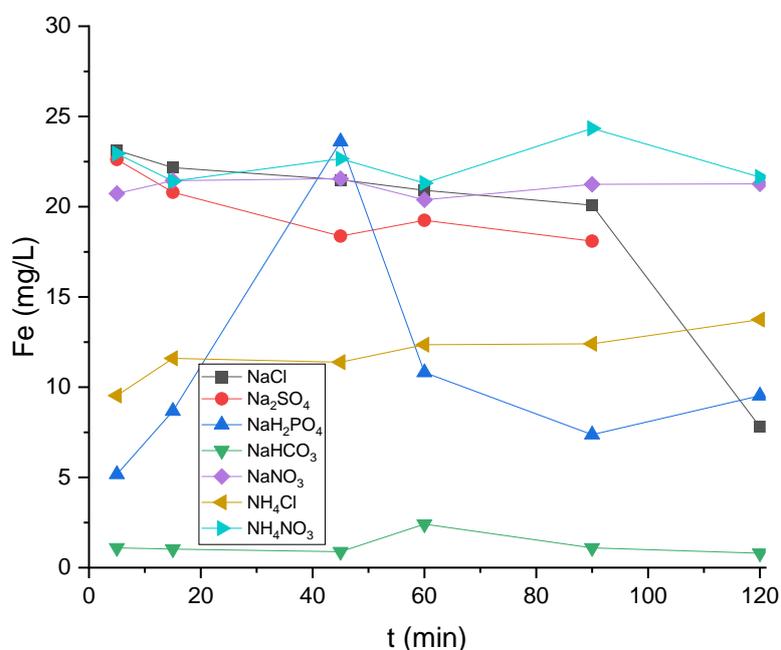


Figura 38 Comparativa hierro en disolución para distintas disoluciones salinas pretratando con ácido la lana de hierro y con burbujeo de nitrógeno

En este caso con el  $\text{NaHCO}_3$  se observa un comportamiento similar al experimento anterior con muy poco hierro disuelto en comparación con el resto de sales, con el  $\text{NH}_4\text{Cl}$

se observa una disminución del hierro en disolución a la mitad comparándolo con el experimento anterior. El resto de sales se comportan de manera similar.

#### 4.2.4 Comparativa sales con pretratamiento ácido de la lana ZVI y adición de sulfito sódico

En este bloque de experimentos se sigue trabajando con la lana pretratada con ácido y se elimina el oxígeno disuelto mediante adición de sulfito sódico que se oxida en forma de sulfato en presencia de oxígeno removiéndolo por vía química como se ha observado en experimentos anteriores.

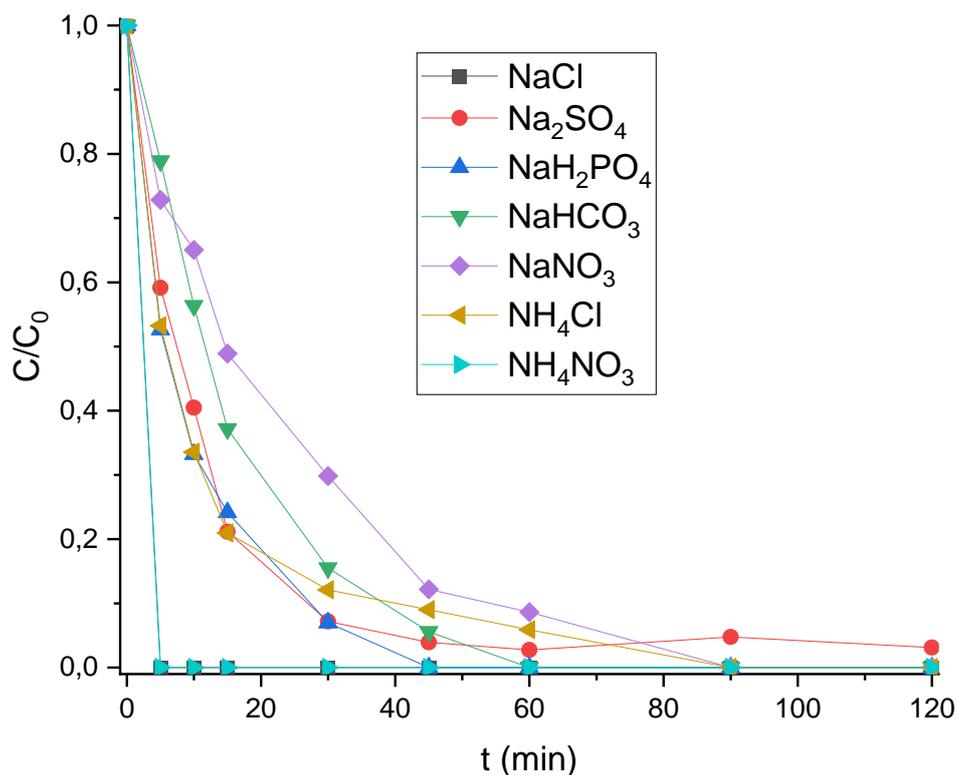


Figura 39 Comparativa degradación de ácido 4-nitrobenzoico pretratando la lana ZVI con ácido y eliminado el oxígeno con sulfito sódico

En la gráfica anterior se observa claramente como estas condiciones anóxicas provocadas por el sulfito sódico mejoran la reactividad de la lana de hierro sustancialmente para las disoluciones que presentan NaCl y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> como sal. Para el resto de disoluciones salinas la adición de sulfito sódico perjudica la reactividad de la lana de hierro.

