



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria Química**

# **ESTRATÈGIES DE MILLORA DE L'EFICIÈNCIA DEL PROCÉS DE DEGRADACIÓ FOTO-FENTON**



**Memòria i Annexos**

**Autor:** Sergi Cordero Jordà  
**Director:** Montserrat Pérez Moya  
**Co-Director:** Juana Lalueza Baro  
**Convocatòria:** Juny 2021



## Resum

Les aigües residuals no només contenen contaminants en elles, també hi ha presents diverses espècies químiques que interfereixen en el procés d'eliminació d'aquests contaminants, com serien els sulfats, els clorurs i els carbonats. Al laboratori sovint s'utilitza aigua destil·lada o desionitzada per estudiar la mineralització de contaminants model, els resultats de mineralització que s'obtenen són llunyans a la realitat per no tenir en compte l'efecte de la matriu.

Per tal de realitzar l'estudi més proper a la realitat, s'ha decidit afegir ions clorur i sulfat a l'aigua desionitzada, amb l'objectiu d'aproximar la matriu emprada el màxim possible a la composició de les aigües reals. Els compostos afegits que aporten aquests ions, presents a les aigües a tractar en concentracions elevades, són el KCl, el  $\mu\text{SO}_4$  i el  $\text{CaSO}_4$ .

En aquest projecte s'ha estudiat la mineralització del paracetamol, la carbamazepina i una barreja d'aquests dos amb cafeïna en aigües amb ions sulfats i clorurs, mitjançant el procés foto-Fenton. Tot el treball experimental s'ha fet en escala de laboratori (2L). La monitorització de l'evolució de la mineralització s'ha fet amb l'equip d'anàlisi TOC, i la variació de la concentració de peròxid d'hidrogen s'ha dut a terme mitjançant l'espectrofotòmetre UV-vis.

Per tal de caracteritzar el comportament de cada assaig s'han determinat els paràmetres d'un model semi-empíric ( $\xi^{max}$  i  $k$ ). L'objectiu del disseny d'experiments proposat és estudiar la influència dels ions sulfat i clorurs sobre la mineralització. Les diferents matrius tenen un efecte sobre els dos paràmetres que defineixen el comportament del sistema. El programa *Minitab* permet obtenir models que relacionen els factors estudiats al disseny amb la resposta del sistema.

Analitzant els resultats obtinguts, s'ha pogut observar l'efecte negatiu que tenen els ions clorur en la mineralització i la velocitat de mineralització de tots els contaminants analitzats. No s'ha pogut demostrar si els ions sulfat tenen un efecte advers en la mineralització dels contaminants estudiats. Els models obtinguts amb el disseny d'experiments permeten predir dins del rang de validesa de l'estudi.

## Resumen

Las aguas residuales no sólo contienen contaminantes en ellas, también hay presentes varias especies químicas que interfieren en el proceso de eliminación de estos contaminantes, como serían los sulfatos, los cloruros y los carbonatos. En el laboratorio a menudo se utiliza agua destilada o desionizada para estudiar la mineralización de contaminantes modelo, los resultados de mineralización que se obtienen son lejanos a la realidad ya que no se tiene en cuenta el efecto de la matriz.

Para realizar el estudio más cercano a la realidad, se ha decidido añadir iones cloruro y sulfato en el agua desionizada, con el objetivo de aproximar la matriz empleada lo máximo posible a la composición de las aguas reales. Los compuestos añadidos que aportan estos iones, presentes en las aguas a tratar en concentraciones elevadas, son el KCl, el  $MgSO_4$  y el  $CaSO_4$ .

En este proyecto se ha estudiado la mineralización del paracetamol, la carbamazepina y una mezcla de estos dos con cafeína en aguas con iones sulfatos y cloruros, mediante el proceso foto-Fenton. Todo el trabajo experimental se ha hecho en escala de laboratorio (2L). La monitorización de la evolución de la mineralización se ha hecho con el equipo de análisis TOC, y la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno se ha llevado a cabo mediante el espectrofotómetro UV-vis.

Para caracterizar el comportamiento de cada ensayo se han determinado los parámetros de un modelo semi-empírico ( $\xi^{max}$  i  $k$ ). El objetivo del diseño de experimentos propuesto es estudiar la influencia de los iones sulfato y cloruros sobre la mineralización. Las diferentes matrices tienen un efecto sobre los dos parámetros que definen el comportamiento del sistema. El programa *Minitab* permite obtener modelos que relacionan los factores estudiados al diseño con la respuesta del sistema.

Analizando los resultados obtenidos, se ha podido observar el efecto negativo que tienen los iones cloruro en la mineralización y la velocidad de mineralización de todos los contaminantes analizados. No se ha podido demostrar si los iones sulfato tienen un efecto adverso en la mineralización de los contaminantes estudiados. Los modelos obtenidos con el diseño de experimentos permiten predecir dentro del rango de validez del estudio.

## Abstract

Not only does wastewater contain contaminants in it, there are also several chemical species present that interfere with the process of removing these pollutants, such as sulfates, chlorides and carbonates. In the laboratory, distilled or deionized water is often used to study the mineralization of model contaminants, the mineralization results obtained are far from reality due to the fact that the effect of the matrix is not taken into account.

In order to carry out the study closest to reality, it has been decided to add chloride and sulphate ions to the deionized water, with the aim of bringing the matrix used as close as possible to the composition of the actual water. The compounds added to provide these ions, which are present in the treated waters in high concentrations, are KCl, MgSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub>.

In this project, the mineralization of paracetamol, carbamazepine and a mixture of these two with caffeine in water with sulfate and chloride ions has been studied, using the photo-Fenton process. All experimental work was performed on a laboratory scale (2L). The evolution of the mineralization was monitored with the TOC analysis equipment, and the variation of the hydrogen peroxide concentration was carried out using the UV-vis spectrophotometer.

In order to characterize the behavior of each experiment, the parameters of a semi-empirical model ( $\xi^{max}$  i  $k$ ) were determined. The aim of the proposed design of experiments is to study the influence of sulfate and chloride ions on the mineralization process. The different matrices have an effect on the two parameters that define the behavior of the system. The *Minitab* program allows to obtain models that relate the factors studied to the design with the response of the system.

Analyzing the results obtained, it was possible to observe the negative effect that chloride ions have on the mineralization and the rate of mineralization of all the pollutants analyzed. It has not been demonstrated whether sulfate ions have an adverse effect on the mineralization of the pollutants studied. The models obtained with the design of experiments allow to predict within the range of validity of the study.



## **Agraïments**

En primer lloc vull agrair a Montserrat Pérez Moya tot l'esforç dedicat a guiar-me tant en el treball experimental com en la realització de la memòria. A més, m'agradaria donar-li les gràcies per haver-me donat l'oportunitat de fer aquest TFG.

També m'agradaria agrair a la codirectora del treball, Juana Lalueza Baro, el haver-me ajudat a trobar el projecte de fi de carrera.

En segon lloc vull donar les gràcies a Sergi Espinosa Bes per tot el suport moral que m'ha aportat durant la realització del projecte. També vull agrair a Sergi Espinosa Bes i a Xiangwei Yu totes les hores que van dedicar a formar-me per poder treballar autònomament al laboratori.

Finalment m'agradaria donar les gràcies a la meva família i amics, ja que sempre m'han donat les forces i ànims per seguir endavant.

Gràcies a tots per pel suport i ajuda que m'heu donat.

# Índex

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>V</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>1</b>
1.1. Motivació	1
1.2. Objectius	1
1.3. Etapes del projecte	2
<b>2. FONAMENTS</b>	<b>5</b>
2.1. Tractament d'aigües residuals	5
2.2. Processos d'oxidació avançada (POAs)	5
2.3. Processos Fenton i foto-Fenton	7
2.3.1. Reacció Fenton	7
2.3.2. Reacció foto-Fenton	7
2.3.3. Factors que afecten al procés	8
2.4. Contaminants de preocupació emergent (CECs)	11
2.5. Paracetamol	12
2.6. Carbamazepina	14
2.7. Cafeïna	16
2.8. Indicadors de qualitat de l'aigua	18
2.9. Model semi-empíric	19
2.10. Disseny d'experiments (DOE)	20
<b>3. MÈTODES ANALÍTICS</b>	<b>25</b>
3.1. TOC	25
3.1.1. Fonaments i Equip	25
3.1.2. Determinació del carboni orgànic total	28
3.2. Espectrofotòmetre UV-Visible	29
3.2.1. Fonament	29
3.2.2. Equip	31
3.2.3. Determinació de la concentració d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	32
3.3. Conductímetre	34



3.3.1.	Fonament.....	34
3.3.2.	Equip.....	35
3.4.	pH-metre.....	36
3.4.1.	Fonament.....	36
3.4.2.	Equip.....	37
3.5.	Temperatura.....	39
<b>4.</b>	<b>MÈTODES EXPERIMENTALS</b> .....	<b>41</b>
4.1.	Muntatge i condicions experimentals.....	41
4.2.	Codificació dels assajos.....	43
4.3.	Seguretat i medi ambient.....	44
<b>5.</b>	<b>RESULTATS I DISCUSSIÓ</b> .....	<b>47</b>
5.1.	Paracetamol.....	48
5.1.1.	Blancs.....	48
5.1.2.	Preliminars.....	50
5.1.3.	Clorurs i sulfats.....	57
5.1.4.	Disseny d'experiments (DOE).....	57
5.1.5.	Efecte de l'ió clorur.....	63
5.1.6.	Efecte de l'ió sulfat.....	64
5.1.7.	Conductivitat.....	66
5.1.8.	Minitab.....	68
5.2.	Carbamazepina.....	74
5.2.1.	Preliminars.....	75
5.2.2.	Disseny d'experiments (DOE).....	79
5.2.3.	Efecte de l'ió clorur.....	83
5.2.4.	Efecte de l'ió sulfat.....	85
5.2.5.	Minitab.....	86
5.3.	Barreja.....	92
5.3.1.	Efecte de l'ió clorur.....	97
5.3.2.	Efecte de l'ió sulfat.....	99
5.3.3.	Minitab.....	100
<b>6.</b>	<b>AVALUACIÓ ECONÒMICA</b> .....	<b>107</b>
6.1.	Costos de material i reactius.....	107
6.2.	Costos de serveis.....	109
6.3.	Cost de personal.....	110
6.4.	Amortitzacions.....	111

6.5. Cost total.....	112
<b>7. CONCLUSIONS</b> _____	<b>114</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b> _____	<b>116</b>
<b>9. ANNEXES</b> _____	<b>121</b>
9.1. Gràfiques [TOC]/[TOC] <sub>0</sub> .....	121
9.1.1. Paracetamol .....	121
9.1.2. Carbamazepina .....	131
9.1.3. Barreja .....	135

# 1. Introducció

## 1.1. Motivació

L'aigua és un recurs imprescindible per la supervivència de l'ésser humà al planeta degut al seu ús en el dia a dia de la gran majoria d'éssers vius que l'habiten.

La seva funció als diferents sectors econòmics és realment destacada, sent el sector primari el que en fa un ús més elevat degut a les seves aplicacions a l'agricultura. L'ús d'aquest recurs en l'àmbit industrial és també força estès, com en les seves aplicacions a la indústria química i farmacèutica.

Com que és un dels béns més consumits arreu del món el seu ús genera infinitat de residus que provoquen la contaminació d'aquesta, i per tant els tractaments emprats per la seva reutilització i consumició creixen en importància en l'actualitat.

Aquest projecte es centrarà en un tipus de residus anomenats "Contaminants de preocupació emergent", els quals no es poden eliminar mitjançant els tractaments d'aigües convencionals. Amb l'objectiu de solucionar aquest problema s'han desenvolupat processos capaços de fer desaparèixer aquests components tòxics, com per exemple els processos d'oxidació avançada (POAs) i més concretament el procés foto-Fenton.

Hi ha un nombre creixent d'estudis de contaminants tractats exitosament amb el procés foto-Fenton. Un dels problemes dels resultats obtinguts en aquests estudis és que els resultats s'allunyen de la realitat per realitzar-se en condicions diferents a les que es troben al món real. Aquest estudi pretén valorar si és o no significatiu el canvi de comportament que representa el realitzar els assajos amb presència d'ions en comptes d'utilitzar aigua desionitzada.

## 1.2. Objectius

A l'inici del projecte es van decidir els objectius que es volien assolir al finalitzar el treball. A continuació s'exposen els objectius plantejats:

- Estudiar i analitzar la mineralització de dos contaminants emergents (paracetamol i carbamazepina) i una mescla d'aquests amb cafeïna, emprant el procés d'oxidació avançada foto-Fenton.
- Definir les condicions experimentals més adients per a la realització dels experiments (concentració de reactius, potència lumínica aplicada, etc.).

- Examinar l'efecte que tenen els ions clorurs i sulfats durant el procés de mineralització dels contaminants.
- Ajustar el model semi-empíric als assajos per obtenir dos paràmetres del model indicadors del comportament del procés foto-Fenton,  $\xi^{max}$  (mineralització màxima) i  $k$  (constant cinètica).
- Elaborar un disseny d'experiments del tipus factorial  $2^2$  en estrella a partir de diferents concentracions dels anions i els indicadors obtinguts amb el procés foto-Fenton. L'interval d'estudi de concentracions de clorurs i sulfats és de 0-704 mg·L<sup>-1</sup>.
- Avaluar l'impacte dels ions clorurs i sulfats a la mineralització dels fàrmacs emprant un model matemàtic obtingut de l'estudi estadístic realitzat amb el programa *Minitab*.
- Validar el model obtingut a partir del disseny d'experiments per cada contaminant dins el seu rang d'estudi.

### 1.3. Etapes del projecte

Per a l'elaboració d'aquest projecte s'han realitzat un seguit d'etapes exposades al diagrama de blocs de la pàgina següent.

En primer lloc, es va realitzar la cerca d'informació de tots els aspectes necessaris per a la realització del treball. Tot seguit, es van examinar un seguit d'experiments Fenton i foto-Fenton per analitzar si la degradació i mineralització de la substància augmentava a l'afegir radiació al procés. També es van analitzar els blancs i experiments en diferent concentració de reactius Fenton.

A continuació, es va ajustar un model semi-empíric en assajos realitzats amb aigua destil·lada, obtenint-se els dos paràmetres que caracteritzen el sistema,  $\xi^{max}$  i  $k$ . Seguidament, es va seleccionar l'experiment base amb les condicions d'operació més adients (concentració de reactius Fenton, pH, temperatura, potència de llum).

Tot seguit, es va elaborar un disseny d'experiments per estudiar els efectes dels ions clorurs i sulfats al rendiment de mineralització de la substància. Seguidament, es van realitzar tots els assajos plantejats al disseny. Un cop obtingudes les dades experimentals es va ajustar el mateix model semi-empíric utilitzat quan la matriu era aigua desionitzada per obtenir els indicadors que determinen el comportament del sistema. En general els dos paràmetres empitjoren per qualsevol cas.

A continuació, es va realitzar un estudi estadístic amb el programa *Minitab* a partir del disseny d'experiments i els paràmetres indicadors obtinguts de l'ajust del model semi-empíric, per a determinar quins factors (concentracions d'ions clorur i sulfats) són significatius en el comportament del procés foto-Fenton.

Finalment, es van validar els models estadístics obtinguts amb un assaig addicional, no pertanyent al DOE, però garantint que les concentracions dels ions es trobaven dins del rang d'estudi.

És important remarcar que s'ha seguit la mateixa metodologia de treball en l'estudi del paracetamol, carbamazepina i la barreja d'aquests amb cafeïna.

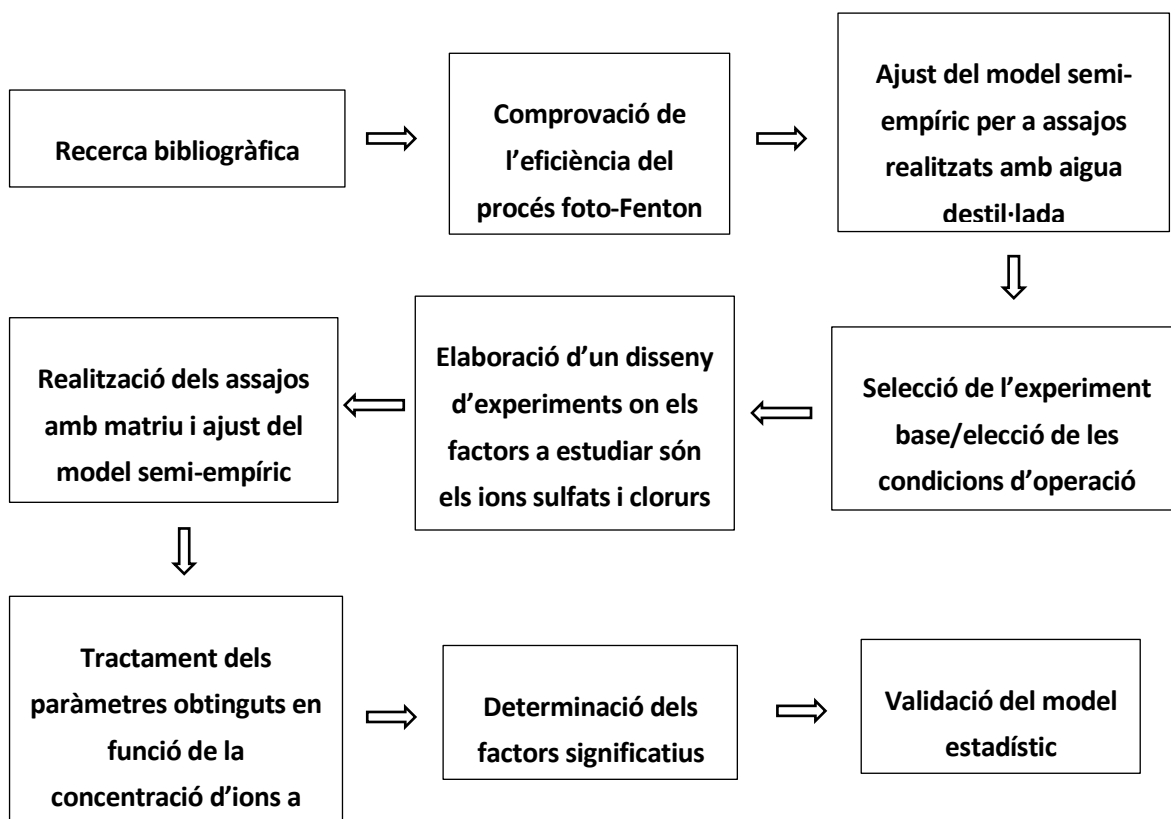


Figura 1. Diagrama de blocs de les etapes del projecte.



## 2. Fonaments

### 2.1. Tractament d'aigües residuals

Com s'ha explicat a la introducció, la presència de contaminants orgànics (detergents, fàrmacs, hormones, antisèptics, etc.) en aigües residuals i entorns aquàtics és un problema preocupant a l'actualitat. Aquests comporten riscos ambientals, de seguretat i de salut als éssers vius que les consumeixen i les utilitzen. Per evitar aquests efectes nocius cal tractar les aigües pel seu posterior ús.

Les plantes de tractament d'aigües residuals s'encarreguen d'eliminar tots el residus i contaminants presents en aquestes aigües. Les tècniques d'eliminació d'aquestes plantes són realment però presenten dificultats en l'eliminació dels compostos orgànics.

Els tractaments d'aigües clàssics es basen en tres fases: el tractament primari, el secundari i en alguns casos un tractament terciari.

La primera etapa consisteix en l'ús de processos físics per eliminar substàncies no aquoses i sòlids en suspensió. Seguidament es produeix l'addició de coagulants i floculants per eliminar productes orgànics en suspensió o dissolts. En aquesta segona fase també s'apliquen processos biològics en que microorganismes consumeixen la DBO present a l'efluent.

El tractament terciari consisteix en l'ús de processos d'oxidació (ozonització, cloració, desinfecció UV, etc.) i processos de tractament avançats (filtració amb membranes i carbó actiu). Les tècniques emprades en el tractament terciari no són àmpliament utilitzades a causa del seu alt cost i consum d'energia (Fawzi, Khasawneh, and Palaniandy 2021).

Els anomenats processos d'oxidació avançada (POAs) també es poden utilitzar com a tractament terciari, i han donat resultats exitosos en molts contaminants refractaris a altres tractaments (Ortega-Gómez et al. 2012).

### 2.2. Processos d'oxidació avançada (POAs)

Els processos d'oxidació avançada (POAs) s'encarreguen de degradar els components orgànics que no han estat eliminats a les fases anteriors del tractament d'aigües residuals.

Si l'oxidació produïda per aquesta tècnica és parcial, els contaminants es transformen en productes que encara es poden continuar oxidant i no presenten toxicitat. En cas que l'oxidació sigui completa, el contaminant es mineralitza transformant-se en carboni inorgànic (CO<sub>2</sub> i sals minerals).

Aquests processos es basen en la generació de radicals químics que s'encarreguen d'oxidar aquests contaminants orgànics. Els radicals oxidants que es generen solen ser radicals hidroxils, hidroperoxils, alcoxils i superòxids.

L'espècie radical que té més interès en aquests processos és el radical hidroxil, degut a la seva selectivitat nul·la, alta reactivitat i capacitat oxidant poderosa.

El mecanisme de degradació dels radicals hidroxils consisteix en l'abstracció d'hidrogen dels grups C-H, N-H o O-H, per interaccions entre radicals i una transferència directa d'electrons (Kanakaraju, Glass, and Oelgem 2018).

Es poden dividir els POAs en dos grups depenent de si s'utilitza radiació (processos fotoquímics) o no (processos no-fotoquímics) en la degradació de la substància contaminant.

En aquesta taula es mostren diversos exemples de POAs en cada una de les categories.

Taula 1. Classificació dels POAs . Font: (Taoufik et al. 2021)

Fotoquímics	No-fotoquímics
Oxidació UV	<b>Fenton</b>
<b>Foto-Fenton</b>	O <sub>3</sub>
Fotocatàlisi	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Sono-foto-catàlisi	O <sub>3</sub> / Catalitzador
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Irradiació de feixos d'electrons
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	Ultrasons / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
UV / O <sub>3</sub>	Ultrasons / Fenton
UV / Cl <sub>2</sub>	
UV / Catalitzador	



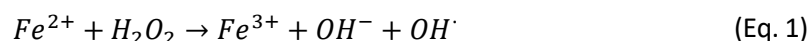
## 2.3. Processos Fenton i foto-Fenton

Els processos Fenton i foto-Fenton són dos processos d'oxidació avançada que destaquen per la formació de radicals hidroxils com a espècie oxidant.

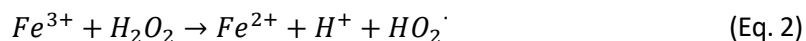
Els radicals hidroxils tenen un potencial d'oxidació molt més elevat respecte a altres oxidants tradicionals com l'ozó, el peròxid d'hidrogen, el diòxid de clor o el clor. Aquest fet fa que aquests processos siguin d'especial interès (Miralles-Cuevas et al. 2013).

### 2.3.1. Reacció Fenton

El procés Fenton es basa en la reacció d'oxidació del  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  que reacciona amb l' $H_2O_2$  per a formar radicals hidroxils en medi àcid. Aquesta reacció (Eq. (1)) es coneix com a reacció de Haber-Weiss (Coha et al. 2021).



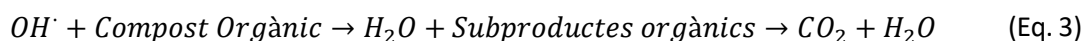
Si la reacció es produeix amb un excés de peròxid d'hidrogen l'ió  $Fe^{2+}$  es pot recuperar mitjançant la següent reacció (Eq. (2)) (Taoufik et al. 2021).



Aquesta reacció juga un paper molt important en el procés Fenton, degut a que si es produeix la recuperació de  $Fe^{2+}$  augmenta la producció de radicals hidroxils, fet que desembocarà en una major degradació del contaminant.

És important destacar que es poden produir reaccions parasitàries fora del cicle catalític, provocant una degradació més lenta. La reacció més problemàtica és la precipitació de  $Fe(OH)_3$ , la formació d'aquest precipitat succeirà si el pH no es controla adequadament (Coha et al. 2021).

La degradació de contaminant es produeix per la interacció dels radicals hidroxils amb el compost orgànic, originant-se el trencament dels enllaços de la molècula per a formar subproductes orgànics. El procés de transformació dels subproductes orgànics en  $CO_2$  i sals minerals s'anomena mineralització (Gou et al. 2020).



### 2.3.2. Reacció foto-Fenton

El procés foto-Fenton es basa en el mecanisme de reacció Fenton però afegint radiació a una longitud d'ona menor a 580 nm (Oller and Malato 2021).

La radiació provoca que es produeixi la foto-reducció de l'ió  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , provocant una regeneració del reactiu fèrric més ràpida que en el procés Fenton tradicional i aportant radicals hidroxils extres al sistema (Gou et al. 2020).



A més, també es produeix la fotòlisis del peròxid d'hidrogen que genera més radicals hidroxils (Gou et al. 2020).



Com que la radiació utilitzada al procés foto-Fenton té una longitud d'ona que es troba dins dels límits de l'espectre visible (380-750 nm), es pot utilitzar la llum solar com a font de radiació lumínica, fent el procés més econòmic i sostenible amb el medi ambient.

### 2.3.3. Factors que afecten al procés

Hi ha diversos factors que afecten al mecanisme de reacció foto-Fenton. En aquest apartat s'expliquen com afecten aquests factors en l'eficiència del procés foto-Fenton.

#### 2.3.3.1. pH

El pH es un factor que és necessari controlar per evitar la formació de compostos paràsits que actuen alentint el procés de degradació i mineralització del contaminant.

Com s'ha explicat anteriorment, les reaccions Fenton i foto-Fenton es produeixen en medi àcid, normalment s'ajusta el pH de la dissolució al valor òptim (2,8) per evitar la formació d'aquests compostos paràsits (Rahim Pouran, Abdul Aziz, and Wan Daud 2015).

A pHs menors a 2,8 l'ió  $H^+$  actua com un paràsit respecte els radicals hidroxils, ja que es formen ions oxoni ( $H_3O_2^+$ ) provocant que l' $H_2O_2$  es torni electrofílic reduint la seva reactivitat amb el ferro. A aquests valors de pH es forma l'ió *hexaaquairon* que provoca que hi hagi una menor concentració de ferro alentint la formació de radicals hidroxils.

Quan el pH de la dissolució tractada és bàsic, es formen oxohidròxids de ferro fent que disminueixi l'eficiència del procés Fenton. La formació dels hidròxids de ferro no només afecta reduint la concentració de ferro del sistema alentint la degradació del contaminant, també provoca que l'aigua es torni tèrbola causant que la penetració de la radiació lumínica sigui menor (O'dowd and Pillai 2020).

### 2.3.3.2. Temperatura

A l'augmentar la temperatura la velocitat de reacció dels processos Fenton i foto-Fenton augmenta, provocant un increment en la generació de radicals hidroxils i consegüentment una millora en la degradació del contaminant.

És important esmentar que un cop s'ha superat el valor de temperatura òptima l'eficiència de la degradació de contaminant disminueix. Aquest efecte és provocat per la descomposició del peròxid d'hidrogen en aigua i oxigen, originant una baixada en els radicals hidroxils presents al sistema (Gou et al. 2020).

Les reaccions Fenton i foto-Fenton sovint es duen a terme a temperatures ambientals. El procés foto-Fenton augmenta la seva eficiència a temperatures entre 10 i 40 °C, que són les temperatures ambientals comuns a les zones en que la llum solar es pot utilitzar per a realitzar aquest procés d'oxidació avançada (Ortega-Gómez et al. 2012).

Zapata et al. van investigar la influència de la temperatura a la cinètica de degradació foto-Fenton en cinc pesticides comercials. Es va observar que la eficiència del procés incrementava gradualment fins una temperatura de 42 °C. Aquesta millora era deguda a que la regeneració de l'ió  $Fe^{2+}$  era més ràpida a temperatures més altes. Als 50 °C es va observar una disminució important de ferro dissolt provocant una reducció a la degradació de contaminant (Zapata et al. 2010).