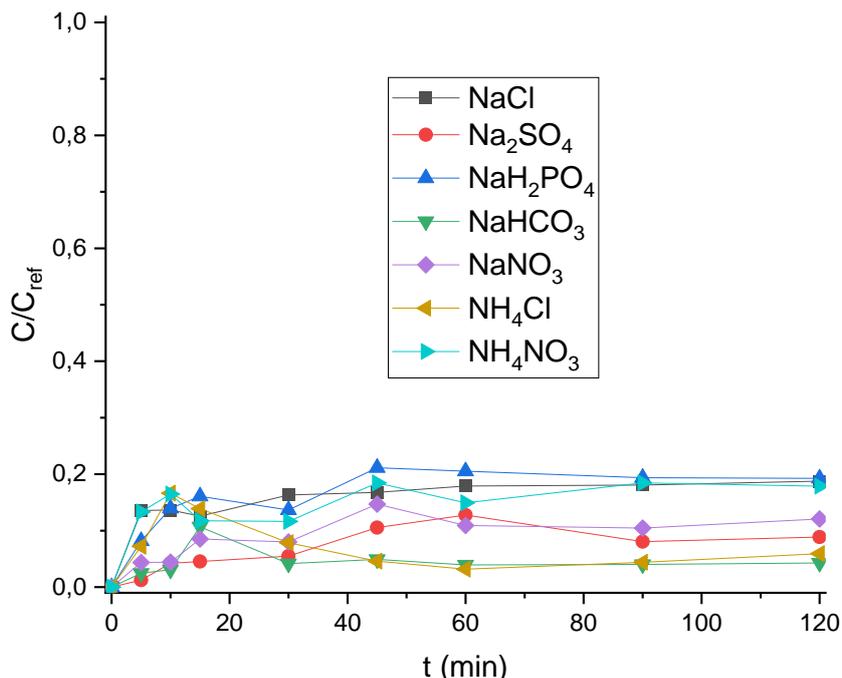


Figura 40 Formación de ácido 4-aminobenzoico pretratando la lana ZVI con ácido y eliminando el oxígeno con sulfito sódico

La formación de ácido 4-aminobenzoico es menor en este experimento que en los anteriores, en todas las sales no supera un 20 % incluso para las disoluciones salinas que eliminaban el contaminante rápidamente. Es posible que el exceso de sulfito sódico esté reaccionando con algún producto intermedio e interfiriendo en la formación de ácido 4-aminobenzoico.

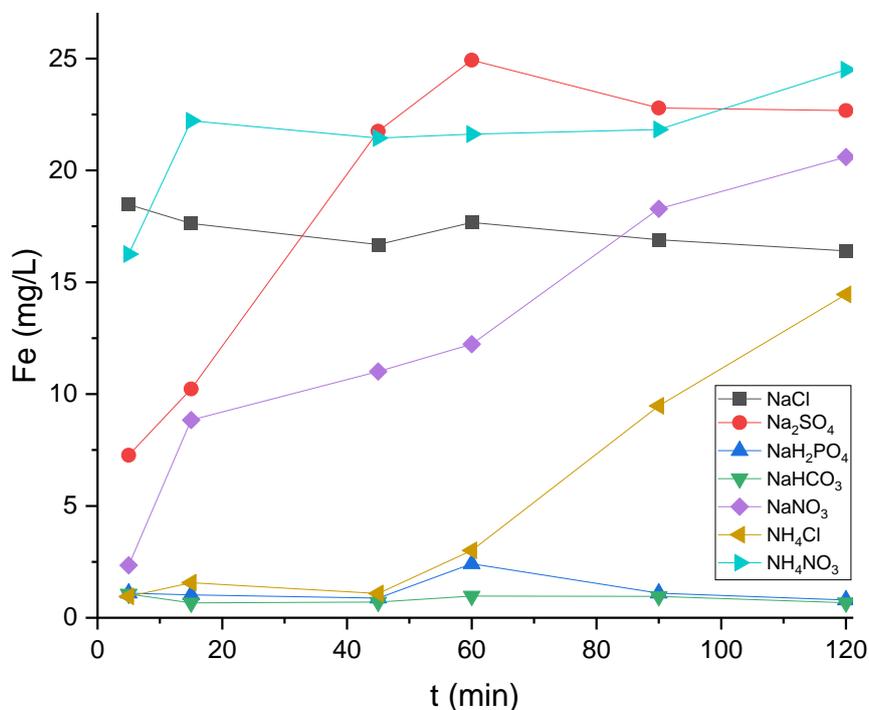


Figura 41 Comparación hierro en disolución pretratando la lana ZVI con ácido y eliminando el oxígeno mediante sulfito sódico

En cuanto al hierro en disolución se observa como, tanto el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  como el  $\text{NaHCO}_3$  presentan muy poco, el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  inicialmente se sitúa en este rango, pero cuando elimina el contaminante por completo dispara la cantidad de hierro disuelto, el resto de disoluciones salinas presentan concentraciones de hierro en disolución similares a lo observado en otros experimentos.

Generalmente, en cuanto a la degradación del contaminante se ha observado que, al optimizar el sistema con las distintas disoluciones salinas, las grandes diferencias que pudiera haber entre ellas en el sistema sin optimizar se han minimizado, obteniendo tiempos de eliminación del contaminante similares en los que se elimina el ácido 4-nitrobenzoico entre 15 y 30 minutos para todos los casos. Con el pretratamiento ácido sin ningún tipo de adición ya se consiguen mejorar los tiempos de degradación del contaminante para todos los casos, ya que se elimina la capa pasivante de la lana de hierro y queda más expuesta, siendo para el  $\text{NaNO}_3$  la mejor opción obteniendo sus mejores tiempos de eliminación del contaminante. Para algunas sales, la combinación de pretratamiento ácido con las condiciones anóxicas conseguidas ya sea por desplazamiento como es el caso de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaHCO}_3$  o por reacción química ( $\text{NaCl}$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) les benefician para degradar el ácido 4-nitrobenzoico más rápidamente. Finalmente, para el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ninguno de los experimentos llevados a cabo ha conseguido mejorar su reacción, la adición de sulfito sódico la ha empeorado y el resto de experimentos han igualado el experimento inicial sin adiciones ni pretratamiento de la lana de hierro.

El pretratamiento con ácido ha servido para mejorar ligeramente la formación de ácido 4-aminobenzoico y ha aumentado la cantidad de hierro disuelto en casi todos los casos.

El método para alcanzar las condiciones anóxicas ha mostrado diferencias significativas sobre todo en la formación de ácido 4-aminobenzoico donde en el experimento donde se burbujea nitrógeno se observan valores mucho más altos que en el experimento de adición de sulfito sódico para todas las sales. El experimento de adición de sulfito sódico ha mostrado menor hierro en disolución para algunas sales que el experimento de desplazamiento con nitrógeno.

### 4.3 Experimentos en continuo

Se llevan a cabo una serie de experimentos en continuo, es decir la disolución con el contaminante pasa una vez por el reactor ZVI y sale a un vaso de residuos, extrayendo muestras cada cierto tiempo tal y como se explica en el apartado de experimental.