Villota et al. van estudiar l'oxidació del paracetamol aprofitant-se que la degradació del contaminant provoca canvis en el color de la dissolució. Van arribar a la conclusió que quan major era la temperatura major temperatura major era la degradació de paracetamol (O'dowd and Pillai 2020).

### 2.3.3.3. Composició de la matriu

Els efluents d'aigües residuals acostumen a estar compostos pels següents elements: ions clorurs, sulfats, fosfats, carboni orgànic i carboni inorgànic en forma de carbonats i bicarbonats. La composició que té la matriu d'aquest efluent influeix en gran mesura en l'èxit de la degradació i mineralització dels contaminants (O'dowd and Pillai 2020).

La disminució de l'eficiència de degradació és causada perquè les espècies inorgàniques actuen com a paràsits dels radicals hidroxil presents a la matriu, impossibilitant que aquests puguin dur a terme la seva funció oxidant.

La matèria orgànica present en les aigües també provoca un efecte negatiu en el rendiment de degradació. Aquest succés és causat perquè aquesta matèria orgànica competeix amb els

contaminants objectiu a l'hora de ser degradats. A més, també produeix una atenuació de la radiació lumínica incident (O'dowd and Pillai 2020).

Dels compostos inorgànics presents en les aigües residuals esmentats als paràgrafs anteriors, els més destacables són els carbonats, els sulfats i els clorurs, sent aquests dos últims els que es troben en concentracions més elevades. Aquests ions es troben presents en altes concentracions a les aigües residuals, variant des de 133 mg·L<sup>-1</sup> fins a 538 mg·L<sup>-1</sup> en el cas dels ions clorurs, i des de 161 mg·L<sup>-1</sup> fins a 641 mg·L<sup>-1</sup> en el cas dels ions sulfats (Soriano-Molina et al. 2019).

En aquest projecte es posarà el focus en els ions clorurs i sulfats pel fet que aquests ions s'acostumen a trobar a les aigües en altes concentracions.

#### 2.3.3.3.1 Ions sulfats i clorurs

Aquests anions actuen com a espècies paràsites eliminant els radicals hidroxils i originant espècies menys reactives (Devi et al. 2013):

En condicions de pH àcides l'ió Cl<sup>-</sup> reacciona amb els radicals hidroxils generant espècies de menor poder oxidant mitjançant les següents reaccions (Rommozzi et al. 2020):



La formació d'aquestes espècies provoca una disminució considerable de radicals hidroxils a la matriu, originant una disminució en la degradació del contaminant.

L'ió clorur també és capaç de formar complexos amb els cations Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>, frenant així la producció de radicals OH<sup>·</sup>. Aquests compostos es formen mitjançant les següents reaccions (Bacardit et al. 2007):



És important destacar que aquests efectes adversos originats pels ions clorur depenen fermament del pH del medi (Mirzaei et al. 2017).

La disminució de radicals hidroxils causada pels ions sulfurs és deguda a l'espècie  $\text{HSO}_4^-$  a pHs menors a 3. La generació d'aquests ions és deguda a que el pKa ( $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ) és molt pròxim a 2 i per tant es formen ions  $\text{HSO}_4^-$  a partir dels ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

La reacció entre el catió  $\text{Fe}^{3+}$  amb l'anió  $\text{SO}_4^{2-}$  dona lloc al complex  $\text{FeSO}_4^+$  mitjançant la reacció 9:



La generació d'aquest complex fa que la concentració d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  es vegi disminuïda, provocant que menys anions  $\text{HSO}_4^-$  es formin i conseqüentment la concentració de radicals hidroxils es vegi reduïda en menor manera (Rommozzi et al. 2020).

Per tant, l'efecte negatiu en les reaccions Fenton/foto-Fenton és ocasionada en gran mesura pels ions clorurs i no pels ions sulfats.

## 2.4. Contaminants de preocupació emergent (CECs)

Els contaminants emergents són un grup de components d'origen sintètic o natural que la seva presència en sistemes aquàtics representa una amenaça considerable als organismes aquàtics que els habiten, causant efectes eco-tòxics aguts i crònics a baixes concentracions (Wiest et al. 2021) Aquests tipus de substàncies també es poden trobar en aigües d'ús urbà, generant problemes de salut als organismes que les consumeixen.

Com s'ha explicat a l'apartat "Tractaments d'aigües residuals", les tècniques clàssiques de tractament i neteja d'aigües no són capaces d'eliminar aquests productes, i per tant es necessiten d'altres processos com els POAs per eliminar-los.

Aquests contaminants es poden agrupar en 11 grups diferents: productes cosmètics, productes farmacèutics, substàncies químiques d'origen industrial, hidrocarburs aromàtics policíclics, components orgànics volàtils, pesticides, micotoxines, radioisòtops i radiacions electromagnètiques, microbis, microplàstics i aerosols (Egbuna et al. 2021).

Generalment al laboratori es treballa amb matrius formades per aigua destil·lada o desionitzada analitzant cada contaminant per separat. Aquest mètode de treball es troba allunyat de les aigües reals ja que aquestes consten d'una elevada concentració d'ions i mescles d'aquestes substàncies nocives.

En aquest projecte s'ha fet l'esforç d'intentar simular una matriu el més propera a la realitat, afegint ions clorurs i sulfats i estudiant i analitzant el procés de mineralització de paracetamol, carbamazepina i una mescla d'aquests amb cafeïna, mitjançant el procés foto-Fenton.

## 2.5. Paracetamol

### Introducció i història

El paracetamol, també anomenat acetaminofèn, és un compost químic amb àmplies aplicacions a l'àmbit sanitari i farmacèutic. És un medicament utilitzat per les seves propietats analgèsiques i antipirètiques però no té una funció antiinflamatòria destacada (Žur et al. 2018).

Un dels grans misteris que envolta aquest fàrmac és el seu mecanisme d'acció, encara desconegut avui dia. Tot i així, el 2006 es va demostrar que el seu efecte analgèsic és degut a l'activació indirecta dels receptors cannabinoides CB1 (Bertolini et al. 2006).

L'any 1878, el químic estatunidenc Harmon Northrop Morse, va sintetitzar per primera vegada l'acetaminofèn.

Posteriorment, l'any 1893, Joseph Von Mering va ser el primer en utilitzar clínicament la substància, però el seu ús va ser rebutjat i altres fàrmacs es van popularitzar ("Paracetamol: Past, Present, and Future - PubMed").

Als anys 1950, als Estats Units, es va deixar d'utilitzar la fenacetina degut a la seva toxicitat als ronyons. Aquest fet va originar la comercialització del paracetamol sota el nom de *Triagesic* ("Acetaminophen - American Chemical Society").

Actualment és un dels fàrmacs més emprats arreu del món per a combatre la febre i dolors lleus.

### Propietats i característiques

La N-(4-hidroxifenil)acetamida és un compost orgànic que en condicions ambientals es presenta en estat sòlid cristal·lí, blanc i inodor ("Acetaminophen Toxicity - StatPearls - NCBI Bookshelf").

L'estructura molecular del paracetamol consta d'una amina secundària, un grup fenol i una cetona.

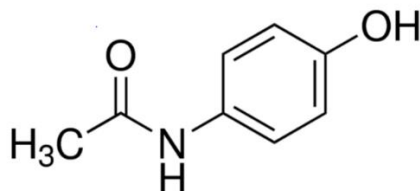


Figura 2. Estructura molecular del paracetamol. Font: "Acetaminophen | Sigma-Aldrich"

A la taula següent es mostren les principals propietats fisicoquímiques de la substància:

Taula 2. Propietats fisicoquímiques del paracetamol. Font: ("Acetaminophen Toxicity - StatPearls - NCBI Bookshelf")

<b>Nom IUPAC</b>	N-(4-hidroxifenil)acetamida
<b>Número CAS</b>	103-90-2
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Massa molecular</b>	151'16 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Temperatura d'ebullició</b>	500 °C
<b>Temperatura de fusió</b>	169-170 °C
<b>Solubilitat en aigua</b>	14 mg·ml <sup>-1</sup> a 25 °C
<b>Densitat</b>	1'3 g·cm <sup>-3</sup>
<b>Temperatura d'autoignició</b>	540 °C
<b>pH en dissolució saturada</b>	5'5-6'5

## Usos

Com anteriorment s'ha explicat, el paracetamol és un dels medicaments més consumits en tot el planeta. És la medicina més emprada en nens en molts països diferents gràcies a la seva acció analgèsica i antipirètica.

Sovint s'utilitza per tractar dolors causats per mal de caps, refredats, gripes, dolors musculars i dismenorrea, entre d'altres.

També s'administra a pacients que han estat sotmesos a operacions quirúrgiques menors per alleujar dolors moderats originats d'aquestes intervencions. S'usa també en pacients que pateixen malalties als ronyons, hipertensió i insuficiència cardíaca congestiva (Bertolini et al. 2006).

## Toxicitat

La toxicitat del paracetamol varia depenent de la dosi administrada al pacient. La dosi recomanada en adults és de 650 mg a 1000 mg cada 4-6 hores, sense superar els 4 g per dia. En nens, la dosi és de 15 mg·kg<sup>-1</sup> cada 6 hores amb un màxim de 60 mg/kg/dia.

Els casos de toxicitat es produeixen en ingestes de 7'5-10 g·dia<sup>-1</sup> o en 140 mg·kg<sup>-1</sup> ("Acetaminophen Toxicity - StatPearls - NCBI Bookshelf").

Si es consumeix en dosis adequades causa efectes secundaris lleus. Tot i així, l'ús continuat d'aquest medicament pot resultar en reaccions severes d'hipersensibilitat com el Síndrome de Stevens Johnson o necròlisi epidèrmica tòxica.

En els casos en que la ingesta es produeix en grans quantitats, pot produir lesions severes al fetge provocant icterícia, insuficiència hepàtica, insuficiència renal i en casos extrems, la mort.

És interessant esmentar que el segon motiu de trasplantament de fetge arreu del món, i el primer als Estats Units, és degut a intoxicacions originades per la consumició excessiva d'aquest fàrmac ("Acetaminophen Toxicity - StatPearls - NCBI Bookshelf").

## 2.6. Carbamazepina

### Introducció i propietats

La carbamazepina, o també anomenada comercialment *Tegretol* o *Carnexiv*, és un compost orgànic de la família de les dibenzazepines que actua com a anticonvulsiu i analgèsic i és usat per a tractar l'epilèpsia i la neuràlgia trigeminal ("Human Metabolome Database: Showing Metabocard for Carbamazepine").

Aquest fàrmac és sovint relacionat amb els antidepressius tricíclics (TCAs) degut als seus usos en trastorns de comportament i depressió. Tots els TCAs consten de tres anells aromàtics en la seva estructura molecular, per aquest motiu tenen aquest nom (Carbamazepine 2012).

La 5H-Dibenzo[b,f]azepina-5-carboxamida té una estructura molecular que consta de dos anells aromàtics i una azepina (anell aromàtic en que un àtom de carboni és substituït per un àtom de nitrogen). Conté un grup amina i una cetona com a grups funcionals orgànics.



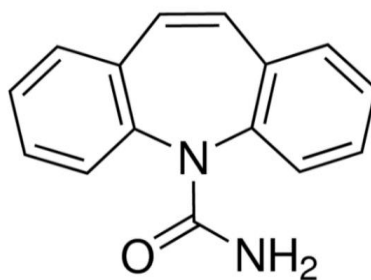


Figura 3. Estructura molecular de la carbamazepina. Font: "Carbamazepine Powder | 298-46-4 | Sigma-Aldrich"

En condicions ambientals la carbamazepina es troba en estat sòlid en forma de pols blanca.

A continuació es mostra una taula amb les propietats i característiques fisicoquímiques principals d'aquest fàrmac:

Taula 3. Propietats fisicoquímiques de la carbamazepina. Font: ("Carbamazepine | C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O - PubChem")

<b>Nom IUPAC</b>	Benzo[b][1]benzazepamina-11-carboxamida
<b>Número CAS</b>	298-46-4
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
<b>Massa molecular</b>	236'27 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Temperatura d'ebullició</b>	399'6 ± 45 °C
<b>Temperatura de fusió</b>	189-192 °C
<b>Solubilitat en aigua</b>	18 mg·L <sup>-1</sup> a 25 °C
<b>Densitat</b>	1'266 g·cm <sup>-3</sup>

## Usos

Com s'ha explicat anteriorment, la carbamazepina és principalment utilitzada per a combatre l'epilèpsia però també és usada en pacients amb trastorn bipolar.

És un medicament molt comú per a tractar comportaments agressius i impulsius, tot i que no hi ha evidències clares de la seva eficàcia en la gestió de comportaments agressius en adults sense malalties mentals severes (Ghossoub et al. 2017).

En estudis de Huband et al. sobre els efectes de la carbamazepina en pacients que mostren agressivitat i impulsivitat, es va concloure que aquest fàrmac és efectiu per a reduir l'autolesió en dones amb trastorn límit de la personalitat (Huband et al. 2010).

### **Toxicitat**

Com en el cas del paracetamol, la carbamazepina és una substància tòxica per al fetge tot i que la l'afectació d'aquest òrgan no succeeix de forma habitual.

La toxicitat hepàtica per carbamazepina apareix d'una a vuit setmanes després d'iniciar la teràpia, originant l'aparició de febre, eflorescència, edema facial, limfadenopatia, un augment dels glòbuls blancs, eosinofília o limfocitosi atípica (síndrome DRESS). Aquest síndrome també produeix miositis, nefritis, pneumonitis.

L'afectació hepàtica pot ser lleu, generant un augment transitori dels enzims sèrics, o greu provocant hepatitis aguda que pot arribar a ser mortal. Tot i això, les conseqüències més freqüents de l'elevació enzimàtica són lesions mixtes o colestàsiques (Carbamazepine 2012).

## **2.7. Cafeïna**

### **Introducció i propietats**

La cafeïna, o també anomenada guaranina, és una substància química trobada naturalment en llavors, fulles i fruites de diverses plantes i arbres. Es tracta del component majoritari de diversos aliments i begudes com el cafè, el te, la xocolata i refrescs.

La cafeïna és compost orgànic molt usat arreu del món ja que actua reduint la fatiga física i induint un estat d'alerta a l'individu que l'ha ingerit. També és usada al sector mèdic per les seves característiques com a estimulants cardíac, cerebral, respiratori i diürètic.

A l'àmbit farmacèutic és emprada com un potenciador de certs fàrmacs analgèsics usats pel tractament de tos, refredat i maldecap (Angie Lunelli Bachmann, Calvete, and Amaral Féris 2021).

La guaranina és una droga que genera addicció a l'individu que la pren de forma contínua. Els símptomes d'abstinència originats al deixar de prendre la substància sobtadament són els següents: fatiga, pertorbacions de l'estat d'ànim, baixa sociabilitat o motivació, nàusees i malestar estomacal, símptomes gripals i mal de cap (Agritelley and Goldberger 2021).

La 1,3,7-trimetilxantina és una molècula orgànica que pertany al grup de les metilxantines. La seva estructura molecular està formada per un anell doble de purina amb tres grups metils enllaçats a àtoms de nitrogen a les posicions 1,3 i 7 ("NCI Thesaurus").

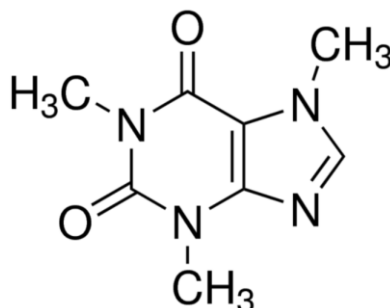


Figura 4. Estructura molecular orgànica de la cafeïna. Font: "Caffeine | Sigma-Aldrich"

En condicions naturals la cafeïna és inodora, es troba en estat sòlid en forma de pols blanc o d'agulles blanques brillants i té un gust amarg ("Caffeine | C8H10N4O2 - PubChem").

A la següent taula es mostren les propietats físiques i químiques més rellevants d'aquest fàrmac:

Taula 4. Propietats i característiques fisicoquímiques de la cafeïna. Font:

<b>Nom IUPAC</b>	1,3,7-trimetilpurina-2,6-diona
<b>Número CAS</b>	58-08-2
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<b>Massa molecular</b>	194'19 g/mol
<b>Temperatura d'ebullició</b>	178 °C
<b>Temperatura de fusió</b>	238 °C
<b>Solubilitat en aigua</b>	2'17 g/100 ml
<b>Densitat</b>	1'23 g/cm <sup>3</sup> a 18 °C

### Toxicitat

La cafeïna és una de les substàncies més ingerides arreu del món degut al seu poder estimulant sobre el sistema nerviós humà.

Tot i ser un compost químic tant usat entre la població, no hi ha suficients proves per assegurar que consumir cafeïna o cafè molt freqüentment provoca lesions al fetge. Contràriament, hi ha estudis que assegurin que la ingesta regular de cafè té efectes protectors modestos contra el desenvolupament de malalties hepàtiques cròniques i càncer de fetge (Caffeine 2012).

Si la consumició de cafeïna es produeix en dosis elevades pot provocar efectes severos al cervell, cor i en la funcionalitat dels músculs.

S'han reportat diversos casos de toxicitat hepàtica originada per la consumició de begudes energètiques que contenen cafeïna, però no s'ha pogut demostrar que aquests efectes adversos són generats per la cafeïna o per altres substàncies presents com vitamines, herbes o altres productes botànics (Caffeine 2012).

## 2.8. Indicadors de qualitat de l'aigua

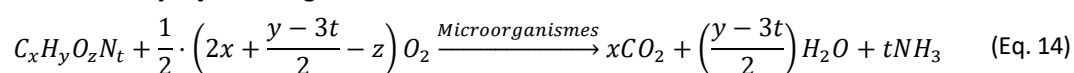
Amb l'objectiu de quantificar la qualitat que té una certa aigua, es mesuren i analitzen uns paràmetres i indicadors determinats obtinguts de l'estudi del medi.

Depenent de la propietat o espècie que s'analitza s'agrupen aquests indicadors en les següents classes:

- **Físics:** cabal, nivell piezomètric, temperatura, terbolesa, etc.
- **Físicoquímics:** sòlids totals (dissolts o en suspensió), conductivitat elèctrica, extractables, etc.
- **Biològics:** matèries inhibidores (Equitox), microorganismes patògens, microorganismes no patògens, etc.
- **Químics:** acidesa (pH), paràmetres d'oxidabilitat (DBO, TOC, DQO i OD), duresa, alcalinitat, etc.

A continuació es farà una breu descripció dels paràmetres d'oxidabilitat, ja que són els indicadors que s'ha decidit centrar-se en l'elaboració del projecte.

- **DBO:** també anomenada demanda bioquímica d'oxigen, és una mesura de la quantitat d'oxigen que necessiten els microorganismes per oxidar la matèria orgànica biodegradable que conté l'aigua. S'avalua mesurant la diferència entre l'oxigen dissolt inicial de l'aigua i l'oxigen dissolt després d'un temps determinat. Es mesura en g d'O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. El procés d'oxidació succeeix mitjançant la següent reacció:



- **TOC:** el carboni orgànic total és una mesura de la concentració de carboni orgànic que es troba present a l'aigua. El paràmetre es pot obtenir mitjançant diverses tècniques, però la que s'ha utilitzat en aquest projecte s'obté mesurant la quantitat de carboni total i carboni inorgànic en

la mostra, sent la diferència entre aquests valors el carboni orgànic total. Es mesura en g de C/m<sup>3</sup>.

- **DQO:** o també anomenada demanda química d'oxigen és una quantificació de la quantitat d'oxigen necessari per a oxidar tota la matèria orgànica present a l'aigua. La mesura d'aquest paràmetre es fa amb un reactiu químic, la concentració del qual es passa a concentració d'oxigen equivalent. Es mesura en g d'O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.
- **OD:** l'oxigen dissolt és un indicador amb el que es mesura la quantitat d'oxigen que hi ha dissolt a l'aigua. L'avaluació d'aquest paràmetre es fa amb un elèctrode selectiu d'O<sub>2</sub>. Es mesura en g d'O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Per finalitzar l'apartat és important definir el concepte toxicitat. La toxicitat és la capacitat d'una substància de generar perjudicis a un organisme viu. Aquesta capacitat nociva és intrínseca de la substància i pot ser modificada per factors com: la dosis subministrada i/o absorbida, la via d'administració o la distribució en el temps de la dosis (Servicio de prevalencia de Valencia CSIC 2008).

En aquest projecte s'ha decidit estudiar la disminució del carboni orgànic total present com a indicador de qualitat de l'aigua, mesurant-se amb l'equip analític TOC.

## 2.9. Model semi-empíric

Amb l'objectiu d'analitzar l'evolució de la mineralització d'una mostra contaminada, s'ha ajustat un model semi-empíric de pseudo-primer-ordre mitjançant el criteri de mínims quadrats a totes les dades obtingudes de tots els experiments realitzats al laboratori.

Amb aquest ajust s'obtenen dos paràmetres ( $\xi^{max}$  i  $k$ ), els valors dels quals donen informació per analitzar el comportament del sistema.

L'expressió analítica que permet calcular la concentració de TOC en un moment determinat de temps és la següent (Pérez-Moya et al. 2017):

$$[TOC] = [TOC]^{\infty} + ([TOC]^0 - [TOC]^{\infty}) \cdot e^{-k_{TOC} \cdot t} \quad (\text{Eq. 15})$$

El terme  $[TOC]^{\infty}$  és la concentració de TOC un cop el sistema ha arribat a una mineralització màxima estable, el factor  $[TOC]^0$  és la concentració de TOC inicial, i el factor  $[TOC]$  es refereix a la concentració de TOC a un instant de temps determinat.

El paràmetre  $\xi^{max}$  es pot calcular mitjançant el termes explicats anteriorment.

$$\xi^{max} = \frac{[TOC]^0 - [TOC]^\infty}{[TOC]^0} [TOC]^\infty \quad (\text{Eq. 16})$$

És important definir el terme  $\xi$  com la conversió experimental del carboni orgànic total a un cert instant de temps. Aquest factor anirà augmentant en funció del temps si la substància es va mineralitzant. La conversió es calcula a partir del rati  $[TOC]/[TOC]^0$  mitjançant la següent fórmula:

$$\xi = 1 - \frac{[TOC]}{[TOC]^0} \quad (\text{Eq. 17})$$

Expressant l'equació 15 en termes de conversió, s'obté l'expressió del model semi-empíric aplicat:

$$\xi = \xi^{max} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (\text{Eq. 18})$$

Com s'ha explicat amb anterioritat, els dos paràmetres que caracteritzen el model i donen una visió del rendiment de la mineralització són  $\xi^{max}$  i  $k$ .

El paràmetre  $\xi^{max}$  és el valor de la conversió un cop el sistema ha arribat a una conversió constant, és a dir, el valor de conversió que per molt que passi el temps la mineralització de la substància no augmentarà més.

Al ser una conversió, el valor d'aquest paràmetre s'ha de trobar entre 0 i 1. Si fos negativa ens indicaria que s'està generant matèria orgànica en comptes de mineralitzar-se, i si fos major a la unitat significaria que s'ha mineralitzat més matèria orgànica que la que hi ha.

El paràmetre  $k$  és el pendent de la regió lineal del sistema, és a dir, el pendent de la recta als instants inicials de l'experiment. Aquest paràmetre està directament relacionat amb la velocitat de mineralització del procés, augmentant el seu valor si la substància es mineralitza més ràpidament als períodes inicials i disminuint si el contaminant es mineralitza més lentament.

En resum, els indicadors que determinen com es comporta el sistema si es modifiquen les variables (concentració d' $H_2O_2$  i radiació aplicada en el cas dels assajos preliminars i concentració d'ions clorur i sulfats en la resta d'assajos) són els paràmetres del model  $\xi^{max}$  i  $k$ .

## 2.10. Disseny d'experiments (DOE)

Amb l'objectiu d'analitzar la influència de la concentració de clorurs i sulfats al procés foto-Fenton i planificar els assajos necessaris a fer, s'ha realitzat un disseny d'experiments. És important destacar que s'ha aplicat el mateix DOE a l'hora de plantejar els experiments amb paracetamol, carbamazepina i la mescla d'aquests dos amb cafeïna.

Com a en treballs previs del grup, s'ha realitzat un model factorial del tipus  $2^2$  en estrella amb punt central triple. Els dissenys d'aquest tipus consten de 4 assajos amb coeficients codificats que van des de -1 a 1 passant per 0. S'anomena amb punt triple ja que es realitzen 3 assajos centrals per a poder validar el disseny estadísticament, és a dir, per a comprovar que l'error experimental no sigui massa elevat i la repetibilitat sigui bona. També es realitzen 4 assajos de coeficients que valen  $\sqrt{2}$  i  $-\sqrt{2}$  per ampliar la zona d'estudi.

És important destacar que posteriorment, aquests coeficients codificats es transformaran a valors de concentració d'ions clorurs i sulfats.

A la següent figura es mostra tota l'àrea d'anàlisi d'aquest DOE. El motiu pel qual aquest tipus de DOE s'anomena d'estrella és per la forma que té la zona d'estudi.

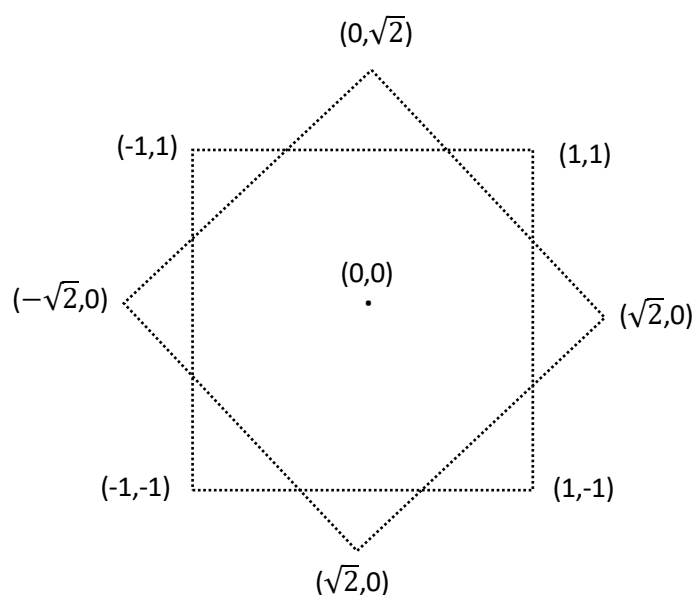


Figura 5. Representació del disseny  $2^2$  en estrella amb punt central triple. Font: pròpia

Les dues variables que caracteritzen aquest disseny són la concentració de clorurs ( $[Cl^-]$ ) i la concentració de sulfats ( $[SO_4^{2-}]$ ). Es va escollir una concentració de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  com a límit inferior, i una concentració de  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  com a límit superior per a les dues variables, sent el valor central d'aquestes de  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Taula 5. Valors que prenen les variables codificats i sense codificar.

	Sense codificar (mg·L <sup>-1</sup> )		Codificat	
	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
<b>Màxim</b>	600	600	1	1
<b>Central</b>	350	350	0	0
<b>Mínim</b>	100	100	-1	-1

Com es mostra a la taula 6 el rang de concentracions tant de clorurs com de sulfats va des de 0 mg·L<sup>-1</sup> a 704 mg·L<sup>-1</sup> un cop s'han afegit els assajos estrella.

Taula 6. Disseny d'experiments amb els valors de les variables codificades i sense codificar.

Assaig	Sense codificar (mg·L <sup>-1</sup> )		Codificat	
	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
<b>A</b>	100	100	-1	-1
<b>B</b>	100	600	-1	1
<b>C</b>	600	100	1	-1
<b>D</b>	600	600	1	1
<b>E</b>	350	350	0	0
<b>F</b>	350	350	0	0
<b>G</b>	350	350	0	0
<b>H</b>	350	0	0	-1,414



I	350	704	0	1,414
J	0	350	-1,414	0
K	704	350	1,414	0



## 3. Mètodes analítics

Amb l'objectiu d'estudiar l'evolució del mecanisme de reacció Fenton/foto-Fenton s'han usat tres mètodes analítics diferents: la mesura de carboni orgànic total (TOC) emprant l'equip TOC, la determinació de la concentració de peròxid d'hidrogen mitjançant l'espectrofotòmetre UV-Visible, i la detecció de la conductivitat del medi amb un conductímetre.

També s'ha emprat un pH-metre per a controlar el valor de pH inicial de la dissolució i un termòmetre per a mesurar la temperatura inicial de l'experiment.

### 3.1. TOC

#### 3.1.1. Fonaments i Equip

A les aigües residuals es poden trobar dos tipus de carboni diferent, el carboni orgànic (TOC) i el carboni inorgànic (IC).

El carboni orgànic es compon dels àtoms de carboni que formen enllaços covalents amb àtoms d'hidrogen o oxigen per a formar compostos orgànics, per exemple el metà ( $\text{CH}_4$ ).

En canvi, el carboni inorgànic s'enllaça amb altres tipus d'àtoms per a formar compostos inorgànics. Els àtoms de carboni inorgànic també es poden enllaçar amb àtoms d'oxigen i hidrogen formant compostos com els ions carbonats ( $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ ) o els carbonats gasosos, com seria el cas del  $\text{CO}_2$ .

La suma del carboni orgànic (TOC) i el carboni inorgànic (IC) present en una mostra s'anomena carboni total (TC).

El fet de mesurar la concentració de carboni orgànic present a la mostra, permet analitzar si la substància contaminant s'està mineralitzant.

Com s'ha explicat anteriorment, el procés de degradació consisteix en el trencament dels enllaços que conformen la substància generant-se subproductes orgànics. El procés de mineralització es basa en la conversió del carboni orgànic, procedent del compost, a carboni inorgànic.

#### Mètodes de mesura del TOC

Un equip analitzador de carboni orgànic (TOC) s'encarrega de mesurar el carboni orgànic present en una mostra. Aquesta mesura es pot fer per tres mètodes diferents: mètode TC-IC, mètode NPOC i mètode POC+NPOC.

El primer mètode consisteix en calcular la concentració de carboni total (TC) i de carboni inorgànic (IC), el valor de la resta entre aquests dos valors és el carboni orgànic total (TOC) present en la mostra. Aquest procés és utilitzat en mostres que generen espuma durant el procés de borbolleig.

El segon procés de determinació del TOC és el mètode NPOC. El NPOC (carboni orgànic no-purgable) és la fracció de carboni orgànic no volatilitzable de la mostra. Aquest mètode consisteix en eliminar el carboni inorgànic de la mostra i mesurar el carboni sobrant. El carboni no eliminat és el carboni orgànic (TOC). El mètode s'utilitza quan la concentració d'IC a la mostra és major a la concentració de TOC, és a dir, quan el TC és gairebé completament IC.

L'últim procediment és el mètode POC+NPOC. El POC (carboni orgànic purgable) és la fracció de carboni orgànic volatilitzable de la mostra. Aquest mètode consisteix en mesurar el NPOC i el POC, considerant la suma dels dos el carboni orgànic total (TOC) que conté la mostra. El NPOC es mesura com s'ha explicat al paràgraf anterior, en canvi el POC es mesura a partir dels productes volatilitzats durant el procés d'eliminació del carboni inorgànic.


Els productes generats són IC (bàsicament  $\text{CO}_2$ ) i POC, per obtenir el valor de concentració del POC el gas que conté aquests productes és oxidat alliberant el  $\text{CO}_2$  durant el procés i detectat pel detector NDIR. Aquest mètode s'utilitza quan la quantitat de POC present a la mostra no és prescindible.

En aquest TFG s'ha optat pel mètode TC-IC per a fer la mesura de concentració de TOC.

## **Equip**

L'equip TOC emprat als experiments és el model TOC-V<sub>CSN</sub> de la marca *Shimadzu*. A continuació, es mostra una imatge de l'instrument de mesura i una taula amb algunes característiques d'aquest.

Taula 7. Característiques TOC-V<sub>CSN</sub>. Font: TOC-V<sub>CSH/CSN</sub> User's Manual

 <p>Figura 6. Analitzador TOC-V<sub>CSN</sub>. Font: pròpia</p>	Rang de mesura	TC: 0 - 25.000 mg·L <sup>-1</sup> IC: 0 - 3.000 mg·L <sup>-1</sup>
	Límits de detecció	TC: 50 µg·L <sup>-1</sup> IC: 4 µg·L <sup>-1</sup>
	Temps de mesura	TC: aproximadament 3 min IC: aproximadament 4 min
	Gas portador	Aire d'alta puresa

### Procés de mesura del TC

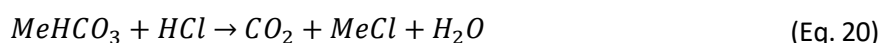
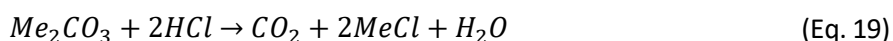
Per a mesurar el TC de la mostres es produeix un procés de combustió a 680°C d'aquesta amb l'objectiu de formar CO<sub>2</sub>. El gas portador transporta el CO<sub>2</sub> i altres productes de combustió fins el deshumidificador on serà refredat i deshidratat.

Seguidament, es passa el gas portador pel depurador halogen fins arribar a la cel·la on es troba l'analitzador de gasos infraroig no-dispersiu (NDIR), on es detecta el diòxid de carboni generat.

El senyal que detecta el NDIR forma un pic, l'àrea del qual és proporcional a la concentració de TC de la mostra. A partir de les rectes de calibratge de l'equip, aquest és capaç de calcular la concentració de TC a través de l'àrea generada pel pic.

### Procés de mesura de l'IC

Per analitzar l'IC que conté una mostra es produeix l'acidificació d'aquesta mitjançant àcid clorhídric amb l'objectiu d'arribar a un pH de 3. A aquest pH els carbonats presents a la mostra generen diòxid de carboni mitjançant les reaccions següents (Eq. 19 i Eq. 20).



El diòxid de carboni produït pels carbonats i el diòxid de carboni dissolt a la mostra són volatilitzats per mitjà del bombolleig amb aire o gas, el qual no conté ni nitrogen ni diòxid de carboni. Aquest gas transporta el CO<sub>2</sub> al detector NDIR on es generarà un senyal a partir del qual es calcularà la concentració d'IC com en el procés de mesura del TC.

A la següent figura es mostra el diagrama de flux del TOC, on es veuen representats, de forma esquemàtica els aparells utilitzats en el procés d'anàlisi TOC.

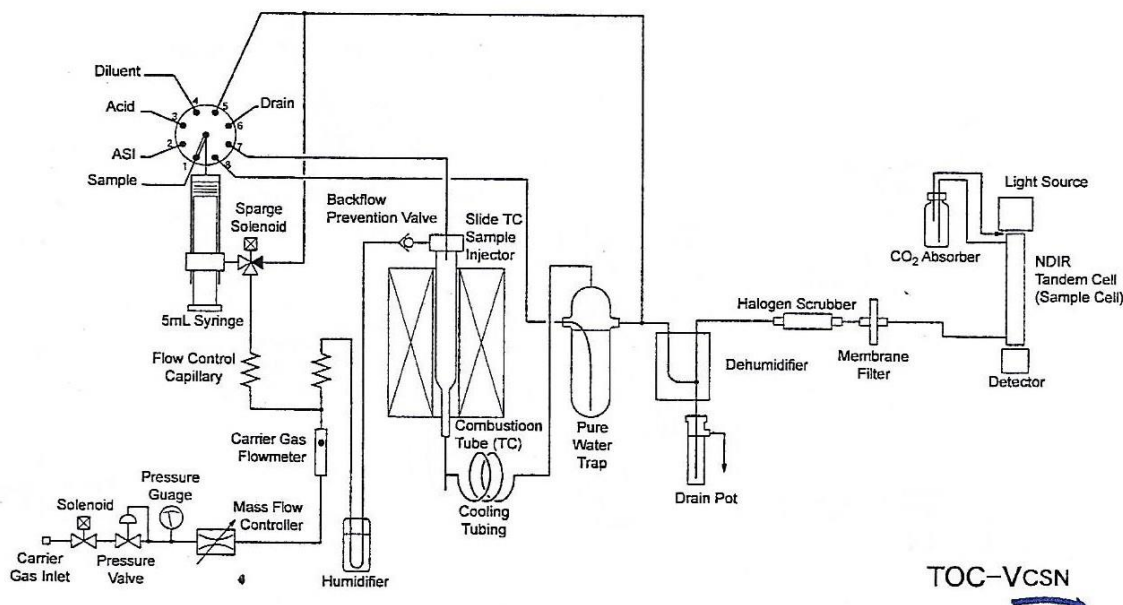


Figura 7. Diagrama de flux del TOC-V<sub>CSN</sub>. Font: TOC-V<sub>CSH/CSN</sub> User's Manual

### 3.1.2. Determinació del carboni orgànic total

L'aparell d'anàlisi TOC consta de diferents rectes de calibratge amb les quals és capaç de calcular la concentració de TC i IC de la mostra que s'examina. Depenent del valor de concentració de TOC inicial de la mostra es seleccionen unes rectes de calibratge de TC i IC determinades.

El valor del TOC teòric inicial es calcula mitjançant l'equació 21. Aquest valor varia depenent del contaminant que s'estigui analitzant, prenent un valor de 24,9 mg·L<sup>-1</sup> en el cas del paracetamol i de 15,08 mg·L<sup>-1</sup> en el cas de la carbamazepina.

$$[TOC]_{inicial\ teòric} = \frac{[Contaminant\ (mg \cdot L^{-1})] \cdot 12 \cdot n^{\circ}\ de\ C\ del\ contaminant}{Pes\ molecular\ del\ contaminant \cdot Puresa} \quad (Eq. 21)$$

Aquest valor és realment important ja que si un assaig dona un valor de concentració de TOC molt dispar respecte al  $[TOC]_{inicial\ teòric}$  significa que la substància no s'ha acabat de dissoldre bé abans de començar l'assaig.

Un cop s'han seleccionat les rectes de calibratge adients es selecciona el número d'injeccions mínimes i màximes que farà l'equip. En tots en assaigs realitzats el número d'injeccions mínimes és sempre de 2 i el màxim és de 3.

Com que la duració de l'anàlisi TOC d'una mostra amb el número d'injeccions seleccionades és d'aproximadament 15 minuts, s'agafen mostres als minuts: 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 i 150.

Les mostres a partir del minut 60 es prenen cada 30 minuts en el cas dels experiments fets amb paracetamol, ja que es considera que arribats a aquests instants de temps el valor de [TOC] ja s'ha estabilitzat suficientment.

Només es pren una mostra als 150 minuts als assajos fets amb la barreja de contaminants, ja que quan s'arribava a les 2 hores d'experiment no s'acabava d'observar una estabilitat en el valor de concentració de TOC.

Quan s'acaba un experiment s'ha de netejar el TOC fent 20 injeccions de TC amb aigua destil·lada. Un cop l'equip està net es tanca la clau d'O<sub>2</sub> i s'apaga l'aparell.

## 3.2. Espectrofotòmetre UV-Visible

### 3.2.1. Fonament

L'espectrofotometria UV-Visible és la branca de l'espectrofotometria que treballa amb la regió UV-Visible de l'espectre de radiació electromagnètica. La zona de l'espectre corresponent a la regió UV va des de longituds d'ona de 190nm a 380nm, i la regió visible va des de longituds d'ona de 380nm a 800nm.

La radiació passa a través de la mostra estudiada, una part d'aquesta radiació és absorbida i l'altra travessa la mostra fins arribar al detector. A partir de la fracció de radiació que impacta sobre el detector es pot generar l'espectre d'absorció de la mostra.

Les molècules passen d'un estat estable a un estat excitat quan absorbeixen energia provinent de la radiació. Cada molècula presentarà uns estats d'excitació diferents depenent dels grups funcionals i tipus d'enllaç que la conformen. Per tant, cada molècula presentarà un espectre d'absorbància únic i característic ja que cada una mostra pics d'absorbància a longituds d'ona determinades.

Quan la molècula retorna de l'estat d'excitació a l'estat fonamental es desprèn calor, radiació, fluorescència o fosforescència, aquest procés s'anomena emissió.

A la següent figura es mostra el salt energètic que experimenta la molècula a l'absorbir la radiació:

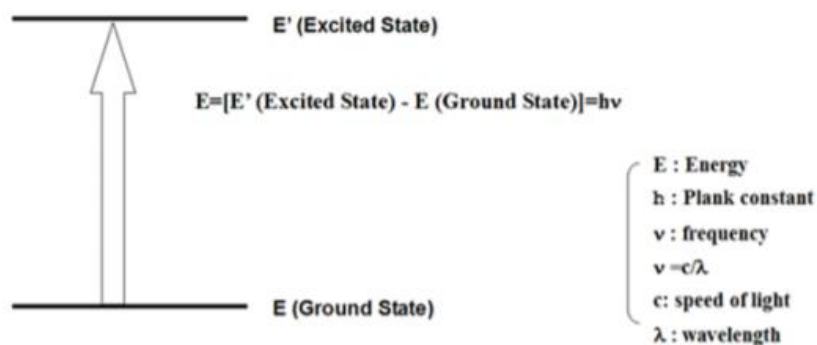


Figura 8. Salt energètic d'una molècula quan absorbeix energia. Font: Assistance 2016

La llei de Beer-Lambert-Bouguer és una equació empírica que permet relacionar l'absorció detectada per l'espectrofotòmetre amb la concentració de la mostra irradiada.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{Eq. 22})$$

On A és l'absorbància,  $\varepsilon$  és el coeficient molar d'absorció de la molècula, b és la longitud que recorre la llum al medi, i c és la concentració de la molècula absorbent del medi. Aquesta llei té certes limitacions, tot i així és força usada a l'actualitat.

En aquest treball s'ha utilitzat un espectròmetre de doble feix, això significa que el feix de fotons és dividit en dos a l'arribar a la mostra. Un feix passa a través del blanc o referència i l'altre travessa la mostra.

El funcionament de l'espectrofotòmetre usat consta de diferents fases. Primer es genera la radiació electromagnètica mitjançant dues làmpades de descàrrega, una de Deuteri i l'altre de Tungstè. Seguidament la llum passa a través del monocromador on es selecciona la longitud d'ona desitjada. Posteriorment es divideix el feix en dos, un travessa el blanc i l'altre la mostra. Finalment la radiació no absorbida és detectada pels detectors (fotodíodes).



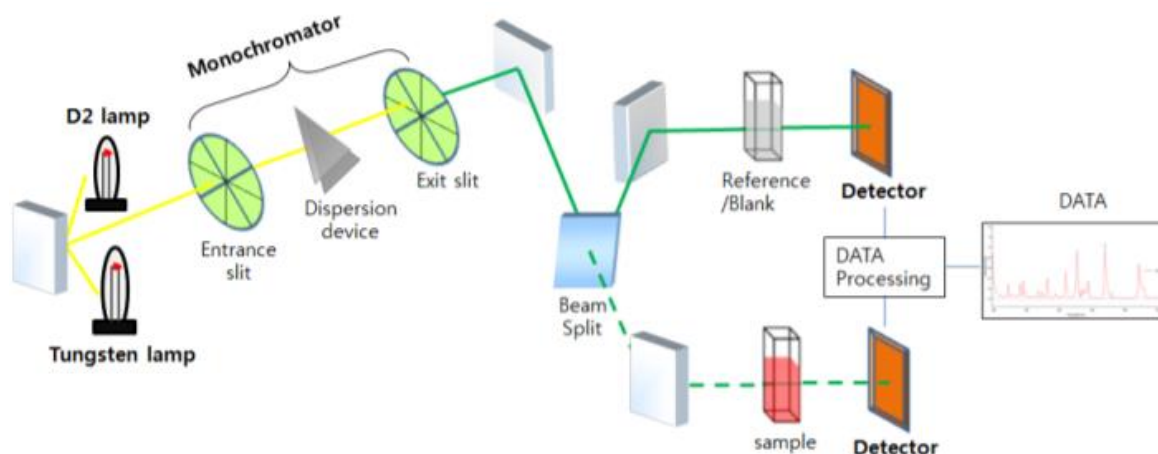


Figura 9. Esquema de les parts que formen l'espectrofotòmetre. Font: Assistance 2016

El material de la cubeta en que es diposita la mostra és crucial a l'hora d'analitzar una dissolució. Els materials que formen les cubetes són plàstic, quars fos i vidre.

Les cubetes de plàstic s'usen quan la longitud d'ona a estudiar es troba entre 380nm a 780nm. Les cubetes de quars fos tenen un ampli rang d'anàlisi, des de 160nm a 1100nm, i s'utilitzen quan la longitud d'ona es troba a la zona ultraviolada. Les cubetes de vidre s'utilitzen a longituds d'ona des de 300nm a 780nm ("Basics of UV-Visible Spectroscopy").

En aquest projecte s'han utilitzat cubetes de plàstic, ja que la longitud d'ona escollida és de 450nm.

### 3.2.2. Equip

S'utilitza l'espectrofotòmetre UV-vis per a poder fer un seguiment de la disminució de la concentració de peròxid d'hidrogen durant la reacció foto-Fenton, ja que si s'està produint correctament, l'absorbància detectada per l'espectrofotòmetre ha d'anar disminuint a mesura que passa el temps, degut a la formació de radicals hidroxils (Eq. 1).

A partir dels valors d'absorbància mesurats es calcula la concentració d' $H_2O_2$  mitjançant una recta de calibratge feta abans de començar els assajos.

L'espectrofotòmetre utilitzat és el model Lambda 365 de la marca *PerkinElmer*, es tracta d'un espectrofotòmetre de doble feix.

A continuació, es mostra una imatge de l'instrument de mesura i una taula amb algunes característiques d'aquest.



Figura 10. Espectrofotòmetre Lambda 365. Font: pròpia

Taula 8. Característiques de l'espectrofotòmetre Lambda 365. Font: LAMBDA 365 UV-Vis Spectrophotometer | PerkinElmer

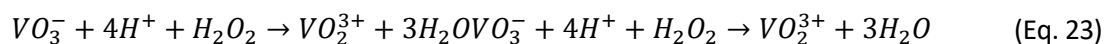
<b>Làmpades de descàrrega</b>	Tungstè-halogen i Deuteri
<b>Temperatura màxima</b>	35 °C
<b>Temperatura mínima</b>	15 °C
<b>Rang d'operació</b>	190 - 1.100nm

### 3.2.3. Determinació de la concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La variació de la concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durant els processos Fenton/foto-Fenton és un factor realment important a seguir. Si el mecanisme de reacció s'està duent a terme correctament, la concentració d'aquest reactiu ha d'anar disminuint, i conseqüentment també ho fa l'absorbància detectada per l'equip.

Per a poder fer la mesura de concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> és molt important aturar la reacció un cop s'ha pres la mostra, ja que si no s'interromp, la concentració de peròxid d'hidrogen continuaria disminuint i la mesura no seria coherent.

El procés d'aturada de la degradació de contaminant es basa en la reacció entre peròxid d'hidrogen i metavanadat amònic en medi àcid.



La reacció consisteix en la formació de l'ió peroxovanadi ( $VO_2^{3+}$ ) a partir de l'oxidació de l'ió vanadat ( $VO_3^-$ ). També es produeix la reducció d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a aigua.

La generació del catió  $VO_2^{3+}$  és essencial, ja que aquest ió presenta un màxim d'absorbància a 450 nm. En conseqüència, aquesta és la longitud d'ona seleccionada a l'espectrofotòmetre UV-Vis.

És important remarcar que s'afegeix un excés de vanadat amònic per a que reaccioni tot el peròxid d'hidrogen present a la mostra presa. Com que la relació estequiomètrica entre el peròxid d'hidrogen i l'ió peroxovanadi és 1 a 1, es determina que la concentració final de peroxovanadat és igual a la concentració inicial de peròxid d'hidrogen.

Les mostres d'absorbància es prenen en aquests minuts: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 i 150.

Per mesurar l'absorbància s'afegeix 1,1 ml de metavanadat amònic 0,062 M (dissolució preparada a l'inici del projecte) en un matràs aforat de 10 ml. A continuació s'addiciona un volum de mostra determinat.

El volum de mostra afegit varia depenent de l'instant de temps en que es trobi l'assaig. A mesura que avança el procés de degradació del contaminant la concentració d' $H_2O_2$  va disminuint i per tant el volum de mostra afegit anirà augmentant. Per poder calcular la concentració d' $H_2O_2$  present a la mostra s'apunta sempre el volum de mostra afegit a cada matràs.

Per calcular la concentració de peròxid d'hidrogen es va realitzar una recta de calibratge a l'inici del projecte que relaciona l'absorbància amb la concentració d' $H_2O_2$ .

Per obtenir aquesta recta de calibratge es van preparar 10 patrons de concentracions conegudes i es van anotar les absorbàncies obtingudes.

Taula 9. Valors de concentració de peròxid d'hidrogen i absorbància de tots els patrons de la recta de calibratge.

Patró	Concentració d' $H_2O_2$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Absorbància a 450 nm
1	0	0,003
2	3	0,033
3	6	0,058
4	24	0,218
5	48	0,424
6	66	0,594

7	90	0,811
8	120	1,059
9	150	1,322
10	180	1,558

A partir d'aquests valors es calcula una recta de regressió lineal obtenint-se la recta de calibratge següent, la qual té un coeficient de correlació quadràtic de 0,9997:

$$\text{Absorbància} = 0,0087 \cdot [H_2O_2] + 0,0099 \quad (\text{Eq. 24})$$

Mitjançant l'equació de la recta de calibratge s'aïlla la concentració de peròxid d'hidrogen. Aquest valor se'l multiplica per 10 ml (volum del matràs aforat) i se'l divideix pel volum de mostra afegit per obtenir la concentració d' $H_2O_2$  real.

### 3.3. Conductímetre

La conductivitat elèctrica és la magnitud encarregada de mesurar la concentració iònica i activitat d'una dissolució. Es tracta d'un indicador de la qualitat de l'aigua, com major sigui la conductivitat detectada major serà la concentració de sals inorgàniques presents a la mostra.

#### 3.3.1. Fonament

Un conductímetre és un equip capaç de mesurar la conductivitat elèctrica d'una dissolució. Generalment, consta d'un potenciòmetre i dos elèctrodes platí. Els dos elèctrodes que formen la cel·la són l'elèctrode de referència (el voltatge mesurat per aquest és conegut) i l'elèctrode que mesura el voltatge de la mostra.

El potenciòmetre és un aparell capaç de mesurar la diferència de potencial entre aquests dos elèctrodes. A partir d'aquesta diferència de potencial es calcula la resistència de la dissolució mitjançant la llei d'Ohm i consegüentment el valor de conductivitat elèctrica del medi.

En aquest projecte s'ha fet un seguiment de la conductivitat de la mostra per comprovar si a l'afegir una major concentració de clorurs i sulfats també augmentava la conductivitat elèctrica del medi.

### 3.3.2. Equip

El conductímetre utilitzat és el model Basic 30 de la marca CRISON. A continuació es mostra una imatge de l'equip i una taula amb les característiques bàsiques d'aquest:

Taula 10. Característiques bàsiques del conductímetre Basic 30. Font: Conductímetro de Sobremesa BASIC 30, CRISON®


	<p>Escala de mesura</p>	<p>0'01 <math>\mu</math>S/cm - 1.000 mS/cm</p>
	<p>Error de mesura</p>	<p><math>\leq 0'5\%</math></p>
	<p>Modes de mesura</p>	<p>Per estabilitat i en continu</p>
	<p>Temperatura de referència</p>	<p>20 o 25 <math>^{\circ}</math>C</p>

Figura 11. Conductímetre Basic 30. Font: pròpia

L'equip és capaç de mesurar la conductivitat per dos mètodes de mesura diferents: el mode de mesura per estabilitat, en que l'instrument mostra el valor de la mesura quan considera que és estable eliminant així l'error humà; i el mode de mesura en continu, utilitzat per a fer un seguiment continu de la conductivitat de la dissolució.

Aquest conductímetre consta de dos elèctrodes de platí amb el cos de vidre, un dels quals conté un element compensador de temperatura.



Figura 12. Elèctrodes de platí del conductímetre. Font: Conductímetre de Sobremesa BASIC 30, CRISON®

### 3.4. pH-metre

El pH és un factor de vital importància als processos foto-Fenton, ja que proporciona una mesura de l'acidesa o basicitat de la dissolució.

Com s'ha explicat en apartats anteriors, si no es treballa al pH òptim (2'8) es poden formar diferents compostos paràsits no desitjats que alenteixen el procés de degradació del contaminant. Per aquest motiu és un paràmetre que és necessari tenir-lo controlat .

#### 3.4.1. Fonament

L'aparell encarregat de mesurar el pH d'una dissolució s'anomena pH-metre. Aquest equip consisteix en dos elèctrodes envoltats d'una membrana de vidre selectiva als ions  $H^+$ . Hi ha dos tipus d'elèctrode en un pH-metre: un elèctrode de referència (Ag/AgCl) i un elèctrode de vidre.

Els dos elèctrodes es poden unir com a un de sol formant un elèctrode combinat.

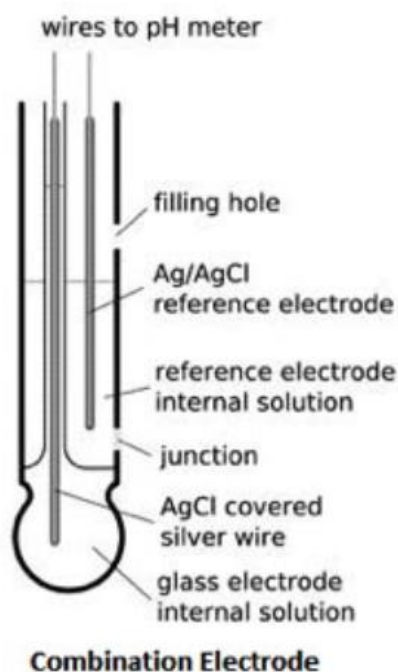


Figura 13. Esquema d'un elèctrode combinat. Font: PH Electrode Types and Uses - Grainger KnowHow

L'aparell funciona mesurant la diferència de potencial originada entre els dos elèctrodes i la transforma en un valor de pH. La membrana de vidre atrau els ions  $H^+$  i aquests són intercanviats amb altres ions presents a la membrana generant així la diferència de potencial mencionada.

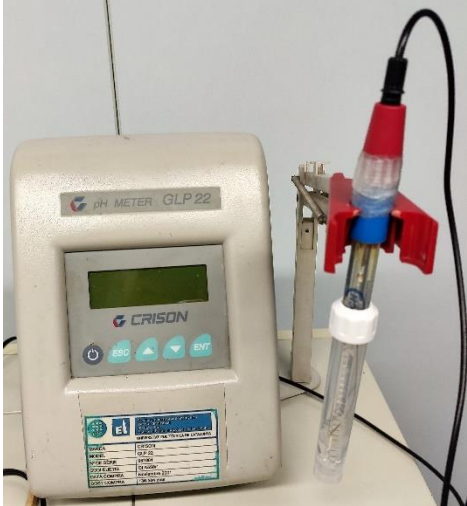
### 3.4.2. Equip

En aquest treball s'han utilitzat dos pH-metres diferents: el model GLP 22 de la marca *CRISON* i el model EDGE Dedicated de la marca *HANNA*. Es va començar usant el pH-metre de la marca *CRISON* però va arribar a un punt en que va deixar de funcionar i es va optar pel pH-metre de la marca *HANNA*.


És important remarcar que els dos equips s'han calibrat cada cop que es feia un nou experiment evitant així possibles errors en la mesura del pH inicial.

A continuació es mostren les imatges i característiques bàsiques dels dos aparells.