En estos experimentos se trabaja con una concentración de contaminante mucho menor, 0,5 mg/L de ácido 4-nitrobenzoico, además se trabaja siempre pretratando la lana con ácido y con 4 gramos de esta. Se hacen experimentos tanto con agua desionizada con 1 g/L de  $\text{NaCl}$  como con agua de mar real.

#### 4.3.1 Comparativa experimentos en continuo con agua de mar y agua con 1 g/L de $\text{NaCl}$ con 4 L de volumen total

En este bloque de experimentos se trabaja tanto con agua de mar como con agua desionizada con 1 g/L de  $\text{NaCl}$ , además se burbujea nitrógeno en ambos casos para ver la influencia del oxígeno disuelto en este tipo de ensayos. El volumen total de las disoluciones es de 4 L.

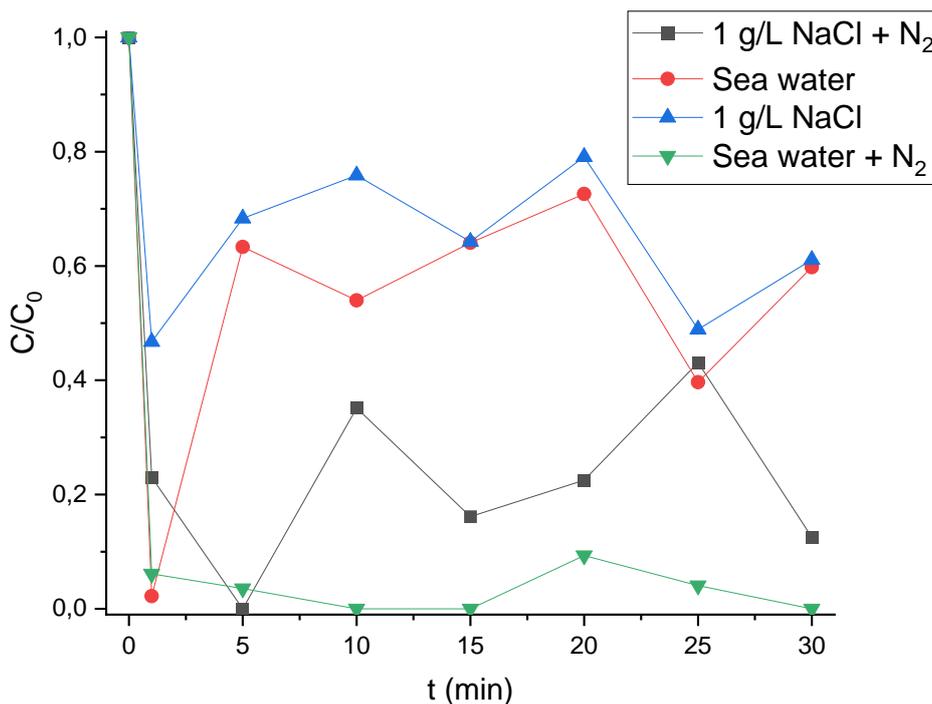


Figura 42 Comparativa degradación del ácido 4-nitrobenzoico en experimentos en continuo con 4 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl

En este gráfico anterior se observa como en este tipo de experimentos la cantidad de oxígeno disuelto es un factor importante, los dos experimentos a los que se les ha eliminado el oxígeno tienen resultados mucho mejores que los otros dos que no han sufrido eliminación de oxígeno. El agua de mar funciona mejor que el agua desionizada con 1 g/L de NaCl en los experimentos en continuo. Esto es contrario a lo que habíamos observado anteriormente en experimentos de recirculación. Además, en todos los casos, en los primeros minutos de los experimentos se consigue eliminar casi por completo el contaminante, esto es debido a que la superficie de la lana de hierro tiene una mayor disponibilidad tras el tratamiento ácido.

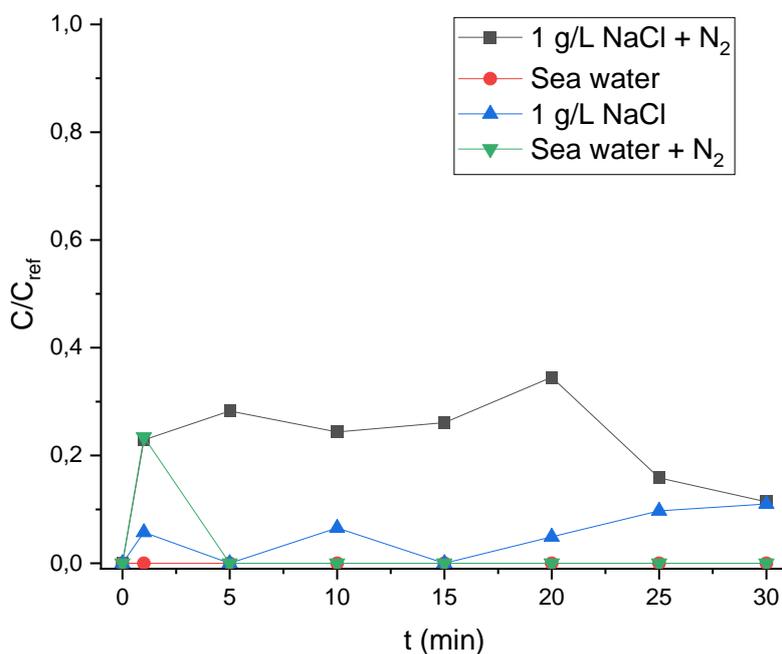


Figura 43 Comparativa formación del ácido 4-aminobenzoico en experimentos en continuo con 4 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl en

Por lo general, la formación de ácido 4-aminobenzoico es bastante menor en este tipo de experimentos que en los experimentos de recirculación, comparándolos en los experimentos en discontinuo se formaba entre un 60-80 % de ácido 4-amniobenzoico mientras que en estos en ningún caso se llega al 40 % de formación. Además, la formación del producto es mayor en agua desionizada con 1 g/L de NaCl que con agua de mar en este tipo de experimentos mientras que en discontinuo tenían formaciones similares.