Taula 11. Característiques bàsiques del pH-metre GLP 22. Font: PH-Metro de Sobremesa GLP 22, CRISON®

 <p>Figura 14. pH-metre GLP 22 de la marca CRISON. Font: pròpia</p>	Escala de mesura	De -2 a 16
	Error de mesura	$\leq 0,003$
	Reproductibilitat	$\pm 0,01$

Taula 12. Característiques bàsiques del pH-metre EDGE Dedicated. Font: EDGE PH/ORP/Temperatur

 <p>Figura 15. pH-metre EDGE Dedicated de la marca HANNA. Font: pròpia</p>	Escala de mesura	De -2 a 16
	Resolució de pH	0,001
	Escala de mesura	$\pm 0,01$



### 3.5. Temperatura

Com s'ha explicat en apartats anteriors, la influència de la temperatura al mecanisme de reacció foto-Fenton és realment transcendent. Per tant cal mesurar el valor inicial d'aquesta en cada experiment que es fa.

S'ha mesurat la temperatura amb el termòmetre que es mostra a la següent imatge:



Figura 16. Termòmetre utilitzat. Font: pròpia



## 4. Mètodes experimentals

En aquest apartat es mostrarà i s'explicarà tot el muntatge experimental, les condicions i codificació dels experiments fets, i els aspectes de seguretat i medi ambient referents al treball al laboratori.

### 4.1. Muntatge i condicions experimentals

A la següent imatge es mostra el muntatge experimental on s'han realitzat tots els assajos.



Figura 17. Muntatge experimental on s'han fet els experiments. A la imatge es mostra el reactor, la bomba, el pH-metre, les llums UV i la placa calefactora. Font: pròpia

El muntatge experimental consta dels següents elements:

- Reactor encamiset de vidre amb una capacitat de 2 L.
- Dues làmpades UV-C Helix-Max de 5W i 9W.
- Un pH-metre de la marca CRISON. Quan aquest es va espatllar es va utilitzar el pH-metre de la marca HANNA que es mostra a la imatge.
- Una bomba peristàtica.
- Una placa calefactora que també funciona com agitador magnètic.

- Un conductímetre de la marca CRISON, tot i que no es mostra a la imatge.

Quan es realitzen experiments al laboratori és necessari que tot el material que s'utilitzi estigui net i ben ordenat i que els equips d'anàlisi estiguin encesos i calibrats.

És important destacar que es prenen mostres a diferents instants de temps depenent del paràmetre que es vulgui analitzar.

La duració dels experiments fets amb paracetamol i carbamazepina és de 120 minuts, en canvi, els experiments fets amb la barreja de paracetamol, carbamazepina i cafeïna duren 150 minuts. S'han escollit aquestes duracions per a poder arribar a l'estat en que la conversió del contaminant s'estabilitza, trigant més en el cas de la barreja.

Com s'ha explicat al capítol anomenat "Fonament", hi ha molts factors que influeixen al mecanisme de reacció Fenton/foto-Fenton. A continuació s'exposaran aquells factors que s'han fixat a l'hora de fer el treball experimental:

- **Concentració de contaminant:** els experiments fets amb paracetamol s'han fet a una concentració de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i els fets amb carbamazepina s'han realitzat a una concentració de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . S'han escollit aquestes concentracions per a es pugui visualitzar correctament la disminució de la concentració de TOC. La concentració de paracetamol, carbamazepina i cafeïna dels assajos de la barreja s'explica a l'apartat de "Barreja" del capítol "Resultats i discussió".
- **Concentració de  $\text{Fe}^{2+}$ :** tots els assajos s'han realitzat amb una concentració de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . S'ha optat per aquesta concentració perquè és la concentració màxima legal de  $\text{Fe}^{2+}$  que pot ser abocada a aigües residuals a Espanya (DOGC 2003).
- **Concentració d' $\text{H}_2\text{O}_2$ :** la concentració emprada d'aquest reactiu als assajos amb paracetamol és de  $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , als assajos amb carbamazepina és de  $118 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i als assajos de la barreja és de  $202,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Aquestes concentracions es corresponen amb el valor estequiomètric calculat a partir de les reaccions dels contaminants amb el reactiu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El motiu pel qual s'ha optat per la concentració estequiomètrica s'explica amb més deteniment al capítol de "Resultats i discussió".
- **Concentració d'ions clorurs i sulfats:** les concentracions dels ions són les variables del DOE realitzat. El compost que aporta els ions  $[\text{Cl}^-]$  a la matriu és el KCl. En el cas dels ions  $[\text{SO}_4^{2-}]$  es va decidir usar els compostos  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{MgSO}_4$  ja que els dos es troben presents a les aigües residuals. El rang de valors que prenen les concentracions d'aquests anions va des de  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  fins a  $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  passant per 100, 350,  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'elecció d'aquestes concentracions ja s'ha explicat a l'apartat "Disseny d'experiments (DOE)" del capítol "Fonaments".

- **pH:** el pH de la dissolució és de  $2,8 \pm 0,1$ . S'ha escollit aquest valor de pH ja que és el pH òptim en els processos Fenton/foto-Fenton.
- **Temperatura:** es manté una temperatura de  $25 \pm 2$  °C ja que són les condicions de temperatura ambientals.
- **Llum:** la radiació aplicada en tots els assajos és sempre de 14W.
- **Agitació:** es manté sempre una agitació entre 300 rpm i 500 rpm.

## 4.2. Codificació dels assajos

Es poden agrupar els experiments realitzats en dos grups diferents: aquells en que s'afegeix una matriu amb ions clorurs i sulfats, i aquells que no.

Els experiments exempts d'aquests ions prenen la següent codificació:

Concentració de contaminant ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )\_ Concentració de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )\_ Concentració d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )\_ Activació de la llum (ON/OFF)\_ Potència lumínica (5/9/14W)

Un experiment fet amb una concentració de paracetamol de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , d' $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i una potència lumínica de 14W es codificaria així:

40\_10\_189\_ON\_14

El format de la codificació d'aquells experiments en que s'ha afegit una matriu amb ions clorurs i sulfats és el següent:

M\_ Concentració de clorurs ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )\_ Concentració total de sulfats ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

És important destacar que tots els experiments que tenen aquest tipus de codificació s'han fet a les mateixes condicions de concentració de contaminant, de  $\text{Fe}^{2+}$ , d' $\text{H}_2\text{O}_2$  i radiació UV. La lletra M fa referència a que s'ha afegit una matriu a l'assaig.

Un experiment fet amb una concentració d'ions clorur de  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i una concentració d'ions sulfat de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  es codificaria així:

M\_350\_100

### 4.3. Seguretat i medi ambient

A l'hora de treballar en un laboratori d'enginyeria química és de vital importància seguir unes normes de seguretat, tenir cura al manipular productes químics i els instruments de treball, i fer una gestió correcta dels residus generats al fer els experiments. També és important conèixer el protocol d'actuació en cas d'accident per evitar lesions.

A més a més, és essencial estar informat de la localització al laboratori dels següents elements:

- Renta ulls, extintors, mantes ignífugues i dutxa.
- Sortides del laboratori.
- Contenedors de residus líquids i sòlids.

Les normes fonamentals generals i de manipulació de productes químics són les següents:

- Ús de guants quan s'usen productes químics.
- Ús de bata i ulleres de seguretat.
- Vestir sempre amb pantalons llargs i sabates cobertes.
- Recollir-se el cabell en cas que sigui necessari.
- No es pot ni menjar ni veure al laboratori.
- Mantenir el lloc de treball net i ordenat.
- Consultar la fitxa de seguretat quan es manipula un producte químic.
- Manipular els productes que desprenen vapors tòxics o inflamables a la vitrina usant l'extractor de gasos.
- No retornar cap recipient usat al recipient original per no contaminar el producte.
- Quan s'afegeixi un reactiu a un altre s'ha de fer agitant i sense pressa.

A l'hora de fer la gestió dels residus generats s'han seguit les següents indicacions:

- Els residus generats sense presència de metalls pesants han estat neutralitzats i abocats a la pica d'acord amb els límits de concentració que s'apliquen a Espanya.
- Les dissolucions que contenen vanadi (metall pesant) s'han abocat al contenidor que es mostra a la figura 18.



Figura 18. Contenidor de solucions aquoses àcides amb metalls pesants. Font: pròpia





## 5. Resultats i discussió

En aquest projecte s'han estudiat els possibles efectes que poden tenir els ions clorurs i sulfats en el procés de degradació i mineralització del paracetamol, la carbamazepina i una mescla de les substàncies anteriors afegint la cafeïna.

Abans d'iniciar el treball pràctic al laboratori es va fer un estudi previ de tots els experiments fets per alumnes en anys anteriors, tant pel paracetamol com per la carbamazepina. Aquest anàlisi va consistir en estudiar totes les dades de concentració de TOC dels assajos blancs i preliminars.

Seguidament, es va ajustar el model semi-empíric de pseudo-primer-ordre als assajos preliminars per obtenir els paràmetres  $\xi^{max}$  i  $k$  corresponents. L'estudi d'aquests experiments es pot trobar als apartats anomenats "Blancs" i "Preliminars" de les seccions "Paracetamol" i "Carbamazepina".

A continuació es mostra un diagrama de caixes de tots els passos que s'han fet per a la realització del projecte:

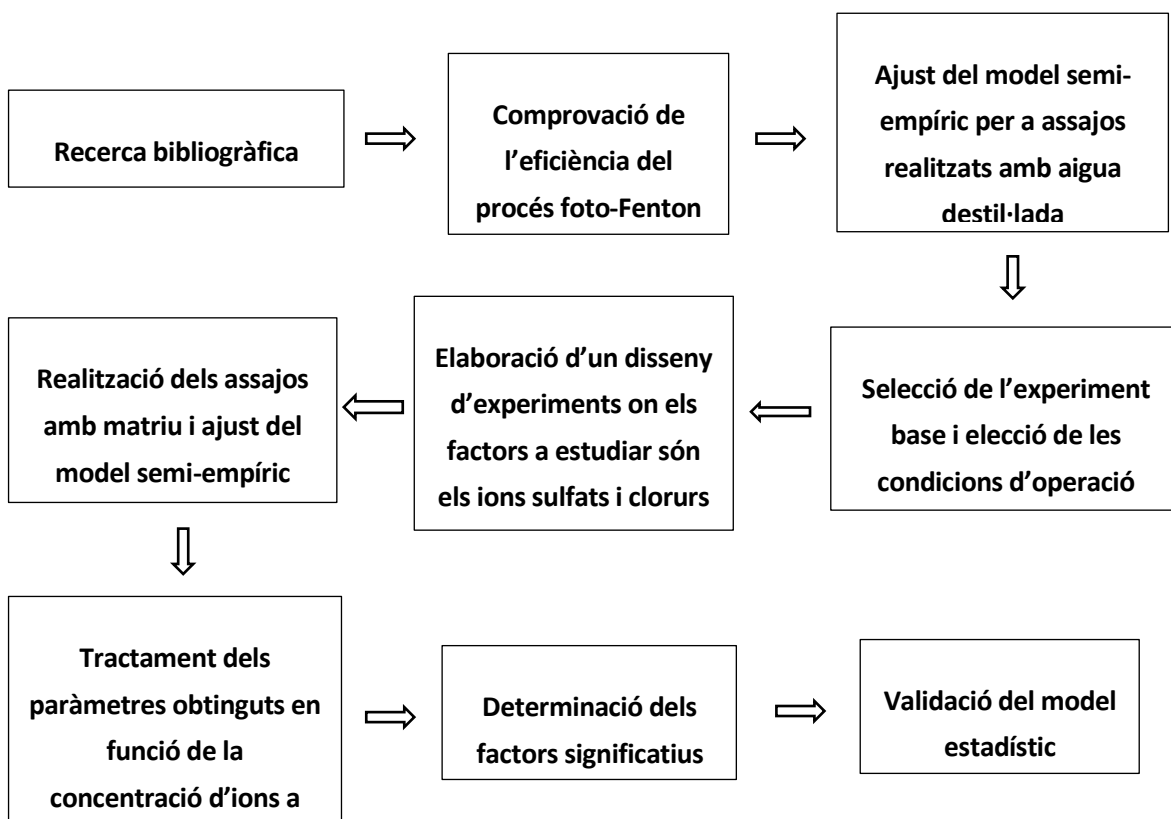


Figura 19. Diagrama de blocs del projecte.

El primer pas és la recerca bibliogràfica de tots els aspectes que abasta el projecte. A continuació es comprova si el procés foto-Fenton augmenta el rendiment de degradació i mineralització del

contaminant. Seguidament s'ajusta el model semi-empíric als experiments preliminars fets en matrius d'aigua desionitzada, obtenint-se els paràmetres característics del model. Tot seguit, es selecciona l'experiment base i s'acorden les condicions d'operació amb les quals es faran tots els assajos del DOE.

Seguidament, es realitzen tots els experiments del DOE variant les concentracions de clorurs i sulfats presents. Amb les dades obtingudes s'ajusta el model semi-empíric per obtenir els paràmetres d'aquest.

A continuació es fa el tractament de dades amb el programa *Minitab* pels dos paràmetres, i es realitzen les validacions dels models obtinguts mitjançant un experiment que no forma part del DOE però es troba dins del rang d'estudi.

## 5.1. Paracetamol

### 5.1.1. Blancs

Abans de començar amb la discussió dels resultats obtinguts és important remarcar que tots els experiments s'han fet a una concentració inicial de paracetamol de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Es va escollir aquest valor degut a que si la concentració fos menor no s'apreciaria bé la evolució de la mineralització de la substància. En canvi, si la concentració inicial de contaminant fos superior a  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  el temps de treball de cada assaig hauria de ser superior per arribar a observar una mineralització final estable, provocant un augment de càrrega experimental de treball no corresponent amb un projecte d'aquestes característiques.

Els experiments blancs són assajos que es fan per veure què succeeix quan no hi ha presència o hi ha una variació d'un dels components d'operació ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i llum). Per a fer aquesta observació s'han analitzat els assajos blancs realitzats en anys anteriors.

Per analitzar l'evolució del sistema es calcula un rati a partir dels valors de concentració de carboni orgànic total a diferents instants de temps. Aquests rati és la divisió del valor del TOC a un instant de temps determinat ( $[\text{TOC}]$ ) entre el valor de TOC inicial ( $[\text{TOC}]_0$ ). Aquesta fracció permet realitzar el seguiment del rendiment de mineralització de la substància analitzada.

A la següent gràfica es mostren el rati  $[\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0$  dels experiments blancs en funció del temps.

És important remarcar que la codificació dels experiments és l'explicada a l'apartat de mètodes experimentals.

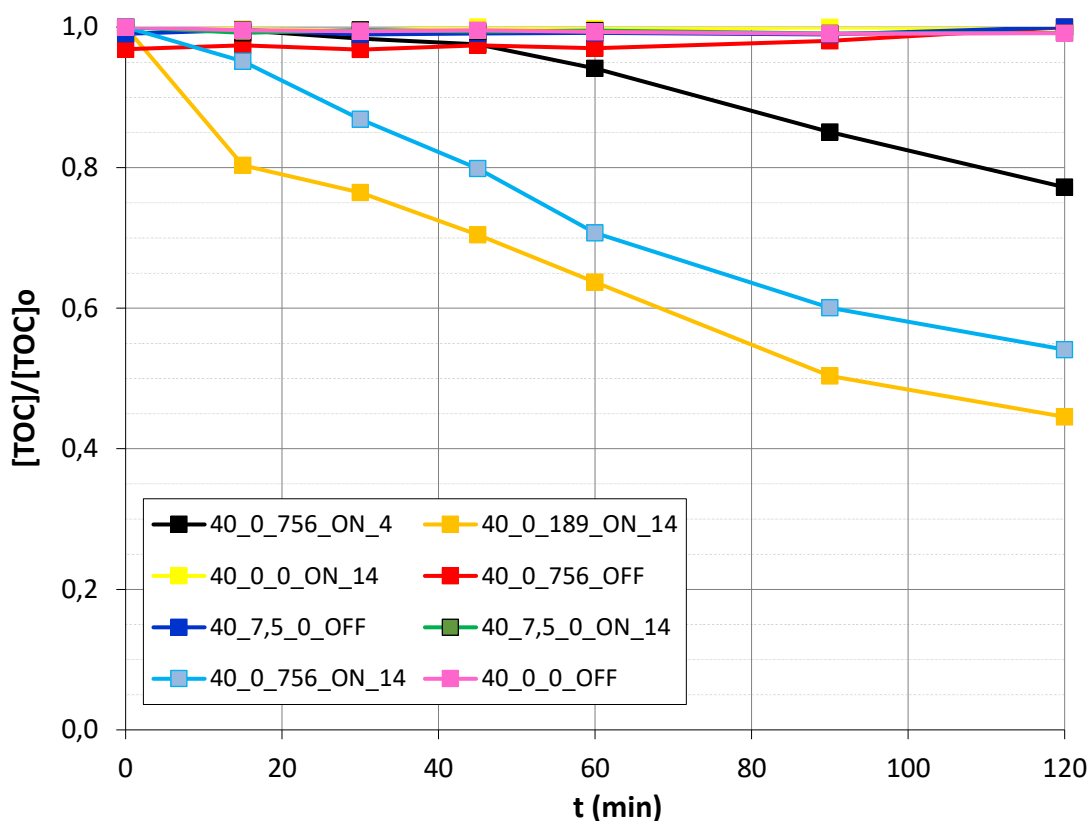


Figura 20. Evolució de  $[TOC]/[TOC]_0$  en funció del temps dels experiments blancs del paracetamol. Tots els experiments s'han realitzat a la mateixa concentració de paracetamol ( $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Els experiments segueixen el següent tipus de codificació:  $[PCT]_{[Fe^{2+}][H_2O_2]_{Llum}}(ON/OFF)_{Potència}$  aplicada.

Al comparar els resultats dels experiments 40\_0\_756\_ON\_4, el 40\_0\_756\_OFF i 40\_0\_756\_ON\_14, es poden observar diferències en els seus comportaments. Aquests assajos es van dur a terme en les mateixes condicions de concentració inicial de  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$ , però a radiacions diferents. Es pot observar que els assajos als que se li ha aplicat radiació presenten mineralització de la substància, en canvi, l'experiment 40\_0\_756\_ON\_OFF no presenta cap disminució de la concentració de carboni orgànic total.

Per tant, es pot determinar que es produeix mineralització sense la presència de  $Fe^{2+}$ , i que aquesta augmenta a mesura que la radiació és més elevada. Això és degut a que el reactor és de quars i permet l'entrada de radiació de 254 nm, aquesta radiació en presència d' $H_2O_2$  és per si mateix un procés d'oxidació avançada que conviu, en aquest cas, amb el foto-Fenton, el  $H_2O_2/UV$ .

Els experiments 40\_7,5\_0\_OFF i 40\_7,5\_0\_ON\_14 es van fer sense presència de peròxid d'hidrogen, amb la mateixa concentració de  $Fe^{2+}$  i a radiacions diferents. Es pot observar que en els dos assajos la mineralització és nul·la, en conseqüència, es pot deduir que si no hi ha peròxid d'hidrogen al sistema no es produeix mineralització de la substància.

Si es comparen els assajos en que no s'ha afegit ni  $\text{Fe}^{2+}$  ni  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40\_0\_0\_ON\_14 i 40\_0\_0\_OFF) es pot veure que la substància no es degrada, independentment de la radiació incident. Per tant no es produeix fotòlisis.

Els experiments 40\_0\_189\_ON\_14 i 40\_0\_756\_ON\_14 només es diferencien en la concentració inicial d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . El primer té una concentració de peròxid d'hidrogen de  $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , que és l'estequiomètrica (calculada a partir dels coeficients estequiomètrics de la reacció). En canvi, el segon té una concentració de peròxid d'hidrogen quatre vegades superior al valor estequiomètric ( $756 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Es pot observar que en els dos experiments hi ha mineralització, però la mineralització és més elevada en l'experiment en que la concentració de peròxid d'hidrogen inicial és de  $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Per tant un excés de reactiu fa que aquest es gasti de forma no eficient reaccionant probablement amb els mateixos radicals hidroxils generats prèviament.

En conclusió, es pot observar que es produeix mineralització en aquells assajos amb presència d' $\text{H}_2\text{O}_2$  i que augmenta com major sigui la radiació incident.

### 5.1.2. Preliminars

És necessari analitzar els assajos preliminars per a decidir quines han de ser les condicions experimentals aplicades als experiments futurs i escollir el que serà l'experiment base.

#### **Efectes Fenton i foto-Fenton**

Primerament s'ha d'analitzar si la mineralització augmenta quan s'aplica radiació, és a dir, comprovar si el contaminant mineralitza més en un procés foto-Fenton que en un Fenton.

Per a fer aquesta comparació s'han analitzat les dades de tres experiments fets en les mateixes condicions però variant la llum aplicada.

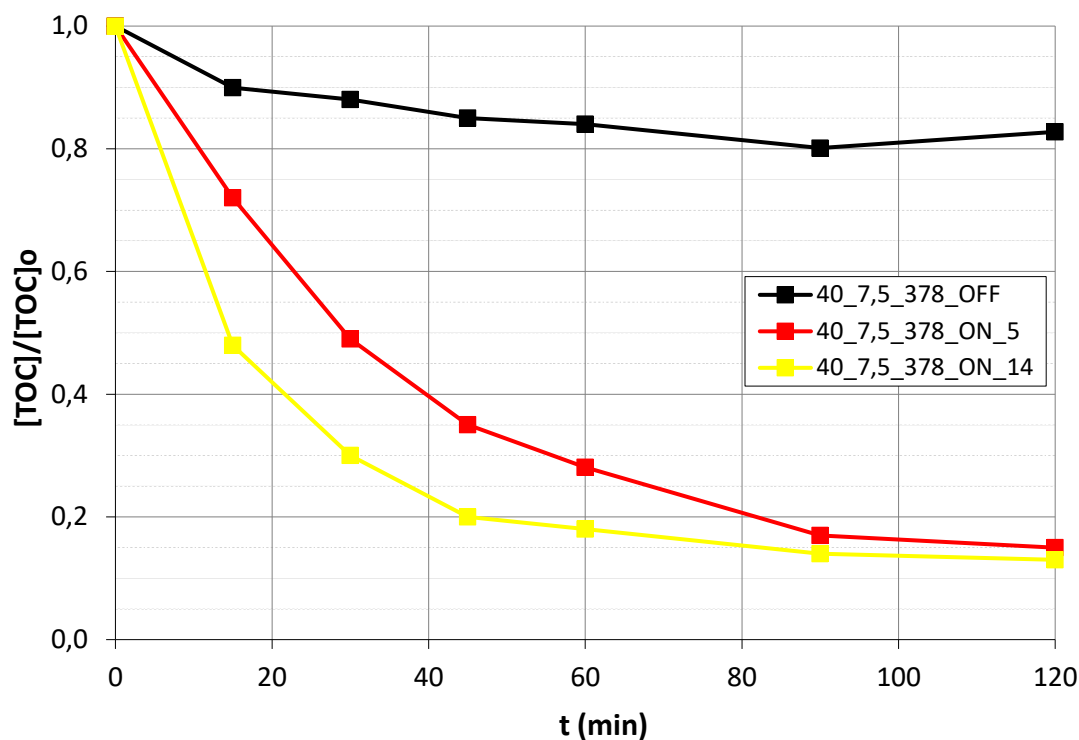


Figura 21. Evolució de  $[TOC]/[TOC]_0$  en funció del temps d'experiments Fenton i foto-Fenton. La codificació dels experiments segueix el següent format: [PCT]\_[Fe<sup>2+</sup>][H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][Llum (ON/OFF)]\_Potència aplicada. Tots els experiments s'han fet a les mateixes concentracions de paracetamol, Fe<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Com es pot observar, en l'experiment Fenton (40\_7,5\_378\_OFF) la mineralització és molt baixa ja que només s'arriba a un valor de  $[TOC]/[TOC]_0$  màxim del 80%.

Els dos experiments foto-Fenton (40\_7,5\_378\_ON\_5 i 40\_7,5\_378\_ON\_14) presenten una mineralització molt més elevada, arribant a una desaparició del 83% del contaminant a les 2 hores d'experiment. També es pot percebre que quan la potència de la llum aplicada és major la mineralització és més alta en tots els punts, tot i que la mineralització final és molt semblant.

Es pot concloure que la mineralització augmenta considerablement en experiments foto-Fenton, i que aquesta és superior quan major és la radiació aplicada dins del nostre rang d'estudi (4 - 14W).

### **Mineralització dels experiments preliminars**

Un cop s'ha demostrat que la mineralització augmenta en experiments foto-Fenton, s'analitzen els experiments preliminars per a realitzar les decisions pertinents.

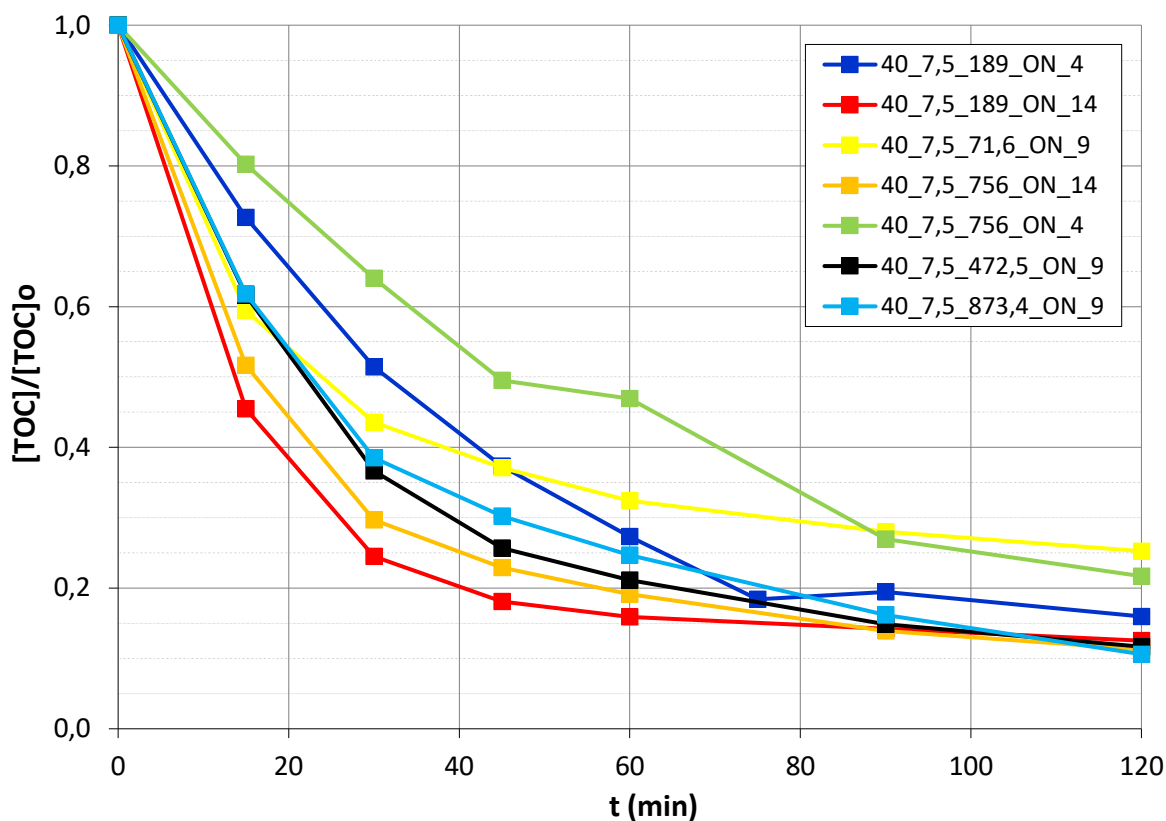


Figura 22. Evolució de  $[TOC]/[TOC]_0$  en funció del temps d'experiments preliminars. La codificació dels experiments segueix el següent format:  $[PCT]_{[Fe^{2+}]_{[H_2O_2]_{Llum (ON/OFF)_{Potència aplicada}}$ . Tots els experiments s'han fet a les mateixes concentracions de paracetamol i  $Fe^{2+}$ ,  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i  $7,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivament.

Primer es comparen els dos experiments fets a una concentració inicial de peròxid d'hidrogen de  $756 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (40\_7,5\_756\_ON\_4 i 40\_7,5\_756\_ON\_14). Es pot observar que la mineralització final és més elevada en l'experiment ON\_14 (90% aprox.) que a l'experiment ON\_4 (80% aprox.). Aquesta comparació serveix per determinar que com major sigui la radiació aplicada major serà la mineralització del contaminant.

Per avaluar l'efecte que té la variació de concentració d' $H_2O_2$ , s'han analitzat els experiments en que l'únic factor que es canviava era aquest, és a dir, els següents assajos: 40\_7,5\_71,6\_ON\_9, 40\_7,5\_472,5\_ON\_9 i 40\_7,5\_873,4\_ON\_9. Bàsicament s'ha fet un experiment amb una  $[H_2O_2]_0$  menor a l'estequiriòmica, un amb una concentració de peròxid d'hidrogen 2,5 vegades superior, i un a una concentració molt superior a  $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Es pot observar que quan s'afegeix una concentració menor a  $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la mineralització és menor en tot moment. En canvi, si la  $[H_2O_2]_0$  és superior a l'estequiriòmica, la desaparició de contaminant és considerablement superior arribant a valors de mineralització del 90% de la mostra. Cal esmentar que

no s'aprecien diferències significatives entre l'experiment realitzat a  $472,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i el realitzat a  $873,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Seguidament es comparen els assajos 40\_7,5\_189\_ON\_14 i 40\_7,5\_756\_ON\_14. Aquests només es diferencien en la concentració de peròxid d'hidrogen inicial afegida.

Es pot observar com els dos experiments tenen una evolució molt semblant, arribant ambdós a valors de  $[\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0$  als 120 minuts de 0,1 aproximadament. Cal dir que es pot apreciar una lleu diferència en els valors de  $[\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0$  als minuts 15, 30, 45 i 60. Aquesta discrepància és deguda que a l'experiment fet a una concentració de  $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  arriba a mineralitzacions més altes en aquets instants de temps.

Tot i que el comportament d'aquests dos assajos és molt semblant, el més viable des del punt de vista econòmic seria l'estequiomètric ( $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ja que la quantitat de reactiu utilitzada és menor.

Finalment s'equiparen els experiments 40\_7,5\_189\_ON\_4 i 40\_7,5\_189\_ON\_14. L'única diferència operacional entre aquests dos experiments és la llum incident a la dissolució.

Es pot apreciar una diferència important en la velocitat de reacció a la primera meitat de l'assaig (de 0 minuts a 60 minuts), sent considerablement superior a l'experiment ON\_14. També es percep un contrast en la mineralització final, arribant a un valor del 87% aprox. a l'experiment amb les dues llums actives i d'un 83% aprox. quan només està encesa la llum de 4W.

Per tant, es pot determinar que el fet d'aplicar més radiació provoca que la mineralització final sigui superior i que la velocitat de reacció als instants inicials sigui més elevada arribant a una mineralització de contaminant més destacada en menys temps.

L'experiment base escollit seria el 40\_7,5\_189\_ON\_14 degut a que és el que té una mineralització més ràpida i elevada, i també perquè la concentració de reactiu emprada no és exagerada econòmicament parlant.

Tot i tenir dos arguments de pes per a escollir aquest experiment com l'assaig base, es va decidir ajustar el model semi-empíric de pseudo-primer-ordre (explicat a l'apartat "Model semi-empíric" del capítol "Fonaments") als experiments preliminars per acabar de concretar les concentracions inicials i l'experiment base.

A la següent figura es mostra com s'ajusta el model a l'experiment preliminar 40\_7,5\_189\_ON\_14:

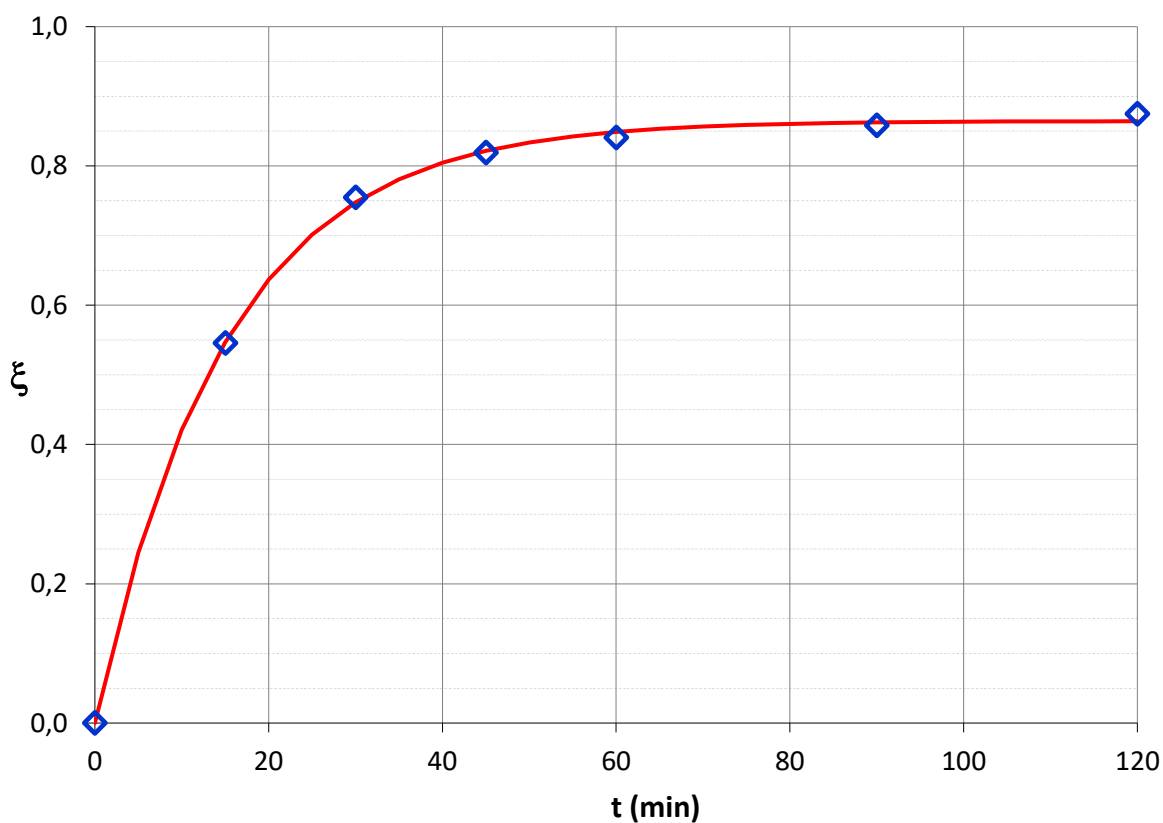


Figura 23. Evolució de la conversió en funció del temps de l'assaig 40\_7,5\_189\_ON\_14 i l'ajust del model semiempíric. La sèrie de dades de rombes blaus són les dades experimentals de l'assaig. La corba vermella és l'ajust del model a les dades experimentals.

Com es pot observar, el model obtingut s'ajusta realment bé a les dades experimentals. En aquest ajust es va obtenir un valor del paràmetre  $\xi^{max}$  de 0,8646 i de  $k$  de 0,0667, amb un coeficient de correlació quadràtic de 0,9945.

A continuació es representa un gràfic del paràmetre  $k$  en funció del paràmetre  $\xi^{max}$  de tots els experiments preliminars:



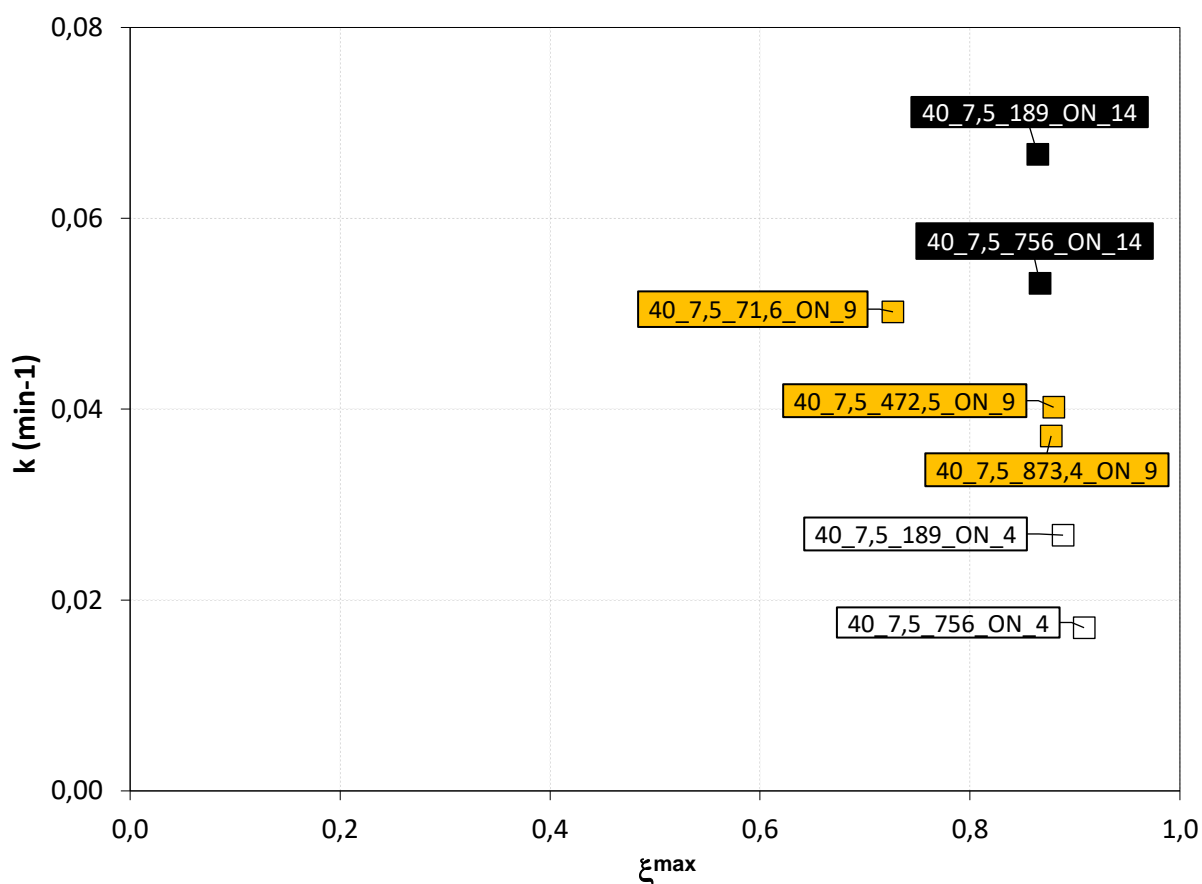


Figura 24. Gràfica comparativa dels paràmetres del model dels experiments preliminars. Els assajos fets a una radiació de 14W són de color negre, els fets a una potència de llum de 9W són de color taronja i els fets a 5W són de color blanc.

Com es pot observar, tots els experiments exceptuant el 40\_7,5\_71,6\_ON\_9 tenen un valor de  $\xi^{max}$  entorn al 90% aproximadament. L'experiment fet amb una  $[H_2O_2]_0$  de  $71,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  presenta una conversió màxima menor (0,73), això és degut a que la concentració de peròxid d'hidrogen és massa baixa per a que el contaminant arribi a mineralitzacions pròximes al 100%.

Els valors del paràmetre  $k$  varien en un interval des de 0,017 a 0,07 aproximadament. Es pot apreciar que com més gran és la llum aplicada major és el valor d'aquest paràmetre, i conseqüentment, la velocitat de mineralització als instants inicials.

Comparant els experiments 40\_7,5\_189\_ON\_14 i 40\_7,5\_756\_ON\_14, es pot veure que l'assaig fet amb menys peròxid d'hidrogen té una  $k$  més elevada però el valor de conversió màxima és gairebé igual als dos assajos.

Després d'analitzar el sistema amb el model semi-empíric, s'ha decidit optar definitivament per l'experiment 40\_7,5\_189\_ON\_14 com experiment base, ja que és l'assaig que presenta un paràmetre  $k$  més elevat i una  $\xi^{max}$  més alta.

### Experiment base a l'actualitat

Es va repetir l'experiment base a l'inici del projecte per comprovar que les llums UV continuaven funcionant correctament i no havien perdut eficiència.

És important remarcar que la concentració de  $\text{Fe}^{2+}$  emprada als experiments actuals és de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en comptes de  $7,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Aquest canvi és degut a que  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  és la concentració màxima legal de  $\text{Fe}^{2+}$  que pot ser abocada a aigües residuals a Espanya (DOGC 2003). Un altre motiu pel que s'ha optat per aquesta concentració, és que la concentració amb la que es van fer els experiments preliminars i blancs de la carbamazepina i de la cafeïna és de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , i per poder analitzar i fer comparacions és essencial fer els experiments a les mateixes condicions.

A la següent gràfica es mostren els valors experimentals del rati  $[\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0$  de l'experiment base antic i l'actual:

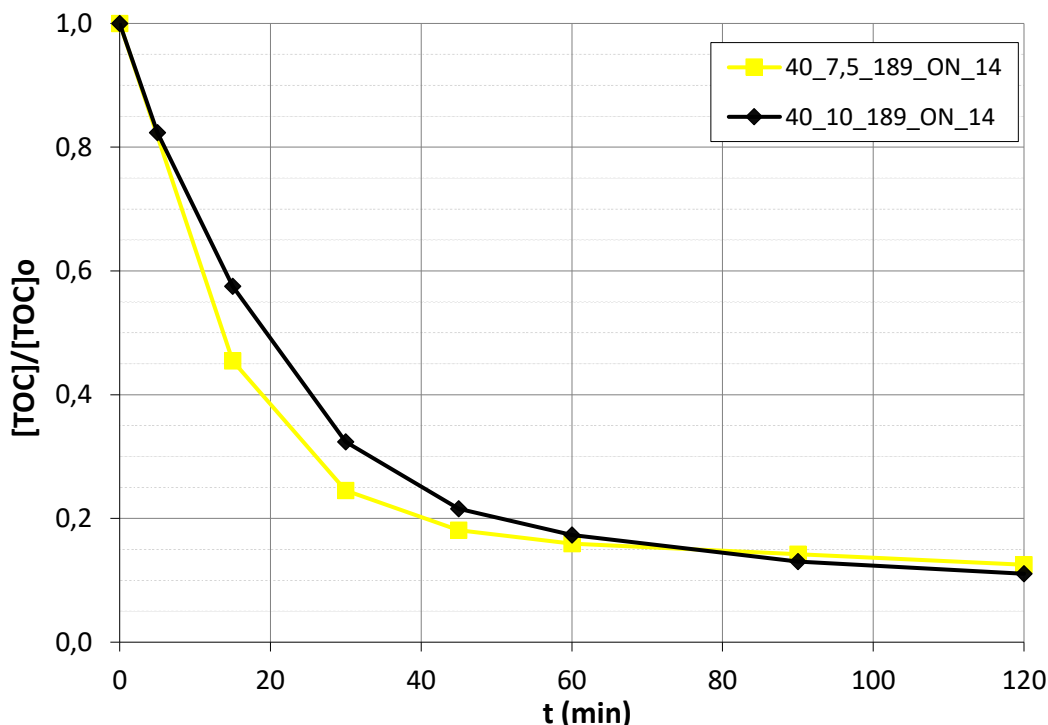


Figura 25. Evolució de  $[\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0$  en funció del temps dels experiments base antic i actual. La codificació dels experiments segueix el següent format: [PCT]\_[ $\text{Fe}^{2+}$ ]\_[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]\_Llum (ON/OFF)\_Potència aplicada. Tots els experiments s'han fet a les mateixes concentracions de paracetamol,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i potència de llum aplicada.

Com es mostra a la figura el comportament dels dos experiments és molt semblant, arribant els dos a una mineralització de gairebé el 90% de contaminant. Les úniques diferències es troben als valors de TOC al minut 15, 30 i 45, en que l'experiment antic presenta una major mineralització que l'experiment actual.

Tot i aquestes discrepàncies, s'ha arribat a la conclusió de que el fet d'augmentar la concentració inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $7,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  no suposa un canvi substancial al procés de mineralització. També es comprova que les llums UV emprades no han perdut eficiència respecte la realització del primer disseny d'experiments.

### 5.1.3. Clorurs i sulfats

Com s'ha explicat anteriorment, els compostos inorgànics més destacables presents en aquestes aigües són els carbonats, els sulfats i els clorurs, sent aquests dos últims els que es troben en concentracions més elevades. Aquests ions es troben presents en altes concentracions a les aigües residuals, variant des de  $133 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  fins a  $538 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pels ions clorurs, i des de  $161 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  fins a  $641 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en el cas dels ions sulfats (Soriano-Molina et al. 2019).

Al laboratori s'acostuma a treballar amb matrius formades només d'aigua destil·lada, donant uns resultats de mineralització molt elevats però allunyats, en certa manera de la realitat. El motiu pel qual s'afegeixen ions clorurs i sulfats a les matrius dels experiments realitzats és per aproximar-se el màxim possible a la composició química de les aigües residuals reals.

Tenint en ment els intervals de concentració amb els que es troben els ions a les aigües residuals, s'ha realitzat el disseny d'experiments (DOE) explicat al capítol "Fonaments".

### 5.1.4. Disseny d'experiments (DOE)

Amb l'objectiu d'analitzar la influència de la concentració de clorurs i sulfats al procés foto-Fenton, s'ha realitzat un disseny d'experiments del tipus  $2^2$  en estrella amb punt central triple.

És important destacar que les condicions experimentals de tots els assajos del DOE són les mateixes, és a dir, tots es fan a una concentració de paracetamol de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , d' $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i una llum incident de 14W. Els únics factors que varien són la concentració de clorurs i sulfats presents a la matriu.

Les dues variables que caracteritzen aquest disseny són la concentració de clorurs ( $[\text{Cl}^-]$ ) i la concentració de sulfats ( $[\text{SO}_4^{2-}]$ ). Com s'ha explicat a l'apartat "Disseny d'experiments (DOE)" del capítol "Fonaments", es va escollir una concentració de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  com a límit inferior, i una concentració de  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  com a límit superior per a les dues variables.

Afegint les assajos que formen la punta de l'estrella, el rang de les concentracions d'ions clorur i sulfats augmenta des de 0 mg·L<sup>-1</sup> a 704 mg·L<sup>-1</sup>.

Taula 13. Disseny d'experiments amb els valors de les variables codificades i sense codificar.

Assaig	Sense codificar (mg·L <sup>-1</sup> )		Codificat	
	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
<b>A</b>	100	100	-1	-1
<b>B</b>	100	600	-1	1
<b>C</b>	600	100	1	-1
<b>D</b>	600	600	1	1
<b>E</b>	350	350	0	0
<b>F</b>	350	350	0	0
<b>G</b>	350	350	0	0
<b>H</b>	350	0	0	-1,414
<b>I</b>	350	704	0	1,414
<b>J</b>	0	350	-1,414	0
<b>K</b>	704	350	1,414	0

De tots els assajos que conformen el DOE s'analitza la repetibilitat, és a dir, s'estudien els 3 assajos centrals (E, F i G) per comprovar que l'error experimental és suficientment baix com per donar validesa al disseny efectuat.

A la figura 26 es mostra la concentració de TOC en funció del temps de la mitjana obtinguda dels tres assajos centrals amb les barres d'error corresponents a cada punt.

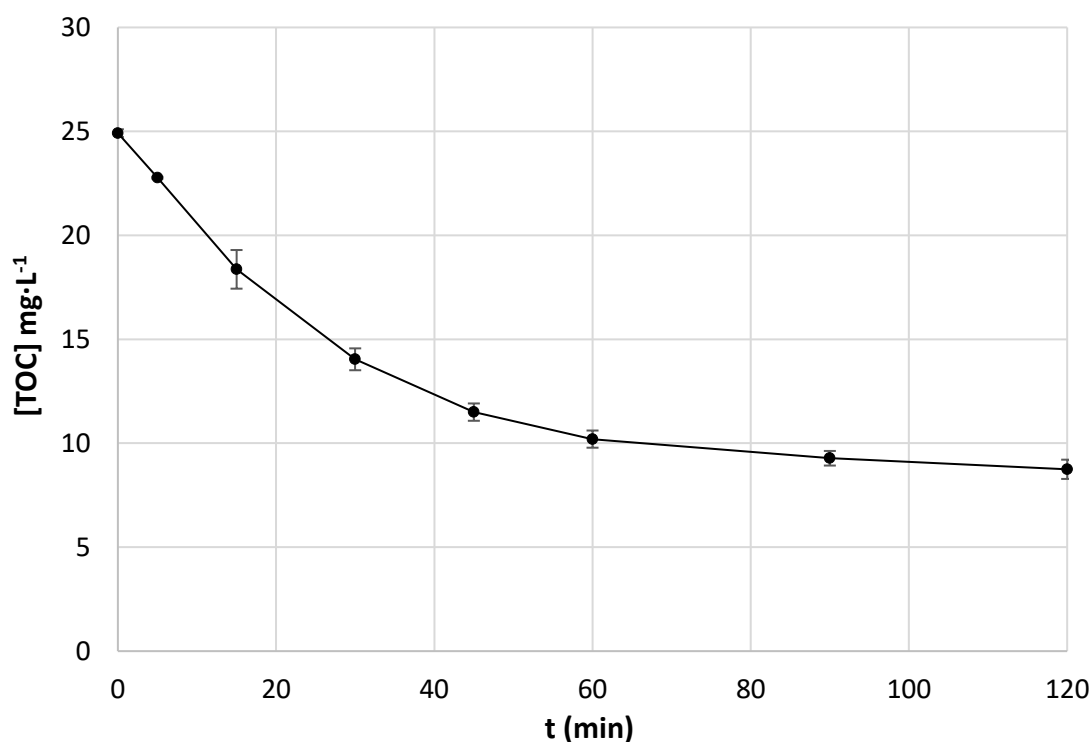


Figura 26. Evolució de la [TOC] en funció del temps de la mitjana dels tres assajos centrals amb les corresponents barres d'error.

Aquestes barres d'error es corresponen als límits de desviació típica màxim i mínim respecte la mitjana a cada instant de temps calculats amb el programa *Excel*.

Com es pot apreciar la desviació típica dels assajos és gairebé inexistent als punts 0 i 5. Als 15 minuts arriba a un valor màxim, i a partir d'aquest instant s'estabilitza a un valor molt baix.

Es conclou en que la repetibilitat és bona, és a dir, l'error experimental és suficientment petit com per donar validesa als resultats que s'obtidran als altres experiments del DOE.

A la següent gràfica es mostra la conversió experimental, calculada a partir de l'Eq. 17, en funció del temps dels tres experiments centrals (E, F i G).

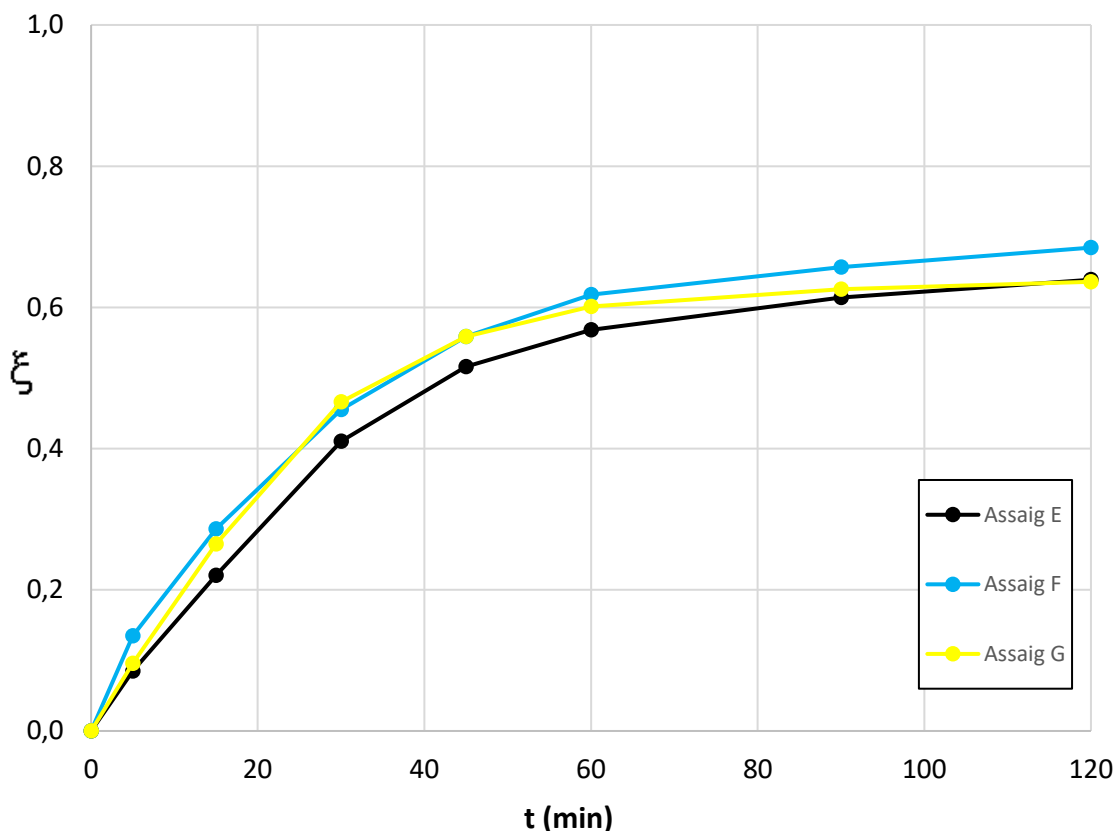


Figura 27. Conversió en funció del temps dels experiments E, F i G del DOE. Els tres experiments s'han realitzat a les mateixes concentracions de clorurs ( $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i de sulfats ( $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), mateixa concentració de paracetamol ( $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i a  $14\text{W}$ .

Es pot observar que els tres experiments tenen una tendència molt semblant, arribant a mineralitzacions finals d'entorn el 65% del contaminant.

Els valors de conversió dels assajos F i G són gairebé idèntics des de el minut 0 fins el minut 45. Un cop passats els 45 minuts divergeixen una mica però arribant a conversions finals molt pròximes.

En el cas dels assajos E i G, succeeix un efecte contrari respecte la comparació anterior. Els valors de conversió calculats són molt semblants als minuts 90 i 120 arribant a una conversió final gairebé equivalent.

Aquestes petites diferències són les que generen les barres d'error representades a la figura 26, però com s'ha esmentat amb antelació es consideren desviacions assumibles degudes a l'error experimental.

Un cop analitzats els experiments centrals, es realitzen els assajos restants del DOE. A partir de les dades experimentals obtingudes s'ajusta el model de pseudo-primer-ordre per a cada experiment amb l'objectiu d'obtenir els paràmetres del sistema.