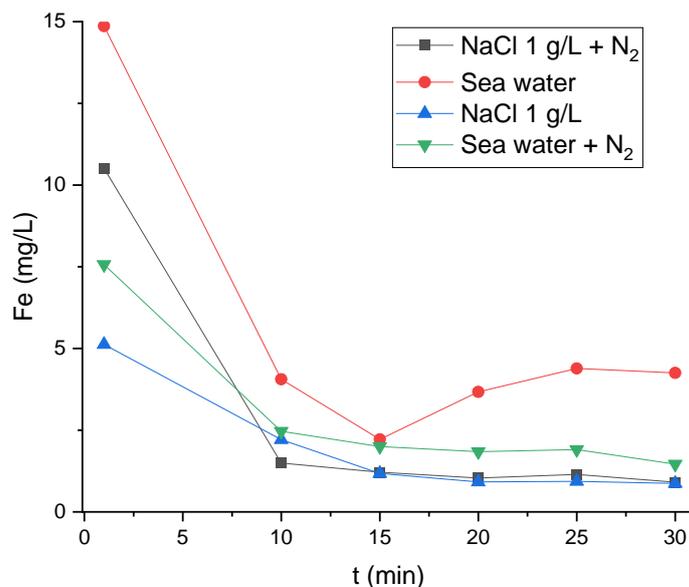


Figura 44 Comparativa hierro disuelto en experimentos en continuo con 4 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl

Respecto al hierro disuelto se observa una tendencia que se repite en todos los casos, la cantidad de hierro en disolución en el primer minuto es mucho mayor que en el resto, la explicación a este hecho recae en que pueden quedar restos de ácido clorhídrico en la lana de hierro que disuelvan parte de este hierro y esto se observa en el primer minuto de reacción en todos los casos, después con el paso del tiempo se eliminan estos restos de ácido y la cantidad de hierro disuelto se estabiliza a lo largo del experimento. Se observan cantidades bastante bajas a partir de los 10 minutos comparándolas con experimentos de recirculación y con agua de mar se disuelve ligeramente más hierro que con agua desionizada con 1 g/L de NaCl.

#### 4.3.2 Comparativa experimentos en continuo con agua de mar y agua con 1 g/L de NaCl con 12 L de volumen total

Como se ha visto anteriormente, conviene eliminar el oxígeno disuelto al sistema para que funciones mejor, en estos experimentos se burbujea nitrógeno para conseguirlo. Se trabaja con un volumen mucho mayor, triplicando el anterior con el objetivo de observar si el reactor ZVI pierde eficacia en algún punto o si mantiene su reactividad a lo largo del experimento. Se utiliza tanto una disolución con agua de mar real como una disolución con 1 g/L de NaCl en agua desionizada.

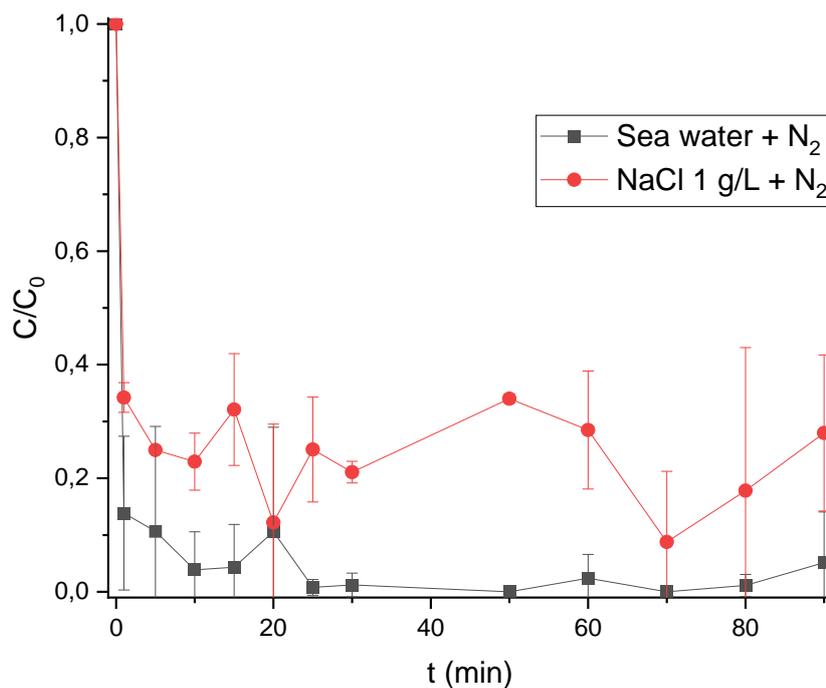


Figura 45 Comparativa degradación del ácido 4-nitrobenzoico en experimentos en continuo con 12 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl

En estos experimentos se sigue observando como en agua de mar el experimento en continuo mantiene durante los 90 minutos de experimento una gran degradación del contaminante, casi por completo. Por otro lado, el experimento con agua desionizada y 1 g/L de NaCl muestra peores resultados. Como se puede observar en las barras de error existe una gran variabilidad de resultados debido a que se trata de un sistema heterogéneo funcionando en flujo continuo.

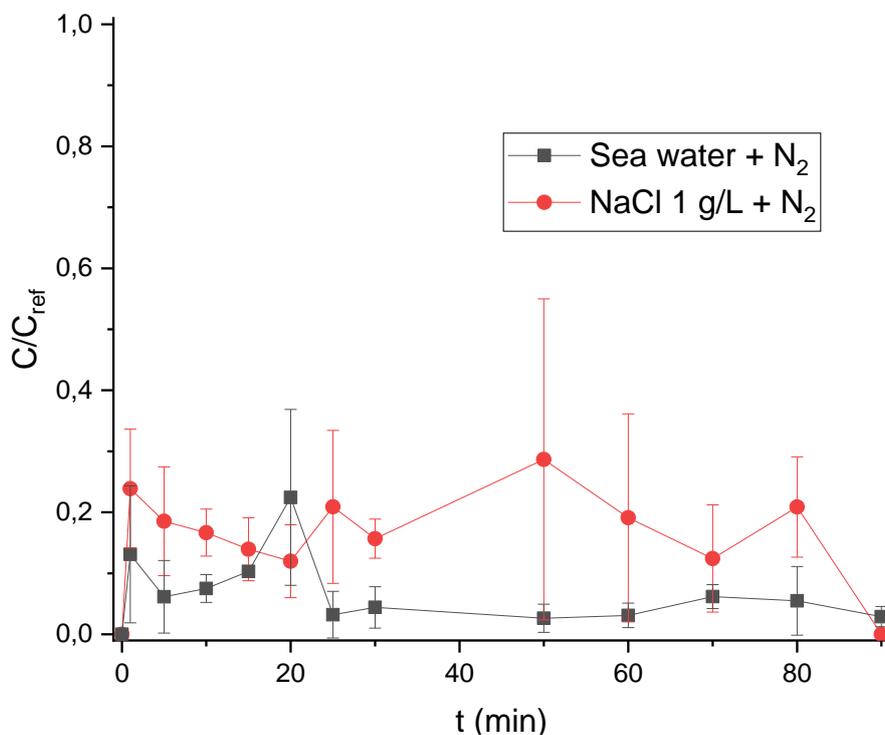


Figura 46 Comparativa formación del ácido 4-aminobenzoico en experimentos en continuo con 12 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl

La formación de ácido 4-aminobenzoico es superior en el agua desionizada con 1 g/L de NaCl tal y como se había observado anteriormente. Se sigue observando una gran variabilidad de resultados y la formación de producto en agua de mar sigue siendo muy baja.

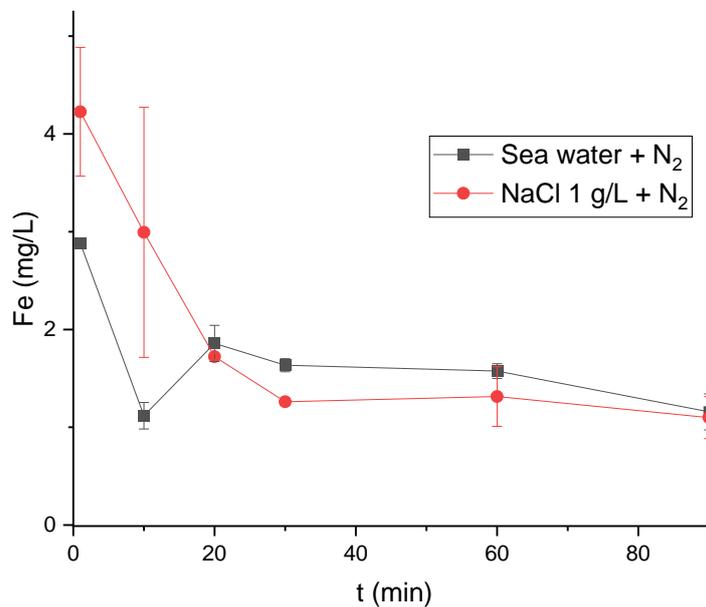


Figura 47 Comparativa hierro disuelto en experimentos en continuo con 12 L de disolución tanto en agua de mar como en agua con 1 g/L de NaCl

El hierro disuelto sigue mostrando la tendencia explicada anteriormente, sus valores son similares a los anteriores por lo que no se extraen grandes diferencias en cuanto a tiempo de exposición de la lana ZVI y el hierro en disolución.

## 5. Conclusiones y líneas futuras

En este trabajo se ha estudiado la utilización de lana de hierro cero valente para producir la degradación del ácido 4-nitrobenzoico y la formación a su vez del ácido 4-aminobenzoico como producto. Se han obtenido una gran cantidad de resultados en distintos sistemas y en distintas condiciones que podrían aportar información interesante sobre el mecanismo de reacción y la reactividad de la lana de hierro cero valente.

Se ha observado que la eliminación completa del contaminante se puede lograr tanto en el sistema de recirculación como en el sistema en continuo. Además, se ha estudiado la influencia de distintas condiciones que pueden mejorar significativamente el proceso.

La presencia de oxígeno en disolución tiene un papel negativo tanto en el proceso discontinuo como en el proceso continuo, su presencia deteriora la reactividad del ZVI creando una capa superficial de óxido que limita el espacio disponible para que entre en contacto con la disolución. Eliminandolo tanto por vía química con sulfito sódico o  $\text{Fe}^{+2}$  como por burbujeo de nitrógeno se ha observado que mejora significativamente la velocidad de degradación del contaminante para la mayoría de las distintas disoluciones salinas y para la disolución salina principal ( $\text{NaCl}$  1 g/L en agua desionizada). La adición de sulfito sódico es la que más rápidamente elimina el oxígeno en disolución, pero su presencia disminuye la formación de ácido 4-aminobenzoico posiblemente porque reaccione con algún intermediario. El uso de nitrógeno no altera la formación del producto y puede ser la mejor opción para eliminar el oxígeno disuelto debido a que no interfiere en la reacción, funciona bien en todo tipo de aguas y su aplicación es relativamente sencilla. Además, se ha observado que el propio sistema elimina el oxígeno disuelto por si solo con el tiempo.

La posición de la lana de hierro dentro del reactor ZVI es un factor importante a la hora de evaluar la reactividad de esta. Cuando la lana de hierro está en posición compactada el área superficial disponible para el intercambio de masa con la disolución es mucho menor que en posición extendida, por lo que la reactividad es bastante mayor cuando se coloca en posiciones extendidas y esto se refleja en la rápida degradación del contaminante y formación del producto comparándola con el experimento en posición compactada.

El pretratamiento ácido ha mostrado resultados favorables en cuanto a la mejora de la reactividad de la lana de hierro. La degradación del contaminante se ha visto acelerada para la mayoría de experimentos con las distintas sales excepto para la disolución con  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . El pretratamiento con ácido elimina la capa de óxido que tiene inicialmente la lana de hierro al estar expuesta al aire, esto se comprueba con las medidas de hierro en disolución que son mayores que cuando no se le aplica este pretratamiento a la lana de hierro.

El uso de una mayor cantidad de lana de hierro (cuatro veces más) permite una degradación ligeramente más rápida del contaminante; sin embargo, esta diferencia de velocidad de degradación no es tan grande como se podría esperar. Por lo tanto, pensando en aspectos económicos, quizás es más interesante trabajar con menor cantidad de lana de hierro, consiguiendo resultados ligeramente peores, pero similares.

Se han observado resultados opuestos respecto a la influencia de la salinidad según en que sistema se trabaje. En los experimentos con el sistema de recirculación se ha observado que al trabajar con agua desionizada con 1 g/L de NaCl se consiguen mejores resultados que trabajando con mayor cantidad de sal o en ausencia de esta. Por lo que entre 1 g/L y 36 g/L de NaCl puede existir una cantidad óptima para llevar a cabo este tipo de experimentos. Por otro lado, en los experimentos con la disolución circulando en continuo, se ha observado que se consiguen mejores resultados con agua de mar real que con disoluciones de agua desionizada con 1 g/L de NaCl.