A la següent gràfica es mostra el paràmetre  $k$  en funció del paràmetre  $\xi^{max}$  per a tots els experiments realitzats:

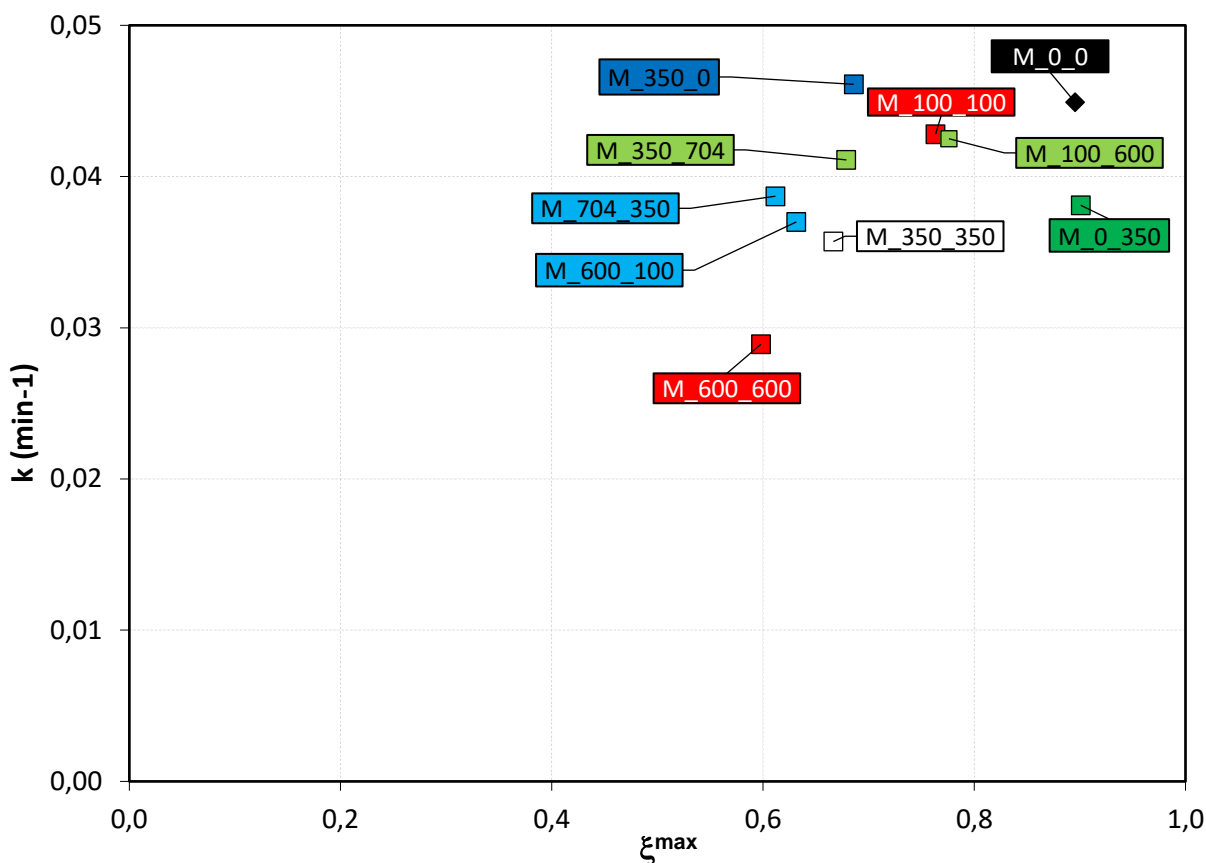


Figura 28. Gràfica comparativa dels paràmetres del model de tots els assajos del DOE i de l'assaig base (M\_0\_0). La codificació dels experiments és la següent: M\_[Cl]<sup>-</sup>\_[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Tots els experiments s'han realitzat a les mateixes concentracions de paracetamol (40 mg·L<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (10 mg·L<sup>-1</sup>) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (189 mg·L<sup>-1</sup>) i a 14W.

Com es pot veure a la figura, l'experiment M\_0\_0 mostra una conversió màxima molt elevada, entorn del 90%, i un paràmetre  $k$  força elevat indicant una velocitat de reacció elevada.

Si s'analitza l'experiment de color blau fort (M\_350\_0), el qual només conté ions clorurs a un nivell mig (350 mg·L<sup>-1</sup>), es pot observar com l'addició de l'anió provoca una disminució del paràmetre  $\xi^{max}$  en comparació a l'experiment M\_0\_0, passant de tenir un valor de 0,8956 a un valor de 0,6859.

El paràmetre  $k$  gairebé no varia quan s'afegeix aquest tipus d'ió. Per tant, s'observa que els ions clorur afecten negativament a la mineralització de la substància però no a la velocitat de reacció del sistema.

Per estudiar els efectes aïllats de l'ió sulfur, s'analitza l'assaig de color ver fort (M\_0\_350), el qual només conté ions sulfurs a una concentració mitjana. Contràriament a la comparació anterior, només s'observa una disminució respecte al paràmetre  $k$  quan se'l compara amb l'assaig base (M\_0\_0). En canvi, l'indicador  $\xi^{max}$  es manté constant respecte l'assaig M\_0\_0 arribant a una conversió màxima pròxima al 90%.

Sembla ser que els ions sulfats només afecten negativament a la velocitat de reacció inicial alentint el procés de mineralització, però la conversió màxima no es veuria influïda per aquests.

Seguidament s'estudiarà què passa si la concentració d'ions clorurs i sulfats introduïda a la matriu és la mateixa. Es consideren els experiments de color vermell i l'assaig de color blanc (M\_100\_100, M\_350\_350 i M\_600\_600).

Si es comparen els experiments M\_0\_0 i M\_100\_100 es pot observar que el paràmetre  $\xi^{max}$  disminueix considerablement, en canvi, el paràmetre  $k$  mostra un decrement més reduït. Augmentant la concentració dels ions des de 100 mg·L<sup>-1</sup> fins a 350 i 600 mg·L<sup>-1</sup> s'observa una disminució gairebé lineal d'ambdós paràmetres, és a dir, els dos paràmetres disminueixen de forma molt similar.

Per tant, es percep que si la concentració dels anions és baixa s'afecta més a la mineralització que a la velocitat de reacció, en canvi, quan les concentracions s'augmenten a valors mitjos i alts la incidència als dos indicadors del sistema és similar.

Tot seguit es comparen aquells experiments que contenen concentracions d'ions clorur elevades i concentracions d'ions sulfats més reduïdes per veure com afecta al sistema un augment de la presència de l'ió Cl<sup>-</sup>.

Els assajos seleccionats són els de color blau clar (M\_704\_350 i M\_600\_100) i l'assaig de color blau fort (M\_350\_0). Es pot observar que la conversió màxima disminueix significativament quan la concentració de clorurs passa de 0 a 350 mg·L<sup>-1</sup>. Si s'augmenta la concentració de clorurs fins a 600 mg·L<sup>-1</sup>, el paràmetre  $\xi^{max}$  disminueix, però en menor mesura. No s'observen canvis significatius en aquest paràmetre al passar de 600 mg·L<sup>-1</sup> a 704 mg·L<sup>-1</sup>.

Centrant-se en el paràmetre  $k$ , al passar de concentracions de clorur nul·les a 100 mg·L<sup>-1</sup> no s'observa cap canvi en aquest. En canvi, quan la presència de l'ió passa a concentracions de 600 mg·L<sup>-1</sup> o 704 mg·L<sup>-1</sup> aquest paràmetre es veu reduït de forma significativa.

Per analitzar els efectes que pot tenir un augment de la concentració dels ions sulfats a la matriu s'equiparen els experiments de color ver clar (M\_350\_704 i M\_100\_600) i l'assaig de color verd fort (M\_0\_350).



Quan es passa d'una concentració d'ions sulfats de  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  només es produeix una davallada del paràmetre  $k$ . Al passar d'una concentració de  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  l'indicador  $k$  augmenta, en canvi, l'indicador  $\xi^{max}$  disminueix. Sembla ser que la disminució d'aquest últim paràmetre és deguda a l'increment de l'ió clorur i no de l'anió sulfat, ja que si es comparen els assajos M\_0\_0 i M\_0\_350 el paràmetre  $\xi^{max}$  no varia.

Si s'augmenta la concentració d'ions sulfats de  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  s'observa una disminució significativa de la conversió màxima però el paràmetre  $k$  es manté gairebé constant.

En conclusió, s'observa que l'addició d'aquests ions produeix clarament un efecte negatiu en l'eficiència dels processos Fenton/foto-Fenton. També sembla que la disminució en la mineralització del contaminant es veu més afectada per l'addició d'ions clorurs que per la dels ions sulfats.

### 5.1.5. Efecte de l'ió clorur

Per determinar com afecta l'ió clorur a la mineralització i a la velocitat de reacció del contaminant s'ha fet una gràfica de conversió en funció del temps dels assajos següents:

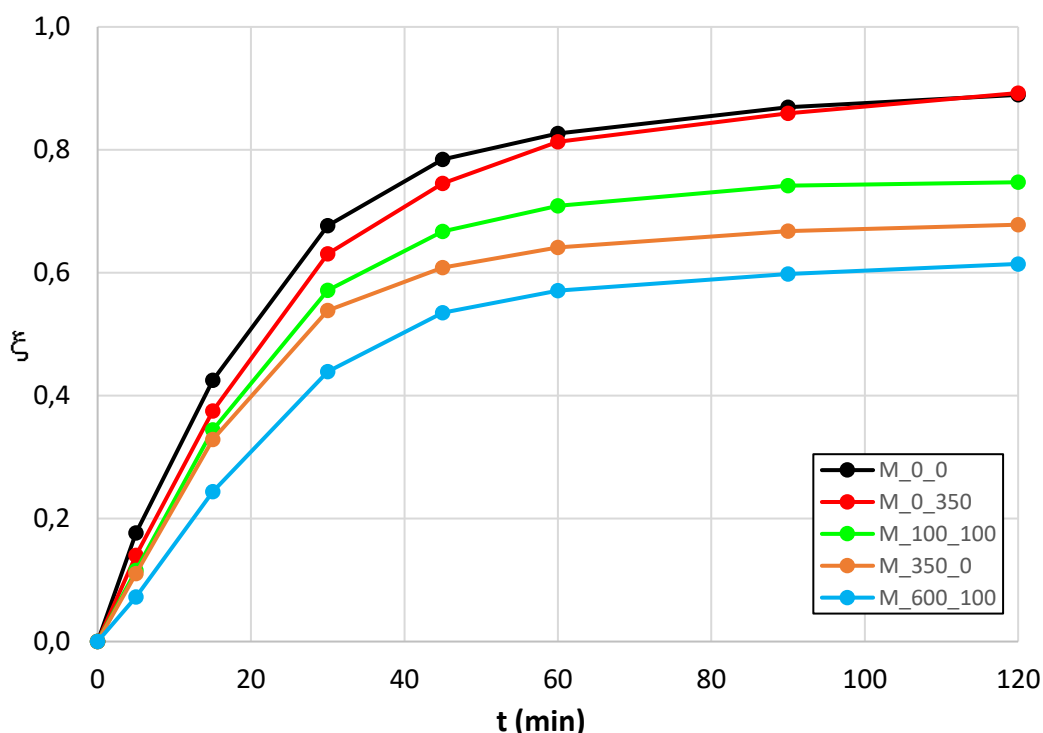


Figura 29. Conversió en funció del temps dels experiments M\_0\_0, M\_0\_350, M\_100\_100, M\_350\_0 i M\_600\_100. La codificació dels experiments segueix aquest format: M\_[Cl]<sub>-</sub>[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Tots els experiments s'han fet en les mateixes concentracions de contaminant, Fe<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 40, 10 i 189 mg·L<sup>-1</sup> respectivament. La radiació incident ha estat per a tots de 14W.

S'han seleccionat aquests assajos per a poder veure l'efecte aïllat de l'ió clorur, ja aquest varia en un rang de concentracions des de  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i la concentració d'ions sulfats només varia en un interval de  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A cop d'ull es pot observar una clara disminució de la conversió als 120 minuts a mesura que s'augmenta la concentració de clorurs.

Si s'equiparen els experiments M\_0\_0 i M\_0\_350, s'observa que aquests dos assajos tenen un comportament gairebé idèntic en tots els valors de conversió calculats arribant a una conversió final d'un 90% aproximadament en els dos casos.

Comparant-se els experiments M\_0\_0 i M\_100\_100 la reducció de la mineralització final és considerable, passant d'una mineralització del 89% de paracetamol a una del 75%.

Si s'eleva la concentració de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la conversió final continua presentant un comportament a la baixa, passant de mineralitzacions del 75% a mineralitzacions del 68%. Si s'augmenta la concentració de  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la conversió final continua disminuint fins arribar a una mineralització del 61%.

És destacable remarcar que la reducció de la conversió final és més significativa quan es passa de concentracions de clorurs de 0 a  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  que quan es passa de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  o de  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En definitiva, es veu que els ions clorurs tenen un clar efecte negatiu en la mineralització del contaminant, provocant una evident disminució del rendiment foto-Fenton.

#### **5.1.6. Efecte de l'ió sulfat**

Amb l'objectiu d'analitzar els efectes aïllats de l'ió sulfat s'han seleccionat i representat els següents experiments en una gràfica de conversió en funció del temps.

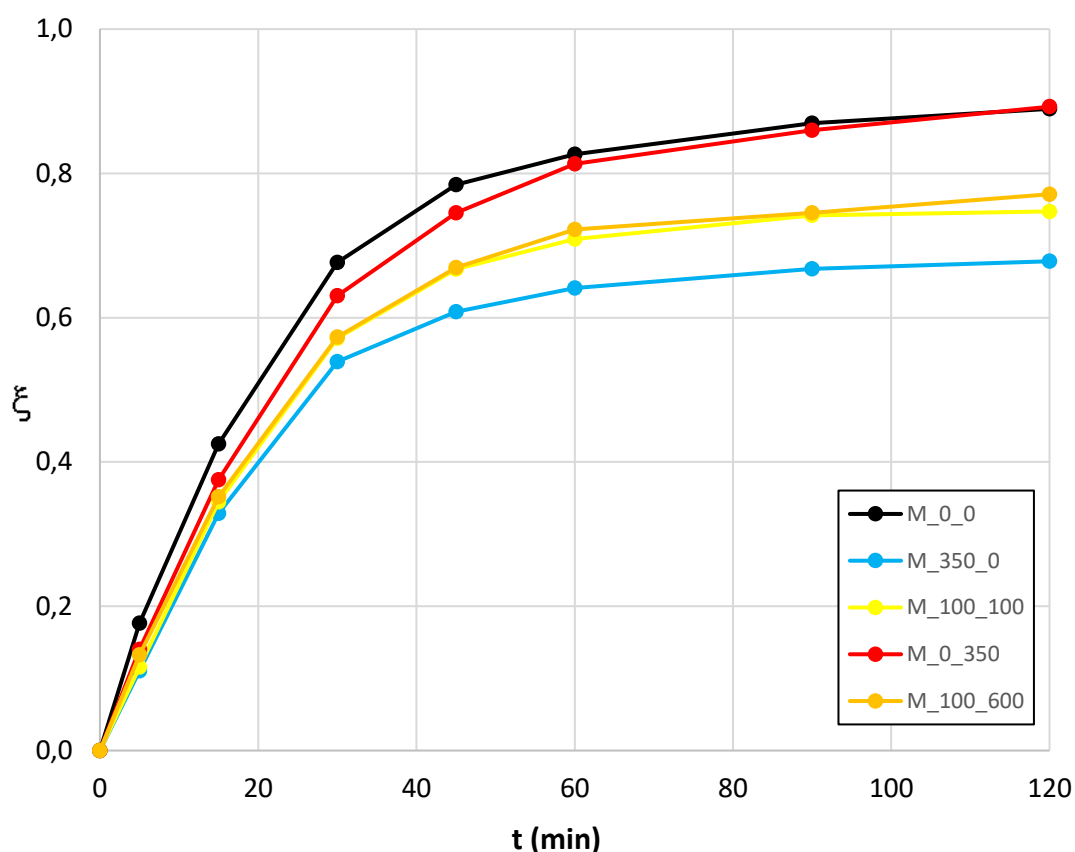


Figura 30. Conversió en funció del temps dels experiments M\_0\_0, M\_350\_0, M\_100\_100, M\_0\_350 i M\_100\_600. La codificació dels experiments segueix aquest format: M\_[Cl]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Tots els experiments s'han fet en les mateixes concentracions de contaminant, Fe<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 40, 10 i 189 mg·L<sup>-1</sup> respectivament. La radiació incident ha estat per a tots de 14W.

La concentració de l'ió sulfat en aquests experiments varia en un rang des de 0 mg·L<sup>-1</sup> a 600 mg·L<sup>-1</sup>, en canvi, la concentració d'ions clorurs només varia en un interval de 0 mg·L<sup>-1</sup> a 350 mg·L<sup>-1</sup>.

És interessant començar equiparant els assajos M\_100\_100 i M\_100\_600, ja que el fet que les concentracions de clorurs siguin les mateixes permet mostrar amb més claredat l'efecte isolat de l'ió sulfat.

Com s'observa a la gràfica, aquests dos experiments es comporten de manera quasi idèntica, sense mostrar diferències discernibles en la mineralització en tots els instants temporals i en la velocitat de reacció a l'etapa inicial. Aquest succés és realment sorprenent ja que indica que una pujada en la concentració dels ions sulfat des de 100 mg·L<sup>-1</sup> a 600 mg·L<sup>-1</sup> no genera cap canvi en la mineralització del contaminant.

Seguidament es comparen els experiments M\_0\_0 i M\_350\_0. Teòricament haurien de mostrar una resposta molt semblant ja que cap dels dos assajos conté ions sulfats a la seva matriu. Tot i així, s'observen tendències molt dispars entre ells, obtenint-se conversions desiguals a tots els instants de temps.

És evident que aquestes diferències han estat causades per la presència d'ió clorur, ja que com s'ha explicat a l'apartat anterior aquest té un efecte directe en la disminució de la conversió del sistema.

A continuació es comparen els assajos M\_350\_0 i M\_100\_100. S'observa que quan s'augmenta la concentració de sulfats de  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la conversió final passa de 68% a 75%. D'acord amb l'apartat "Efectes de l'ió clorur" aquest augment de la mineralització del contaminant és causat per la disminució de la concentració de l'ió clorur de  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i no per l'augment de l'ió sulfat.

Seguidament es comparen els assajos M\_100\_100 i M\_0\_350, veient-se augmentada la concentració de sulfats des de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Com succeïa amb la comparació anterior, la conversió als 120 minuts es veu clarament augmentada, però es sospita que aquest increment en la mineralització és causat per la disminució dels ions clorurs presents en la matriu i no per l'augment de la presència d'ions sulfats.

Si es continua augmentant la concentració d'anions sulfats a  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  es discerneix una disminució de la conversió respecte l'assaig M\_0\_350. Com en els altres casos, aquesta disminució és causada per l'augment d'ions clorurs de 0 a  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Si s'observen els valors de conversió dels 0 als 15 minuts de tots els assajos exceptuant el M\_0\_0, es percep un comportament molt semblant, obtenint-se una velocitat de reacció gairebé idèntica en tots els casos.

En definitiva, no es veu un efecte significatiu de l'ió sulfat tant en la mineralització de contaminant com en la velocitat de reacció del sistema. També s'arriba a la conclusió de que les diferències en les mineralitzacions dels experiments mostrats són provocades en gran mesura per l'ió clorur.

### 5.1.7. Conductivitat

A continuació s'estudia els canvis en la conductivitat de tres assajos diferents. En teoria, com major sigui la concentració iònica present a la matriu, major hauria de ser el valor detectat pel conductímetre.

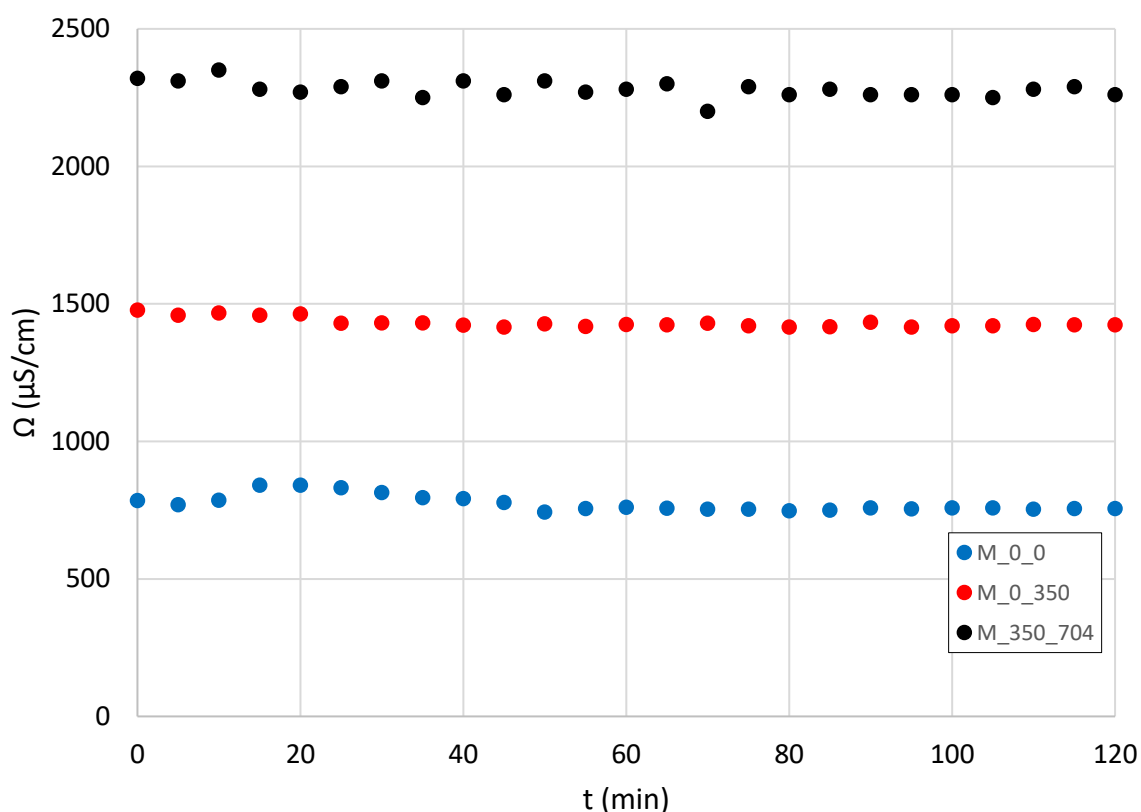


Figura 31. Conductivitat en funció del temps dels experiments M\_0\_0, M\_350 i M\_350\_704. La codificació dels assajos segueix aquest format: M\_[Cl]\_[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Tots els experiments s'han realitzat amb una concentració de paracetamol de 40 mg·L<sup>-1</sup>, de Fe<sup>2+</sup> de 10 mg·L<sup>-1</sup>, d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 189 mg·L<sup>-1</sup> i a 14W.

L'experiment M\_0\_0 dona una conductivitat al voltant de 800 μS·cm<sup>-1</sup>, mantenint-se estable durant tot el transcurs de l'assaig.

Si s'augmenta la concentració iònica total des de 0 mg·L<sup>-1</sup> a 350 mg·L<sup>-1</sup> la conductivitat augmenta fins arribar a valors molt pròxims a 1500 μS·cm<sup>-1</sup>. Si s'eleva la concentració iònica fins a 1.054 mg·L<sup>-1</sup> també ho fa la seva conductivitat, obtenint-se resultats que fluctuen entorn a 2.300 μS·cm<sup>-1</sup>.

És interessant esmentar que els valors de conductivitat de les aigües reals es troben en un rang de 0,9 mS·cm<sup>-1</sup> fins a 2,2 mS·cm<sup>-1</sup> (Soriano-Molina et al. 2019), per tant els valors de conductivitat obtinguts són coherents amb els valors de conductivitat reals.

En conclusió, es confirma la hipòtesi de que quan s'augmenta la concentració iònica del sistema també puja la seva conductivitat.

### 5.1.8. Minitab

Per acabar de concretar els efectes que tenen aquests dos ions al mecanisme de reacció foto-Fenton s'ha realitzat un estudi estadístic amb el programa *Minitab*.

L'objectiu d'aquest estudi és obtenir dues equacions de regressió que siguin capaces de predir cada paràmetre del model de pseudo-primer-ordre, prèviament aplicat als experiments del DOE, en funció de les concentracions dels ions clorur i sulfats.

Les variables d'entrada són les concentracions de clorurs i sulfats de cada un dels assajos. Aquestes han estat proporcionades al programa de forma codificada, és a dir, s'han donat els coeficients codificats de la taula 13.

Les sortides són els valors dels paràmetres  $\xi^{max}$  i  $k$  obtinguts ajustant el model de pseudo-primer-ordre a tots els assajos del DOE.

El programa és capaç de generar els següents tipus de model: lineal, quadràtic, lineal + quadràtic i lineal + interaccions. S'ha escollit el model quadràtic ja que és el tipus de model que analitza un major nombre de termes que poden incidir en el sistema. Cal remarcar que són models empírics que no tenen cap fonament teòric i que malgrat ajudar a fer prediccions cal tenir cura a l'hora de fer-les. Per exemple si s'utilitza el model quadràtic aquest imposarà un màxim o un mínim al comportament del sistema. Cal doncs no oblidar que aquest màxim o mínim no serà una predicció del comportament del sistema.

#### 5.1.8.1. Paràmetre $\xi^{max}$

El model quadràtic que serà capaç de predir la conversió màxima en funció de la concentració de clorurs i sulfats té la següent estructura:

$$\xi^{max} = X + a \cdot [Cl^-] + b \cdot [SO_4^{2-}] + c \cdot [Cl^-]^2 + d \cdot [SO_4^{2-}]^2 + e \cdot [Cl^-] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (\text{Eq. 25})$$

Bàsicament el programa proporciona el valor  $X$  i els coeficients  $a$ - $e$  que s'ajustin el màxim possible als valors de  $\xi^{max}$  obtinguts mitjançant el model de pseudo-primer-ordre.

Quan es fa una simulació al programa *Minitab* aquest proporciona un tipus de diagrama anomenat Pareto. Aquest diagrama t'indica quins factors afecten a la sortida seleccionada un cop s'ha obtingut el model quadràtic. La sortida en aquest cas és el paràmetre  $\xi^{max}$ .

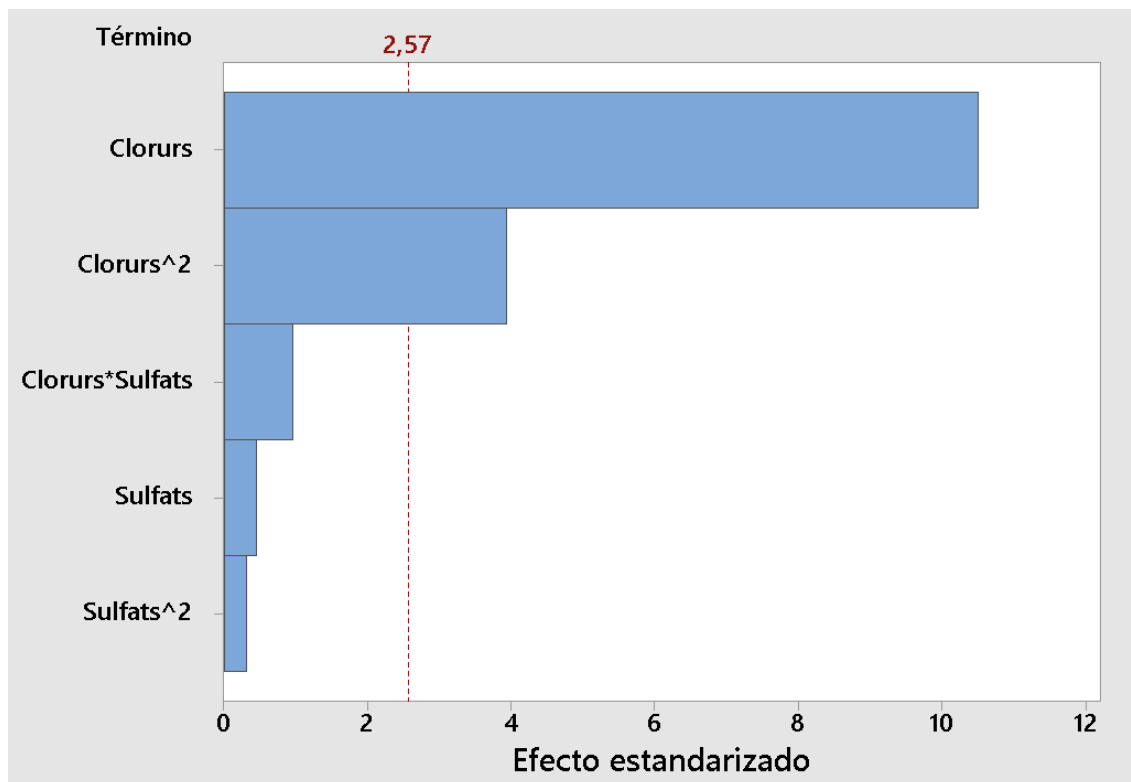


Figura 32. Diagrama Pareto de la sortida  $\xi^{max}$ . Font: pròpia

A la gràfica es mostra cada terme que conforma el model quadràtic en funció del seu efecte estandaritzat, és a dir, en funció de la influència que tenen.