En los experimentos de recirculación con disoluciones con distintos aniones sin ningún tipo de optimización, se observa el siguiente orden decreciente de velocidad de degradación del contaminante:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{NaHCO}_3 > \text{NaNO}_3$ . Esta diferencia entre unos aniones y otros se debe al pH y al propio comportamiento de cada anión. En todos los casos menos en el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  se consigue mejorar esta velocidad de degradación del contaminante aplicando las condiciones óptimas estudiadas previamente. La eliminación del oxígeno disuelto mediante burbujeo de nitrógeno a funcionado mejor para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{NaNO}_3$  mientras que la eliminación de oxígeno por vía química con adición de sulfito ha sido más óptimo para  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $\text{NaCl}$ .

Los experimentos en continuo con agua de mar muestran que haciéndole pasar 12 L de disolución el sistema sigue funcionando sin perder eficiencia y eliminando el contaminante prácticamente por completo. En los experimentos con 1 g/L de NaCl con agua desionizada se observa como no se degrada por completo el contaminante durante todo el experimento, mantiene su eficiencia eliminando cerca de un 70 % de este a lo largo del ensayo.

A partir de este trabajo surgen una serie de líneas de investigación futuras que podrían ser útiles para entender mejor el proceso o seguir mejorándolo:

- Estudiar el sistema tanto en discontinuo como en continuo con diferentes concentraciones de NaCl entre 1 g/L y 36 g/L.
- Identificar y investigar los posibles intermedios de reacción que se puedan formar a lo largo del proceso.
- Encontrar el límite de eficiencia de la lana de hierro trabajando en continuo y estudiar la posibilidad de regenerarla mediante tratamiento ácido tanto para agua de mar como para agua desionizada con 1 g/L de NaCl.
- Realizar el experimento con otros contaminantes.
- Añadir complejantes y estudiar su efecto en el sistema.
- Escalar el sistema para estudiar su eficacia en un sistema más aproximado a la realidad.
- Estudiar el acoplamiento de esta etapa a una de irradiación UVC y analizar sus ventajas y desventajas.

## 6. Referencias

- [1] UNEP, "Vital Water Graphics." Accessed: Feb. 29, 2024. [Online]. Available: [https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/20624/Vital\\_water\\_graphics.pdf?sequence=1&amp%3BisAllowed=](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/20624/Vital_water_graphics.pdf?sequence=1&amp%3BisAllowed=).
- [2] C. Leduc, A. Pulido-Bosch, and B. Remini, "Anthropisation des ressources en eaux souterraines en Méditerranée: processus et défis," *Hydrogeol J*, vol. 25, no. 6, pp. 1529–1547, Sep. 2017, doi: 10.1007/s10040-017-1572-6.
- [3] Funcagua, "Agua en el planeta." Accessed: Feb. 29, 2024. [Online]. Available: <https://funcagua.org.gt/agua-en-el-planeta/>
- [4] T. Oki and S. Kanae, "Global Hydrological Cycles and World Water Resources." [Online]. Available: <https://www.science.org>
- [5] ayudaenaccion, "La escasez de agua, un problema mundial," 2017, Accessed: Feb. 29, 2024. [Online]. Available: [https://ayudaenaccion.org/blog/sostenibilidad/escasez-de-agua-problema-mundial/?utm\\_source=google&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=s\\_dsa\\_toda-la-web&gad=1&gclid=Cj0KCQiAr8eqBhD3ARIsAle-buMnexMTIWNgOzfIDB1n7i2QXLWHOENohDJHa70iTyxFo1YBxlxZX40aAo0sEALw\\_wcB](https://ayudaenaccion.org/blog/sostenibilidad/escasez-de-agua-problema-mundial/?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=s_dsa_toda-la-web&gad=1&gclid=Cj0KCQiAr8eqBhD3ARIsAle-buMnexMTIWNgOzfIDB1n7i2QXLWHOENohDJHa70iTyxFo1YBxlxZX40aAo0sEALw_wcB)
- [6] *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente AVANCES Y PROGRESOS CIENTÍFICOS EN NUESTRO CAMBIANTE MEDIO AMBIENTE*. 2010. [Online]. Available: <http://www.unep.org/yearbook/2010>
- [7] "REGULATION (EU) 2020/741 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 25 May 2020 on minimum requirements for water reuse (Text with EEA relevance)."
- [8] S. Bel Hadj Salem, N. Chkir, K. Zouari, A. L. Cognard-Plancq, V. Valles, and V. Marc, "Natural and artificial recharge investigation in the Zéroud Basin, Central Tunisia: Impact of Sidi Saad Dam storage," *Environ Earth Sci*, vol. 66, no. 4, pp. 1099–1110, Jun. 2012, doi: 10.1007/s12665-011-1316-1.
- [9] D. Zarzo, E. Campos, and P. Terrero, "Spanish experience in desalination for agriculture," *Desalination Water Treat*, vol. 51, no. 1–3, pp. 53–66, 2013, doi: 10.1080/19443994.2012.708155.
- [10] D. Prats-Rico, "La reutilización de aguas depuradas regeneradas a escala mundial: análisis y perspectivas.," *Agua y Territorio*, no. 8, pp. 10–21, Dec. 2016, doi: 10.17561/at.v0i8.3292.
- [11] D. Valchev *et al.*, "Valuable elements in sludge from eight municipal wastewater treatment plants in relation to their recovery potential," *Environ Sci Eur*, vol. 36, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1186/s12302-023-00837-x.
- [12] C. M. Pausta, P. Kalbar, and D. Saroj, "Life cycle assessment of nutrient recovery strategies from domestic wastewaters to quantify environmental performance and identification of trade-offs," *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-54060-6.