El valor 2,57 és la franja calculada pel *software* que designa quins termes influeixen al model i quins no. Aquells factors que tinguin un efecte estandaritzat menor a 2,57 no són importants per calcular la conversió màxima, contràriament, aquells que tenen un efecte estandaritzat major sí que tindran pes en la regressió.

Com es pot observar, només dos termes del model quadràtic es considera que tenen influència sobre la  $\xi^{max}$ . Aquests termes són el  $[Cl^-]$  i el  $[Cl^-]^2$ .

A continuació es mostra l'equació de regressió obtinguda pel paràmetre  $\xi^{max}$ :

$$\xi^{max} = 0,6626 - 0,08985 \cdot [Cl^-] - 0,00385 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,0401 \cdot [Cl^-]^2 + 0,0031 \cdot [SO_4^{2-}]^2 - 0,0115 \cdot [Cl^-] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (\text{Eq. 26})$$

Aquesta regressió s'ha obtingut amb un coeficient de correlació quadràtic del 96,24%.

Seguidament, s'ha realitzat una gràfica de superfície per analitzar visualment la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció de la concentració dels ions.

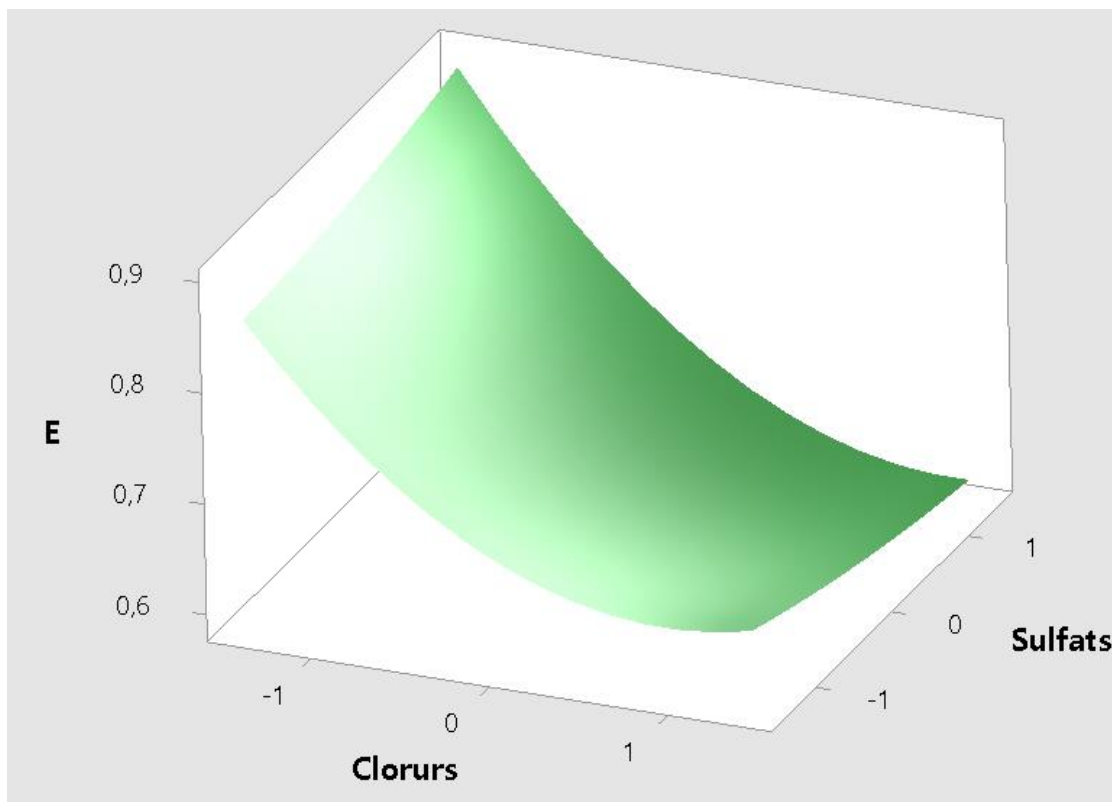


Figura 33. Gràfica de superfície de la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de -1,414 ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a 1,414 ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Font: pròpia

Com es mostra a la imatge el paràmetre  $\xi^{max}$  augmenta a mesura que la concentració de clorurs creix. Segons la gràfica el punt de conversió màxima més alt es troba quan la concentració de sulfats i clorurs prenen el seu valor màxim.

S'observa que els ions clorurs tenen una major influència en la variació d'aquest paràmetre, ja que quan es disminueix la concentració de clorurs des de el seu punt màxim fins al seu valor mínim la  $\xi^{max}$  del sistema augmenta de forma considerable. En canvi, no es percep aquest fenomen quan es varia la concentració dels ions sulfats.

Per acabar de visualitzar els efectes que tenen els anions a la conversió màxima s'ha elaborat una gràfica de contorn.



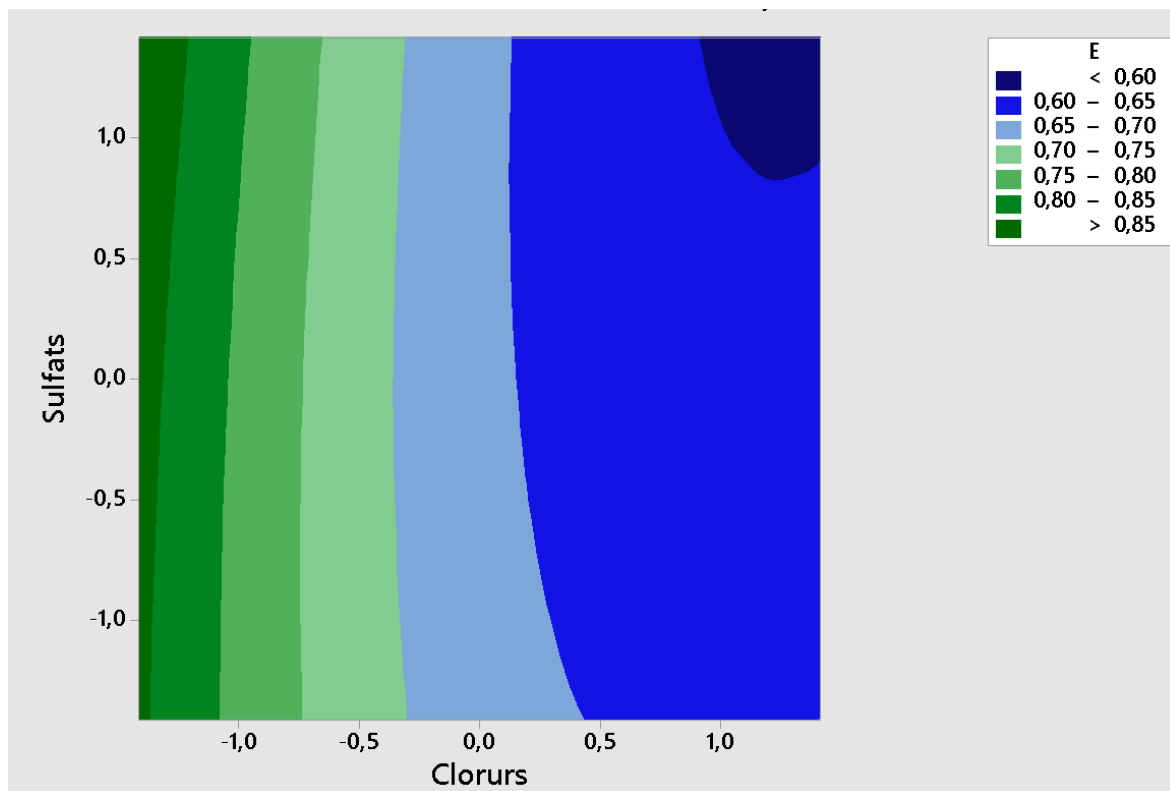


Figura 34. Gràfica de contorn de la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de -1,414 ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a 1,414 ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). La gama de colors blaus corresponen als valors més baixos del paràmetre  $\xi^{max}$ , com més intens és el color blau més baix és el valor de l'indicador. Els colors verds es corresponen als valors de conversió màxima més elevats, com més intens és el to del color verd major és la conversió. Font: pròpia

Observant la figura, les conversions màximes més baixes s'obtenen quan les conversions de clorurs i sulfats són màximes. Per contra, les conversions màximes més elevades s'obtenen quan la concentració de clorurs és mínima independentment de la concentració de sulfats.

És important destacar que exceptuant la zona de conversió màxima mínima (zona de color blau fort), es percep com el paràmetre  $\xi^{max}$  va augmentant en valor a mesura que la concentració de clorurs va disminuint, independentment de la concentració d'ions sulfat.

El tractament de dades mitjançant el *software Minitab* ha permès reafirmar la hipòtesi que consisteix en que els ions clorurs són els que afecten en gran mesura a la mineralització del contaminant, disminuint quan la concentració d'aquests ions augmenta.

### 5.1.8.2. Paràmetre $k$

Amb l'objectiu de veure quins termes del model quadràtic influeixen a la variació del paràmetre  $k$ , s'han dut a terme els mateixos passos que amb el paràmetre  $\xi^{max}$ .

A continuació es mostra el diagrama Pareto de la sortida  $k$ .

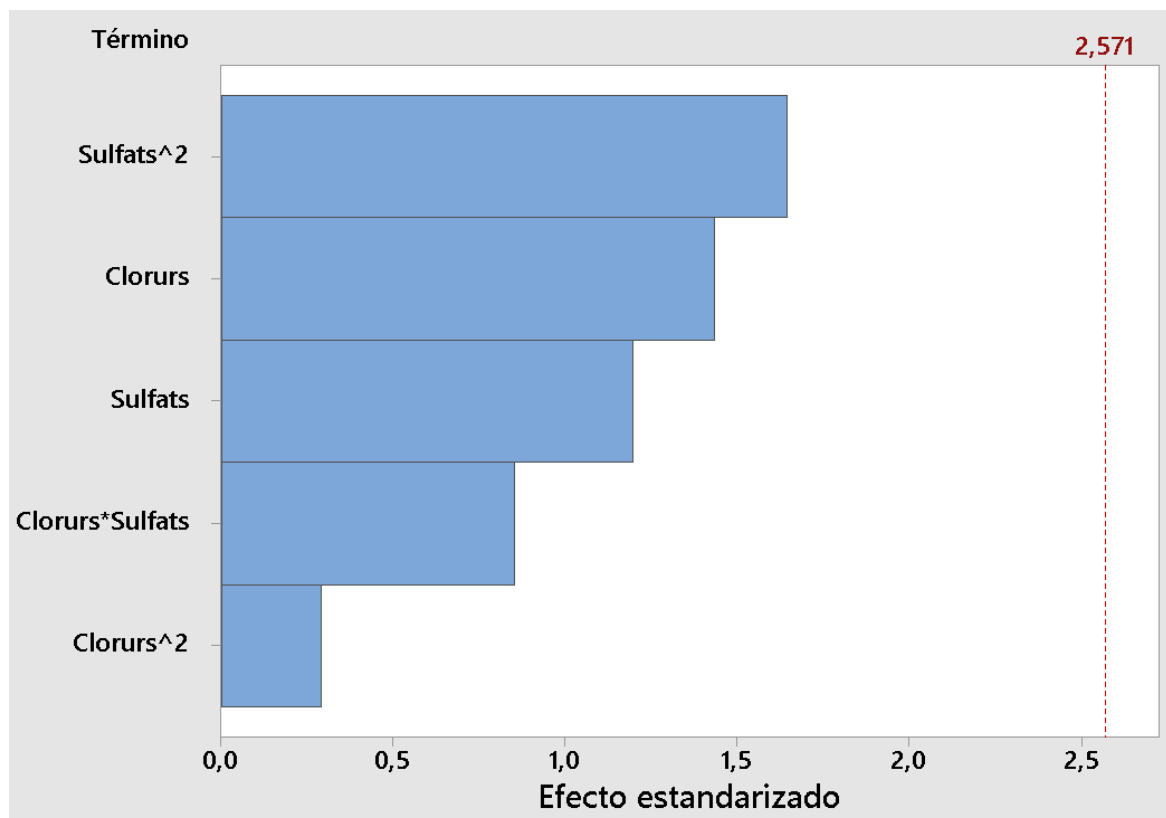


Figura 35. Diagrama Pareto de la sortida  $k$ . Font: pròpia

En aquest cas el valor llindar és de 2,571 i s'observa que cap dels termes que formen el model quadràtic el supera. Segons el programa no hi ha cap factor que afecti en la variació del paràmetre  $k$ .

Per entendre millor els efectes que poden tenir els ions clorur i sulfats respecte l'indicador  $k$  s'ha realitzat una gràfica de superfície.

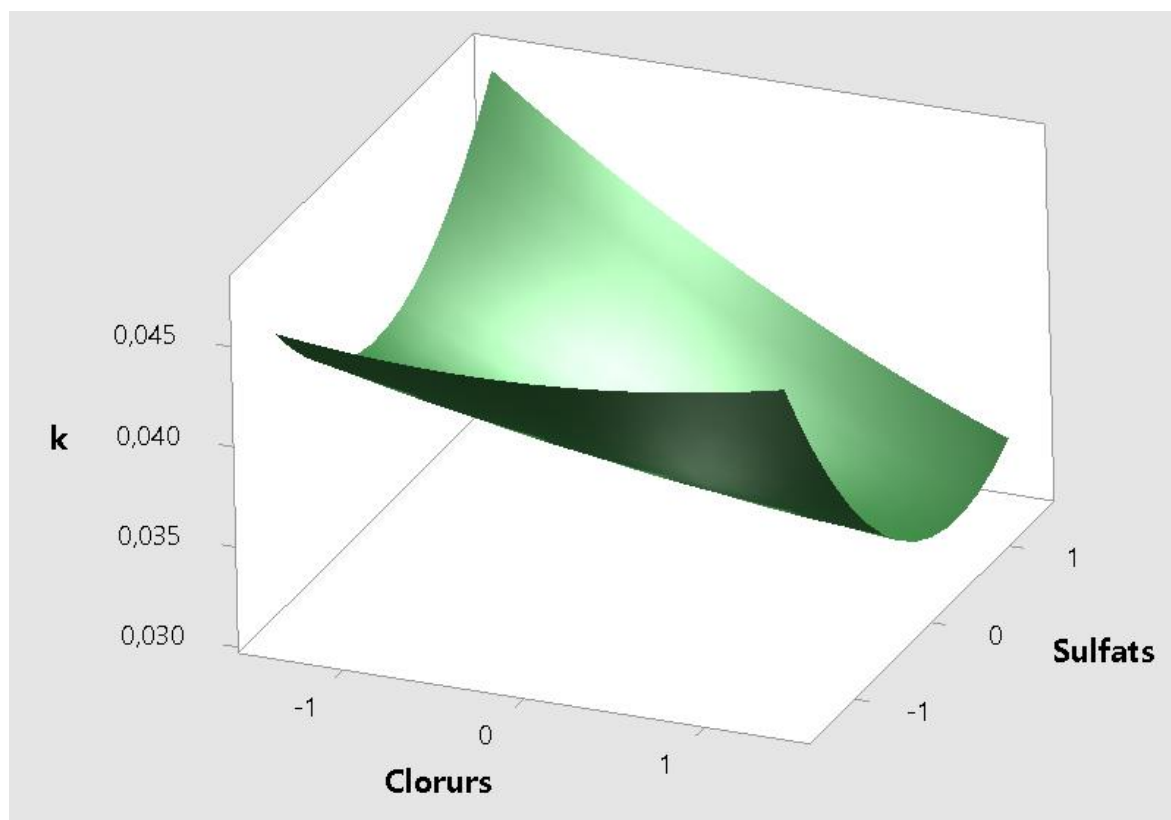


Figura 36. Gràfica de superfície de la variació del paràmetre  $k$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de  $-1,414$  ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a  $1,414$  ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Font: pròpia

La gràfica de superfície mostra un comportament força imprevisible del paràmetre  $k$ .

Es detecten tres màxims que s'obtenen en condicions molt dispars. El primer s'obté quan la concentració de sulfats és màxima i la de clorurs és mínima, el segon s'obté quan la concentració dels dos ions és nul·la, i el tercer es correspon a quan la concentració de clorurs és màxima i la de sulfats és mínima.

Tot i que sembli que el paràmetre  $k$  no varia de forma coherent respecte cap dels dos ions no es pot dir que cap dels dos no tingui influència en aquest indicador. Si es volgués estudiar amb més profunditat el comportament d'aquest paràmetre s'hauria d'utilitzar un programa estadístic més complet i potent.

### 5.1.8.3. Validació

En aquest apartat es calcularà el valor de  $\xi^{max}$  mitjançant la equació 26 (els valors de concentracions d'aquesta equació són els valors codificats) per a dos experiments realitzats que no formen part del DOE.

El valor obtingut se'l compararà al paràmetre  $\xi^{max}$  obtingut amb el model de pseudo-primer-ordre. Es calcula l'error absolut i l'error relatiu per determinar si la regressió realitzada amb el programa *Minitab* s'ajusta correctament al valor del model.

Els experiments de validació realitzats són els següents: M\_0\_600 i M\_600\_0. Aquests experiments s'han fet a les mateixes condicions de concentració de paracetamol (40 mg·L<sup>-1</sup>), de Fe<sup>2+</sup> (10 mg·L<sup>-1</sup>), d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (189 mg·L<sup>-1</sup>) i a 14W de llum incident. L'únic que varia és la concentració d'ions clorur i sulfats.

A la següent taula es mostren els valors de  $\xi^{max}$  del model de pseudo-primer-ordre, el calculat amb la regressió del *Minitab* i l'error absolut i relatiu corresponent.

Taula 14. Valors del model i la regressió feta amb *Minitab* del paràmetre  $\xi^{max}$  amb els errors absoluts i relatius corresponents dels assajos M\_0\_600 i M\_600\_0.

	Paràmetre $\xi^{max}$ experimental	Paràmetre $\xi^{max}$ regressió <i>Minitab</i>	Error absolut	Error relatiu (%)
M_0_600	0,8841	0,8853	0,0012	0,14
M_600_0	0,6365	0,6302	0,0063	0,99

L'error absolut pels dos experiments és molt baix, sent menor a l'experiment M\_0\_600 que en el M\_600\_0. Fixant-se en els valors d'error relatiu es pot observar que són molt petits ja que no arriben ni a l'1%.

Per tant es pot assegurar que l'equació de regressió obtinguda amb el programa *Minitab* és una molt bona aproximació d'aquest paràmetre.

## 5.2. Carbamazepina

En aquest apartat s'estudia i analitza els efectes que tenen els ions clorurs i sulfats al mecanisme de reacció foto-Fenton en la degradació i mineralització de la carbamazepina. Aquesta secció seguirà la mateixa estructura que s'ha fet respecte l'anàlisi dels resultats del paracetamol.

El treball experimental de la carbamazepina s'ha realitzat conjuntament amb l'alumne Sergi Espinosa Bes.

### 5.2.1. Preliminars

Primerament s'estudien els assajos preliminars realitzats per alumnes en anys anteriors. Aquests assajos serviran per escollir un experiment base i acordar unes mateixes concentracions de carbamazepina,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i la potència de la llum incident.

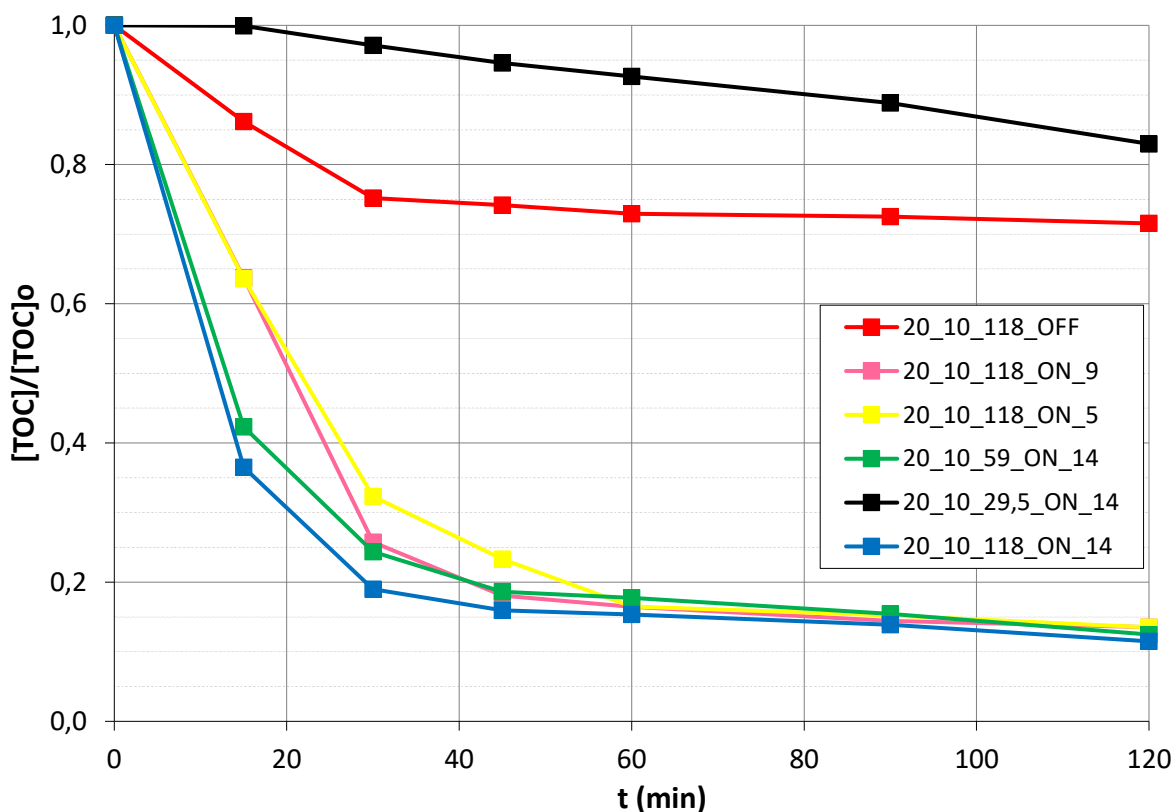


Figura 37. Evolució de  $[\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0$  en funció del temps dels experiments preliminars. La codificació dels experiments segueix el següent format:  $[\text{CBZ}]_{[\text{Fe}^{2+}]}_{[\text{H}_2\text{O}_2]}_{\text{Llum (ON/OFF)}}_{\text{Potència aplicada}}$ . Tots els experiments s'han fet a les mateixes concentracions de carbamazepina i  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivament.

En primer lloc, es comparen els experiments en que l'únic factor que es canvia és la potència lumínica aplicada, és a dir, els assajos 20\_10\_118\_OFF, 20\_10\_118\_ON\_5, 20\_10\_118\_ON\_9 i 20\_10\_118\_ON\_14.

S'observa una gran diferència entre l'experiment que no s'aplica radiació i els que sí, és a dir, entre l'experiment Fenton i els experiments foto-Fenton. L'experiment Fenton arriba a un valor de mineralització final de només del 30 %, en canvi els tres experiments foto-Fenton arriben a mineralitzacions de carbamazepina d'aproximadament del 90%. Per tant, és evident que el procés d'oxidació avançada foto-Fenton presenta una eficiència molt major respecte el procés Fenton.

Si s'equiparen els assajos foto-Fenton no es perceben grans canvis del rati  $[\text{TOC}]/[\text{TOC}]_0$  entre ells. Tot i així es pot veure com la velocitat de reacció de l'assaig 20\_10\_118\_ON\_14 és major als instants inicials, obtenint valors de concentracions TOC més baixos fins el minut 60.

Seguidament es comparen els experiments 20\_10\_29,5\_ON\_14, 20\_10\_59\_ON\_14 i 20\_10\_118\_ON\_14. L'única diferència entre aquests tres experiments és la concentració de peròxid d'hidrogen inicial. Es van realitzar aquests experiments per veure els efectes a la mineralització si la concentració d' $\text{H}_2\text{O}_2$  és l'estequiomètrica ( $118 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), si es redueix a la meitat ( $59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), i si es divideix entre 4 ( $29,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Es pot observar que a l'experiment 20\_10\_29,5\_ON\_14 la carbamazepina gairebé no es mineralitza, arribant a una mineralització final de només el 20%. Aquest fenomen es causat perquè la concentració d' $\text{H}_2\text{O}_2$  present al sistema no és suficient com per a generar els radicals hidroxils necessaris, encarregats de la degradació del contaminant.

Si s'equiparen els experiments fets a concentracions de peròxid d'hidrogen de  $59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i  $118 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , s'observa com tenen una tendència gairebé idèntica. Les úniques discrepàncies que s'aprecien es troben als minuts 15 i 30, obtenint-se mineralitzacions majors a l'experiment de concentració estequiomètrica.

En resum, es pot observar que el fet d'aplicar radiació al sistema provoca un increment molt significatiu en la mineralització del contaminant. A més a més, sembla ser que la concentració de peròxid d'hidrogen estequiomètrica és la més adient, ja que tot i que s'arriba a mineralitzacions finals molt semblants als altres assajos aquest és el que mostra la velocitat de mineralització als instants inicials més elevada d'entre tots els experiments preliminars.

A continuació, es calculen els paràmetres  $\xi^{max}$  i  $k$  de tots els assajos preliminars ajustant el model semi-empíric ja explicat anteriorment.

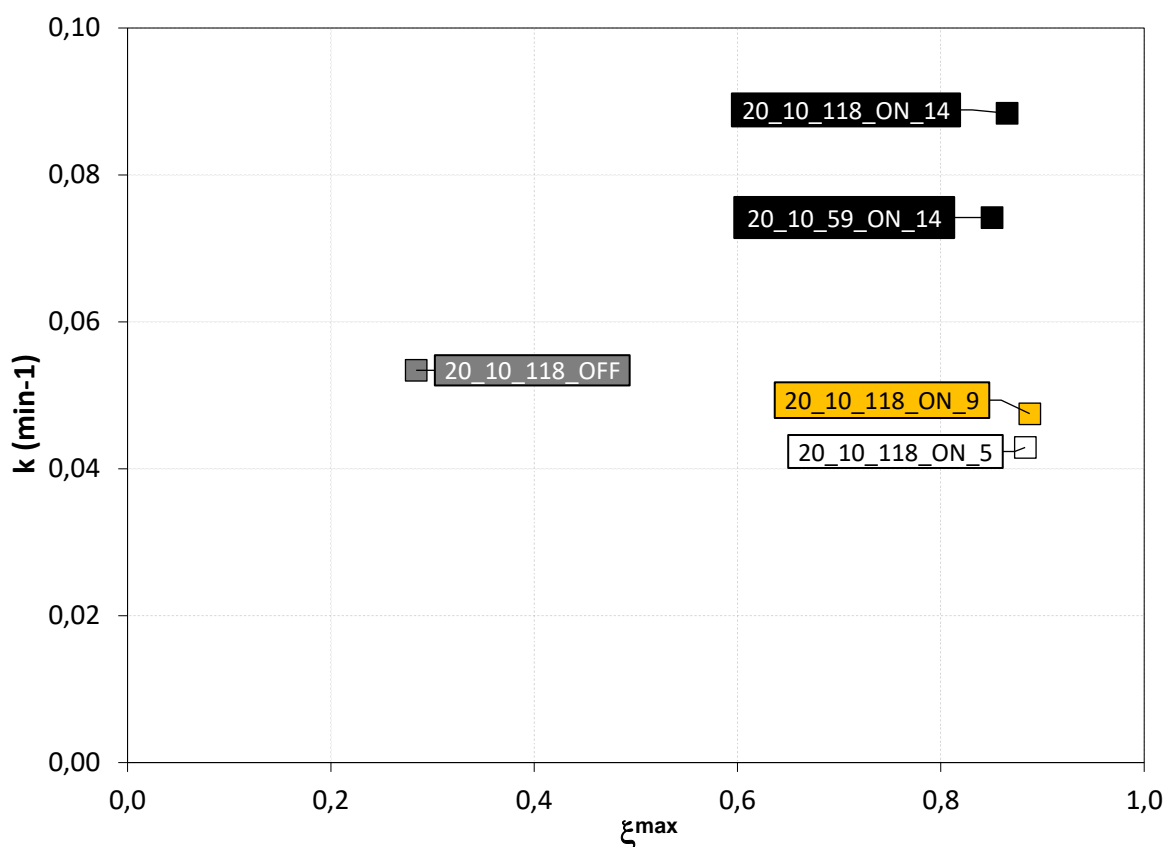


Figura 38. Gràfica comparativa dels paràmetres del model dels assajos preliminars. Els assajos fets a una radiació de 14W són de color negre, els fets a una potència de llum de 9W són de color taronja, els fets a 5W són de color blanc i l'assaig fet sense llum és de color gris.