- [13] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, and P. Hartemann, "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature," *Int J Hyg Environ Health*, vol. 214, no. 6, pp. 442–448, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.ijheh.2011.08.002.
- [14] I. Oller, S. Malato, and J. A. Sánchez-Pérez, "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review," *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 20, pp. 4141–4166, Sep. 15, 2011. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
- [15] D. P. Zagklis and G. Bampos, "Tertiary Wastewater Treatment Technologies: A Review of Technical, Economic, and Life Cycle Aspects," *Processes*, vol. 10, no. 11, MDPI, Nov. 01, 2022. doi: 10.3390/pr10112304.
- [16] J. L. Ortega-Pozo, F. J. Alcalá, J. M. Poyatos, and J. Martín-Pascual, "Wastewater Reuse for Irrigation Agriculture in Morocco: Influence of Regulation on Feasible Implementation," *Land (Basel)*, vol. 11, no. 12, Dec. 2022, doi: 10.3390/land11122312.
- [17] S. Vilhunen and M. Sillanpää, "Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: A mini-review," *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, vol. 9, no. 4, pp. 323–330, Dec. 2010. doi: 10.1007/s11157-010-9216-5.
- [18] V. Kaswan and H. Kaur, "A comparative study of advanced oxidation processes for wastewater treatment," *Water Pract Technol*, vol. 18, no. 5, pp. 1233–1254, May 2023, doi: 10.2166/wpt.2023.061.
- [19] J. Staehelin and J. Holgné, "Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide," 1982. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [20] M. Mehrjouei, S. Müller, and D. Möller, "A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 263, Elsevier, pp. 209–219, Mar. 01, 2015. doi: 10.1016/j.cej.2014.10.112.
- [21] R. Das, "Application Photocatalysis for Treatment of Industrial Waste Water—A Short Review," *OAlib*, vol. 01, no. 05, pp. 1–17, 2014, doi: 10.4236/oalib.1100713.
- [22] J. Araña *et al.*, "TiO<sub>2</sub>-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater," 2002.
- [23] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, Elsevier Ltd, pp. 557–572, 2014. doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [24] A. Xu, E. Brillas, W. Han, L. Wang, and I. Sirés, "On the positive effect of UVC light during the removal of benzothiazoles by photoelectro-Fenton with UVA light," *Appl Catal B*, vol. 259, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118127.
- [25] D. Vogna, R. Marotta, R. Andreozzi, A. Napolitano, and M. D'Ischia, "Kinetic and chemical assessment of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of antiepileptic drug carbamazepine," *Chemosphere*, vol. 54, no. 4, pp. 497–505, 2004, doi: 10.1016/S0045-6535(03)00757-4.

- [26] N. N. Mahamuni and Y. G. Adewuyi, "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation," *Ultrason Sonochem*, vol. 17, no. 6, pp. 990–1003, 2010, doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.005.
- [27] A. V. Ponomarev and B. G. Ershov, "The Green Method in Water Management: Electron Beam Treatment," *Environmental Science and Technology*, vol. 54, no. 9. American Chemical Society, pp. 5331–5344, May 05, 2020. doi: 10.1021/acs.est.0c00545.
- [28] H. Xia *et al.*, "A review of microwave-assisted advanced oxidation processes for wastewater treatment," *Chemosphere*, vol. 287. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2022. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131981.
- [29] L. Santos-Juanes, F. S. García Einschlag, A. M. Amat, and A. Arques, "Combining ZVI reduction with photo-Fenton process for the removal of persistent pollutants," *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, pp. 484–490, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.04.114.
- [30] Q. Xiao, S. Yu, L. Li, T. Wang, X. Liao, and Y. Ye, "An overview of advanced reduction processes for bromate removal from drinking water: Reducing agents, activation methods, applications and mechanisms," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 324. Elsevier B.V., pp. 230–240, Feb. 15, 2017. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.053.
- [31] G. Asgari *et al.*, "Mineralization and biodegradability improvement of textile wastewater using persulfate/dithionite process," *Biomass Convers Biorefin*, 2023, doi: 10.1007/s13399-023-04128-6.
- [32] J. R. Kim and E. Kan, "Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst," *J Environ Manage*, vol. 180, pp. 94–101, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.05.016.
- [33] N. T. Thuy *et al.*, "Treatment of textile dye wastewater by peroxymonosulfate activation using facily prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalyst," *Clean (Weinh)*, 2023, doi: 10.1002/clen.202300024.
- [34] I. Sciscenko *et al.*, "A rational analysis on key parameters ruling zerovalent iron-based treatment trains: Towards the separation of reductive from oxidative phases," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 11, Nov. 2021, doi: 10.3390/nano11112948.
- [35] L. Santos-Juanes, S. García-Ballesteros, R. F. Vercher, A. M. Amat, and A. Arques, "Commercial steel wool used for Zero Valent Iron and as a source of dissolved iron in a combined red-ox process for pentachlorophenol degradation in tap water," *Catal Today*, vol. 328, pp. 252–258, May 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.01.007.
- [36] F. Fu, D. D. Dionysiou, and H. Liu, "The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 267. pp. 194–205, Feb. 28, 2014. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062.

- [37] C. Noubactep, "A critical review on the process of contaminant removal in Fe 0-H<sub>2</sub>O systems," *Environmental Technology*, vol. 29, no. 8. Taylor and Francis Ltd., pp. 909–920, 2008. doi: 10.1080/09593330802131602.
- [38] W. Yin *et al.*, "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*, vol. 184, pp. 198–204, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.030.
- [39] Y. H. Huang and T. C. Zhang, "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 Res*, vol. 39, no. 9, pp. 1751–1760, 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.03.002.
- [40] J. A. Donadelli, E. Berardozi, L. Carlos, and F. S. García Einschlag, "Continuous treatment of an azo dye based on a combined ZVI/photo-Fenton setup. Process modelling by response surface methodology," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 37, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101480.
- [41] I. Vallés, "Empleo de lana de hierro comercial como agente reductor de compuestos organoclorados en aguas," *Universitat Politècnica de València*, Jun. 2020, <http://hdl.handle.net/10251/150699>
- [42] Y. Liu and J. Wang, "Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review," *Science of the Total Environment*, vol. 671. Elsevier B.V., pp. 388–403, Jun. 25, 2019. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.317.
- [43] D. G. Kim, Y. H. Hwang, H. S. Shin, and S. O. Ko, "Kinetics of nitrate adsorption and reduction by nano-scale zero valent iron (NZVI): Effect of ionic strength and initial pH," *KSCE Journal of Civil Engineering*, vol. 20, no. 1, pp. 175–187, Jan. 2016, doi: 10.1007/s12205-015-0464-3.
- [44] L. Han, L. yang, H. Wang, X. Hu, Z. Chen, and C. Hu, "Sustaining reactivity of Fe<sup>0</sup> for nitrate reduction via electron transfer between dissolved Fe<sup>2+</sup> and surface iron oxides," *J Hazard Mater*, vol. 308, pp. 208–215, May 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.047.
- [45] A. M. E. Khalil, O. Eljamal, S. Jribi, and N. Matsunaga, "Promoting nitrate reduction kinetics by nanoscale zero valent iron in water via copper salt addition," *Chemical Engineering Journal*, vol. 287, pp. 367–380, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.11.038.
- [46] G. C. C. Yang and H. L. Lee, "Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways," *Water Res*, vol. 39, no. 5, pp. 884–894, 2005, doi: 10.1016/j.watres.2004.11.030.
- [47] W. Wang, Z. hui Jin, T. long Li, H. Zhang, and S. Gao, "Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal," *Chemosphere*, vol. 65, no. 8, pp. 1396–1404, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.075.
- [48] "Objetivos de desarrollo sostenible." Accessed: Apr. 10, 2024. [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>

- [49] L. R. Snyder and J. J. (Joseph J. Kirkland, *Introduction to modern liquid chromatography*. Wiley, 1979.
- [50] F. Svec, "Monolithic columns: A historical overview," *Electrophoresis*, vol. 38, no. 22–23. Wiley-VCH Verlag, pp. 2810–2820, Nov. 01, 2017. doi: 10.1002/elps.201700181.
- [51] M. Swartz, "HPLC DETECTORS: A BRIEF REVIEW," *J Liq Chromatogr Relat Technol*, vol. 33, no. 9–12, pp. 1130–1150, Jul. 2010, doi: 10.1080/10826076.2010.484356.
- [52] C. Seger, S. Sturm, and H. Stuppner, "Mass spectrometry and NMR spectroscopy: Modern high-end detectors for high resolution separation techniques-state of the art in natural product HPLC-MS, HPLC-NMR, and CE-MS hyphenations," *Natural Product Reports*, vol. 30, no. 7. Royal Society of Chemistry, pp. 970–987, 2013. doi: 10.1039/c3np70015a.
- [53] M. M. Al-Sanea and M. Gamal, "Critical analytical review: Rare and recent applications of refractive index detector in HPLC chromatographic drug analysis," *Microchemical Journal*, vol. 178. Elsevier Inc., Jul. 01, 2022. doi: 10.1016/j.microc.2022.107339.
- [54] S. Fekete, J. Schappler, J. L. Veuthey, and D. Guillarme, "Current and future trends in UHPLC," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 63. Elsevier B.V., pp. 2–13, Dec. 01, 2014. doi: 10.1016/j.trac.2014.08.007.
- [55] J. A. Donadelli, L. Carlos, A. Arques, and F. S. García Einschlag, "Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton systems: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways," *Appl Catal B*, vol. 231, pp. 51–61, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.02.057.
- [56] J. Y. Lee, R. M. Hozalski, and W. A. Arnold, "Effects of dissolved oxygen and iron aging on the reduction of trichloronitromethane, trichloroacetonitrile, and trichloropropanone," *Chemosphere*, vol. 66, no. 11, pp. 2127–2135, 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.041.
- [57] P. Westerhoff and J. James, "Nitrate removal in zero-valent iron packed columns," *Water Res*, vol. 37, no. 8, pp. 1818–1830, 2003, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00539-0.
- [58] C. J. Clark, P. S. C. Rao, and M. D. Annable, "Degradation of perchloroethylene in cosolvent solutions by zero-valent iron," 2003.
- [59] K. Y. A. Lin and C. H. Lin, "Simultaneous reductive and adsorptive removal of bromate from water using acid-washed zero-valent aluminum (ZVAI)," *Chemical Engineering Journal*, vol. 297, pp. 19–25, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.03.136.
- [60] J. M. Triszcz, A. Porta, and F. S. G. Einschlag, "Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 150, no. 2–3, pp. 431–439, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.01.029.
- [61] Y. Sun, J. Li, T. Huang, and X. Guan, "The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-

- valent iron: A review," *Water Research*, vol. 100. Elsevier Ltd, pp. 277–295, Sep. 01, 2016. doi: 10.1016/j.watres.2016.05.031.
- [62] S. Bae and K. Hanna, "Reactivity of Nanoscale Zero-Valent Iron in Unbuffered Systems: Effect of pH and Fe(II) Dissolution," *Environmental Science & Technology*, vol. 49, no. 17, pp. 10536–10543, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b01298.
- [63] R. Köber, O. Schlicker, M. Ebert, and A. Dahmke, "Degradation of chlorinated ethylenes by Fe<sup>0</sup>: Inhibition processes and mineral precipitation," *Environmental Geology*, vol. 41, no. 6, pp. 644–652, Feb. 2002, doi: 10.1007/s00254-001-0443-5.
- [64] K. Ritter, M. S. Odziemkowski, R. Simpgraga, R. W. Gillham, and D. E. Irish, "An in situ study of the effect of nitrate on the reduction of trichloroethylene by granular iron," *J Contam Hydrol*, vol. 65, no. 1–2, pp. 121–136, 2003, doi: 10.1016/S0169-7722(02)00234-6.
- [65] Y. Xie and D. M. Cwiertny, "Chlorinated Solvent Transformation by Palladized Zerovalent Iron: Mechanistic Insights from Reductant Loading Studies and Solvent Kinetic Isotope Effects," *Environmental Science & Technology*, vol. 47, no. 14, pp. 7940–7948, Jun. 2013, doi: 10.1021/es401481a.
- [66] J. F. Devlin and K. O. Allin, "Major Anion Effects on the Kinetics and Reactivity of Granular Iron in Glass-Encased Magnet Batch Reactor Experiments," *Environmental Science & Technology*, vol. 39, no. 6, pp. 1868–1874, Jan. 2005, doi: 10.1021/es040413q.
- [67] Z. Yang, H. Xu, C. Shan, Z. Jiang, and B. Pan, "Effects of brining on the corrosion of ZVI and its subsequent As(III/IV) and Se(IV/VI) removal from water," *Chemosphere*, vol. 170, pp. 251–259, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.029.
- [68] C. Su and R. W. Puls, "Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phosphate," *Environ Sci Technol*, vol. 38, no. 9, pp. 2715–2720, May 2004, doi: 10.1021/es034650p.
- [69] M. A. Ali and D. A. Dzombak, "Competitive Sorption of Simple Organic Acids and Sulfate on Goethite," *Environmental Science & Technology*, vol. 30, no. 4, pp. 1061–1071, Mar. 1996, doi: 10.1021/es940723g.