Cal remarcar que el model no es podia ajustar a l'experiment preliminar 20\_10\_29,5\_ON\_14, això és degut a que la tendència d'aquest assaig era totalment diferent al tipus de funció que descriu el model.

Es pot observar que tots els experiments exceptuant el 20\_10\_118\_OFF presenten un paràmetre  $\xi^{max}$  d'aproximadament 0,9. En canvi, l'assaig 20\_10\_118\_OFF té una conversió màxima molt menor, degut a que la mineralització d'aquest experiment era molt baixa en tots els punts.

Si es comparen els assajos 20\_10\_118\_ON\_5, 20\_10\_118\_ON\_9 i 20\_10\_118\_ON\_14, es pot observar com el paràmetre  $\xi^{max}$  és molt semblant, en canvi, el paràmetre  $k$  augmenta a mesura que augmenta la potència de llum incident. Aquest succés és degut a que la velocitat de mineralització de la substància als períodes inicials és major a mesura que augmenta la radiació.

Equiparant-se els assajos 20\_10\_118\_ON\_14 i 20\_10\_59\_ON\_14 s'observa que la conversió màxima és gairebé idèntica però en canvi el paràmetre  $k$  no. Això es produeix degut a que la velocitat de mineralització inicial és major quan la concentració d' $H_2O_2$  és l'estequiomètrica.

Després d'examinar els assajos preliminars amb el model semi-empíric s'ha decidit optar definitivament per l'experiment 20\_10\_118\_ON\_14 com experiment base, ja que és l'assaig que presenta els paràmetres  $k$  i  $\xi^{max}$  més elevats.

### Experiment base a l'actualitat

Com en l'estudi del paracetamol, es va repetir l'experiment base amb l'objectiu de comprovar que les llums UV continuaven funcionant a la mateixa eficiència que als anys anteriors.

A la següent gràfica es mostren els valors experimentals del rati  $[TOC]/[TOC]_0$  de l'experiment base antic i l'actual:

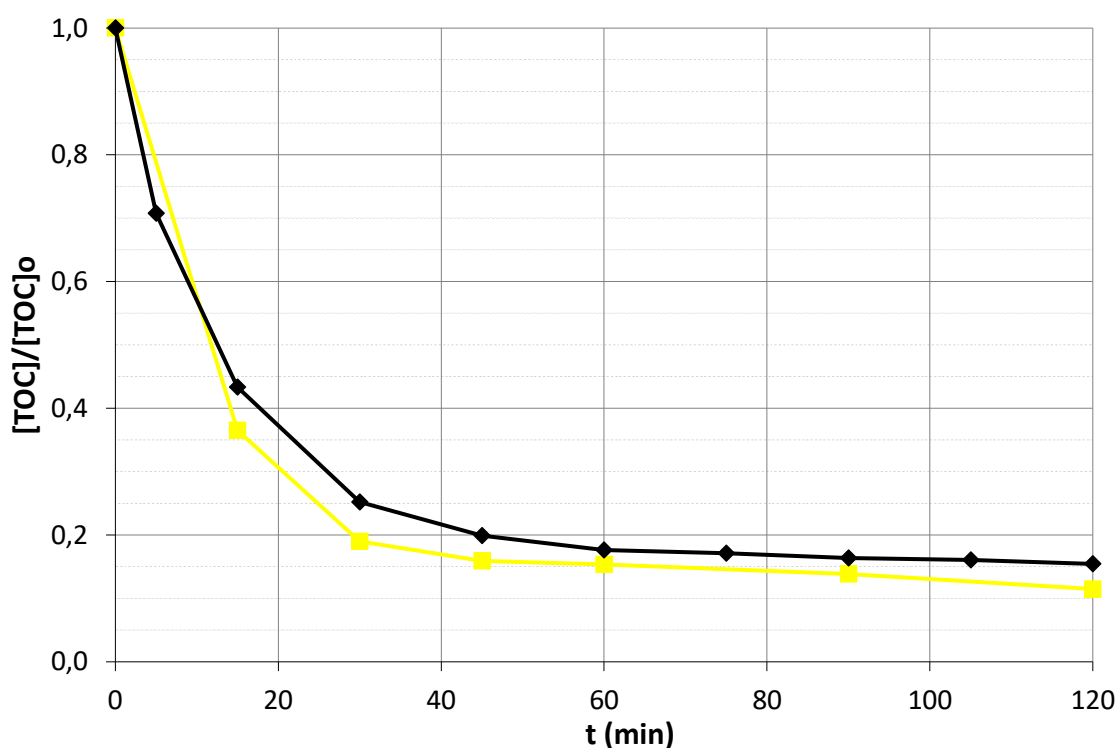


Figura 39. Evolució de  $[TOC]/[TOC]_0$  en funció del temps dels experiments base antic i actual. L'experiment base antic és la sèrie de dades de color groc, i l'assaig base actual és la sèrie de dades de color negre. Els dos experiments s'han dut a terme a terme a una concentració de carbamazepina de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , d' $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $118 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i a una potència lumínica de  $14\text{W}$ .

Observant la figura es percep que els dos experiments tenen una tendència molt similar en tots els valors del rati  $[TOC]/[TOC]_0$ . Les úniques diferències que es veuen són als instants de temps 15, 30 i 45, sent aquestes discrepàncies molt reduïdes.

Tot i aquestes divergències, s'acaba conclouent que les llums UV emprades no han perdut eficiència durant els anys.



### 5.2.2. Disseny d'experiments (DOE)

Un cop s'ha escollit l'experiment base i s'han seleccionat les condicions d'operació, es realitza el DOE ja explicat anteriorment amb l'objectiu d'estudiar la influència de la concentració de clorurs i sulfats al procés d'oxidació foto-Fenton.

És important destacar que les condicions experimentals de tots els assajos del DOE són les mateixes, és a dir, tots es fan a una concentració de carbamazepina de 20 mg·L<sup>-1</sup>, de Fe<sup>2+</sup> de 10 mg·L<sup>-1</sup>, d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 118 mg·L<sup>-1</sup> i una llum incident de 14W.

A continuació es mostra una taula on s'enumeren tots els experiments del DOE, es mostren les concentracions de [Cl<sup>-</sup>] i [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] codificades i sense codificar, i s'informa de qui ha fet cada experiment.

Taula 15. Disseny d'experiments amb els valors de les variables codificades i sense codificar.

Assaig	Sense codificar (mg·L <sup>-1</sup> )		Codificat	
	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
A	100	100	-1	-1
B	100	600	-1	1
C	600	100	1	-1
D	600	600	1	1
E	350	350	0	0
F	350	350	0	0
G	350	350	0	0
H	350	0	0	-1,414
I	350	704	0	1,414
J	0	350	-1,414	0
K	704	350	1,414	0

El treball experiment d'aquesta substància va ser compartit, realitzant jo els assajos B, D i F i la resta l'alumne Sergi Espinosa Bes.

A continuació, s'analitzen els tres assajos centrals amb l'objectiu d'estudiar la repetibilitat del sistema. Si la desviació entre els tres assajos és petita significa la repetibilitat és bona, donant validesa al DOE realitzat.

A la següent figura es mostra la concentració de TOC en funció del temps de la mitjana obtinguda dels tres assajos centrals amb les barres d'error corresponents a cada punt, calculades a partir de la fórmula de la desviació típica.

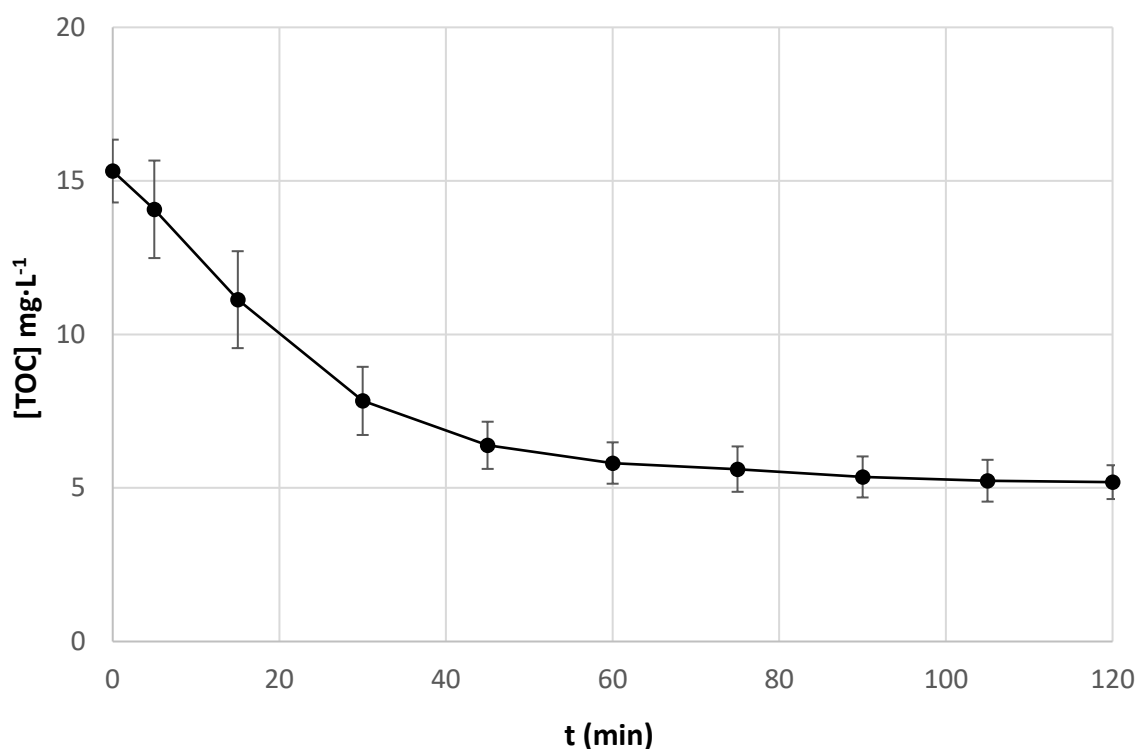


Figura 40. Evolució de la [TOC] en funció del temps de la mitjana dels tres assajos centrals amb les corresponents barres d'error.

Com es pot observar, les barres d'error dels experiments centrals de la carbamazepina són majors a les dels experiments centrals fets amb paracetamol. Tot i així, es veu una tendència similar respecte els assajos amb paracetamol, observant-se que la desviació típica major es troba als instants inicials.

Aquestes discrepàncies són degudes a que la carbamazepina és una substància molt més difícil de dissoldre que el paracetamol, augmentant la variació entre els valors de TOC.

Tot i mostrar-se aquestes desviacions, es conclou en que la repetibilitat és bona de l'experiment central és bona.

A continuació, es representa la conversió experimental en funció del temps dels tres experiments centrals.

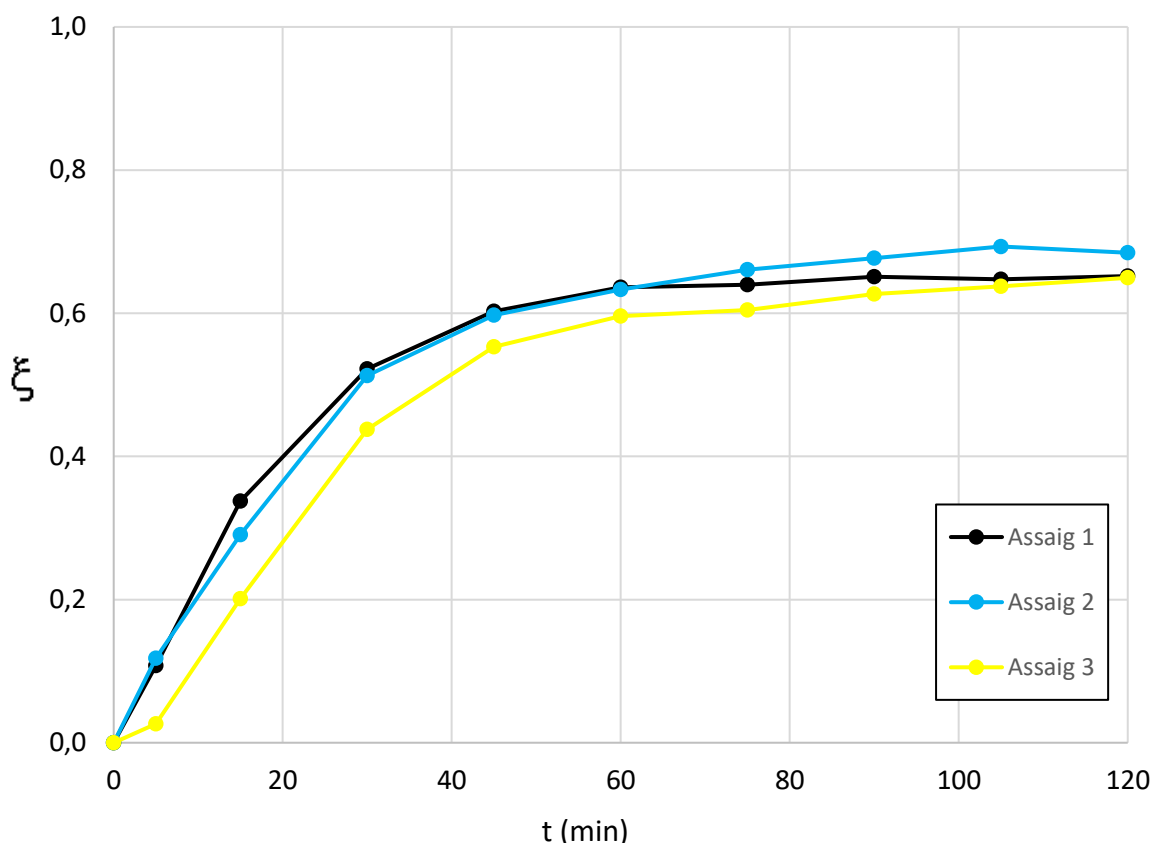


Figura 41. Conversió en funció del temps dels tres assajos centrals. Els tres experiments s'han realitzat a les mateixes concentracions de clorurs ( $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i de sulfats ( $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), mateixa concentració de carbamazepina ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $118 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i a  $14\text{W}$ .

Es pot observar que l'assaig 1 i 2 mostren unes conversions realment semblants, en canvi l'assaig 3 presenta més diferències. Aquestes diferències succeeixen a gairebé tots els instants de temps, tot i així, s'arriba a una conversió final gairebé igual que en els altres dos assajos.

El següent pas és realitzar els assajos restants del DOE. A partir de les dades experimentals obtingudes s'ajusta el model semi-empíric per a cada experiment amb l'objectiu d'obtenir els paràmetres del sistema.

A la següent gràfica es mostra el paràmetre  $k$  en funció del paràmetre  $\xi^{max}$  per a tots els experiments realitzats:

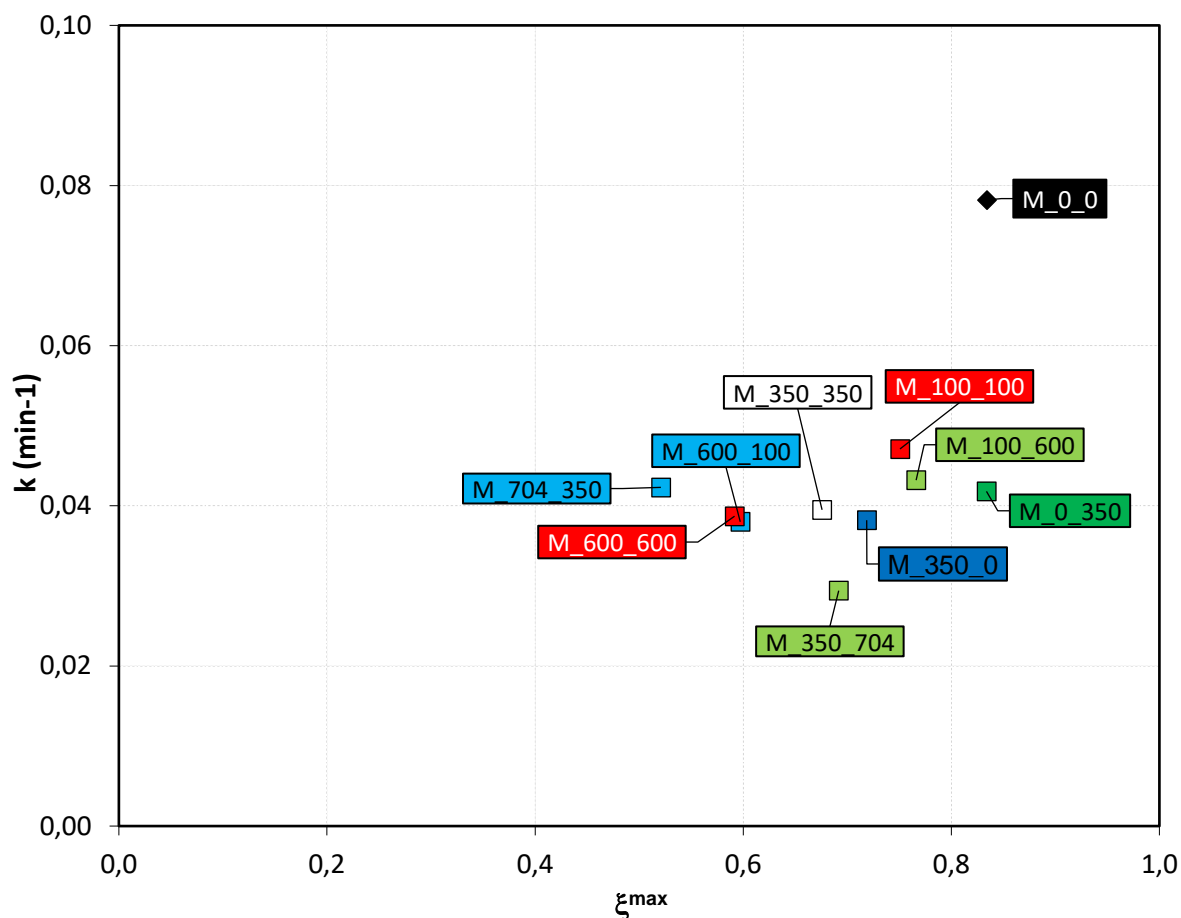


Figura 42. Gràfica comparativa dels paràmetres del model de tots els assajos del DOE i de l'assaig base ( $M_{0_0}$ ). La codificació dels experiments és la següent:  $M_{[Cl^-]_{[SO_4^{2-}]}}$ . Tots els experiments s'han realitzat a les mateixes concentracions de carbamazepina ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $118 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i a  $14\text{W}$ .

Com es pot apreciar a la figura, l'experiment  $M_{0_0}$  mostra una conversió màxima molt elevada, entorn del 80%, i un paràmetre  $k$  força elevat i diferenciat respecte els altres experiments.

Observant l'experiment  $M_{350_0}$ , el qual només conté ions clorurs a un nivell mig, es pot observar com l'addició de l'anió provoca una disminució del paràmetre  $\xi^{\text{max}}$  en comparació a l'experiment  $M_{0_0}$ , passant de tenir un valor d'aproximadament de 0,73. També s'aprecia una baixada considerable del paràmetre  $k$  respecte l'assaig  $M_{0_0}$ , tot i així, és força semblant a la resta d'assajos.

A continuació s'examina l'assaig  $M_{0_350}$  amb l'objectiu d'estudiar els efectes aïllats de l'ió sulfat. S'observa una disminució respecte el paràmetre  $k$  quan se'l compara amb l'assaig base, però el seu valor és molt semblant a la resta d'experiments. En canvi, l'indicador  $\xi^{\text{max}}$  es manté constant respecte l'assaig  $M_{0_0}$ .

Seguidament s'estudien els assajos M\_100\_100, M\_350\_350 i M\_600\_600, sent les concentracions d'ions clorurs i sulfats iguals.

S'observa una reducció gradual de la conversió màxima a mesura que s'augmenta la concentració d'ions. El paràmetre  $k$  també disminueix si es redueix la concentració des de 100 mg·L<sup>-1</sup> fins a 350/600 mg·L<sup>-1</sup>. No es veuen diferències respecte aquest paràmetre entre els assajos M\_350\_350 i M\_600\_600.

Tot seguit es comparen aquells experiments que contenen concentracions d'ions clorur elevades i concentracions d'ions sulfats més reduïdes. Es comparen els assajos M\_704\_350 i el M\_600\_100 respecte l'experiment M\_350\_0.

Es pot observar com la conversió màxima disminueix significativament a mesura que augmenta la concentració de clorurs, fins arribar a un valor de 0,5209 a l'experiment M\_704\_350. Respecte el paràmetre  $k$  no s'observen canvis significatius.

A continuació, s'analitzen aquells assajos en que la concentració d'anions sulfats augmenta des de 350 mg·L<sup>-1</sup> fins a 704 mg·L<sup>-1</sup>.

Equiparant-se els assajos M\_0\_350 i M\_100\_600 s'observa que els valors del paràmetre  $k$  són molt semblants, en canvi el paràmetre  $\xi^{max}$  disminueix quan la concentració de sulfats augmenta. Sí que s'observa un canvi realment dràstic quan s'eleva la concentració de sulfats fins a 704 mg·L<sup>-1</sup> reduint-se els dos valors de forma significativa.

No queda del tot clar si aquesta variació tant destacada en els paràmetres és causada per l'augment de la concentració de sulfats o si és per l'augment de concentració de clorurs des de 100 a 350 mg·L<sup>-1</sup>.

En conclusió, és evident que l'addició d'aquests ions al sistema produeix un efecte advers a l'eficiència dels processos Fenton/foto-Fenton. També sembla que la disminució en la mineralització del contaminant es veu més afectada per l'addició d'ions clorurs que per la d'ions sulfats.

### 5.2.3. Efecte de l'ió clorur

Amb l'objectiu d'analitzar com afecta l'ió clorur a la mineralització i a la velocitat de reacció de la carbamazepina s'ha fet una gràfica de conversió en funció del temps dels assajos següents:

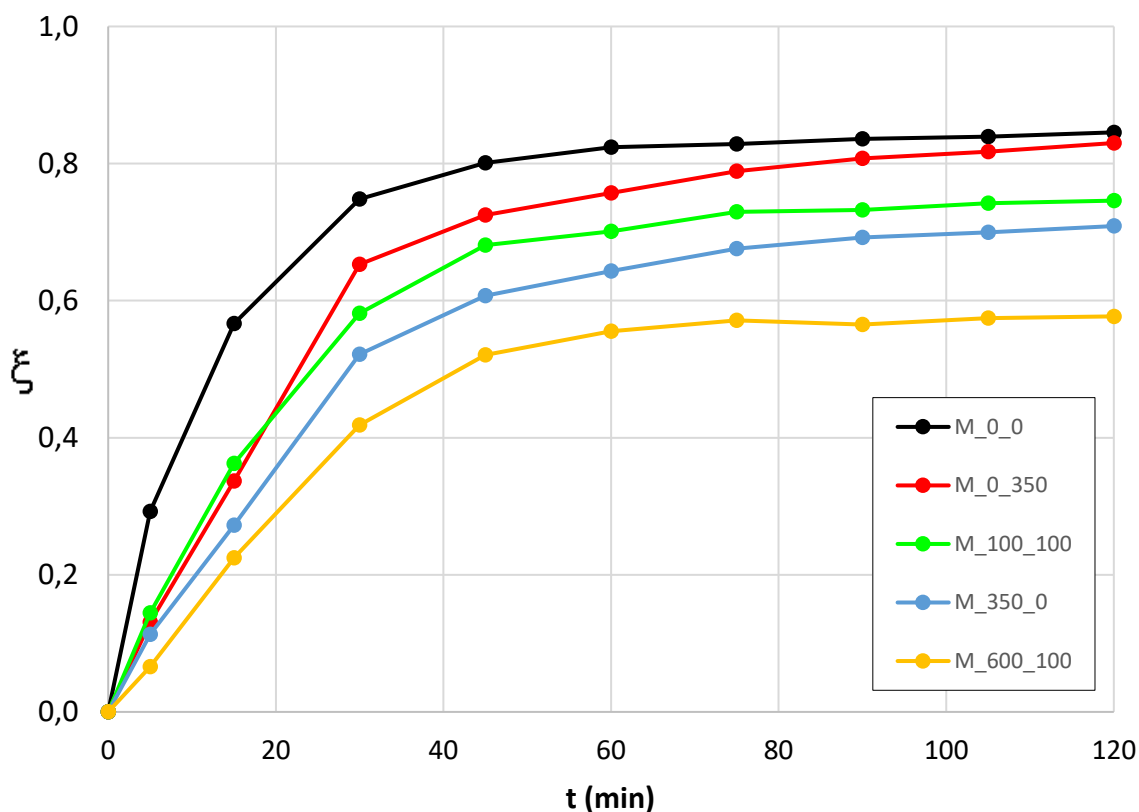


Figura 43. Conversió en funció del temps dels experiments M\_0\_0, M\_0\_350, M\_100\_100, M\_350\_0 i M\_600\_100. La codificació dels experiments segueix aquest format: M\_[Cl]\_[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Tots els experiments s'han fet en les mateixes concentracions de contaminant, Fe<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20, 10 i 118 mg·L<sup>-1</sup> respectivament. La radiació incident ha estat per a tots de 14W.

Els assajos representats han estat escollits per a poder analitzar l'efecte de l'ió clorur isolat, ja que aquest varia des de 0 mg·L<sup>-1</sup> fins a 600 mg·L<sup>-1</sup>.

Com en el paracetamol, es veu com la conversió final dels experiments va disminuint a mesura que s'augmenta la concentració de Cl<sup>-</sup>, passant de conversions del 80% fins a 60% aproximadament.

Entre els experiments M\_0\_0 i M\_0\_350 no s'aprecien diferències gaire significatives, arribant els dos a una mineralització final molt semblant. En canvi, sí que s'observa una clara disminució de la conversió en tots els instants de temps inicials, provocant una reducció de la velocitat de mineralització.

Fixant-se en els experiments M\_0\_350 i M\_100\_100 es percep una clara disminució de la conversió final, disminuint fins a un 70% aprox. També s'aprecia que les mineralitzacions en els punts inicials (5 i 15) és gairebé idèntica.

Si s'eleva la concentració de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la conversió final i la velocitat de mineralització continuen mostrant un comportament a la baixa.

Quan s'arriba a la conversió màxima de l'ió clorur la conversió i la velocitat de mineralització continuen minvant, arribant a una conversió final menor al 60%.

En conclusió, els ions clorurs causen un clar efecte negatiu tant en la conversió de contaminant com en la seva velocitat de mineralització, provocant una evident disminució del rendiment del procés foto-Fenton. A més, s'aprecia que a mesura que augmenta la concentració d'aquest ió la mineralització decreix.

#### 5.2.4. Efecte de l'ió sulfat

Com s'ha fet amb l'ió clorur es mostraran assajos en que la concentració de l'ió sulfat varia considerablement i la concentració de l'ió clorur no, amb l'objectiu d'analitzar l'efecte aïllat d'aquest ió.

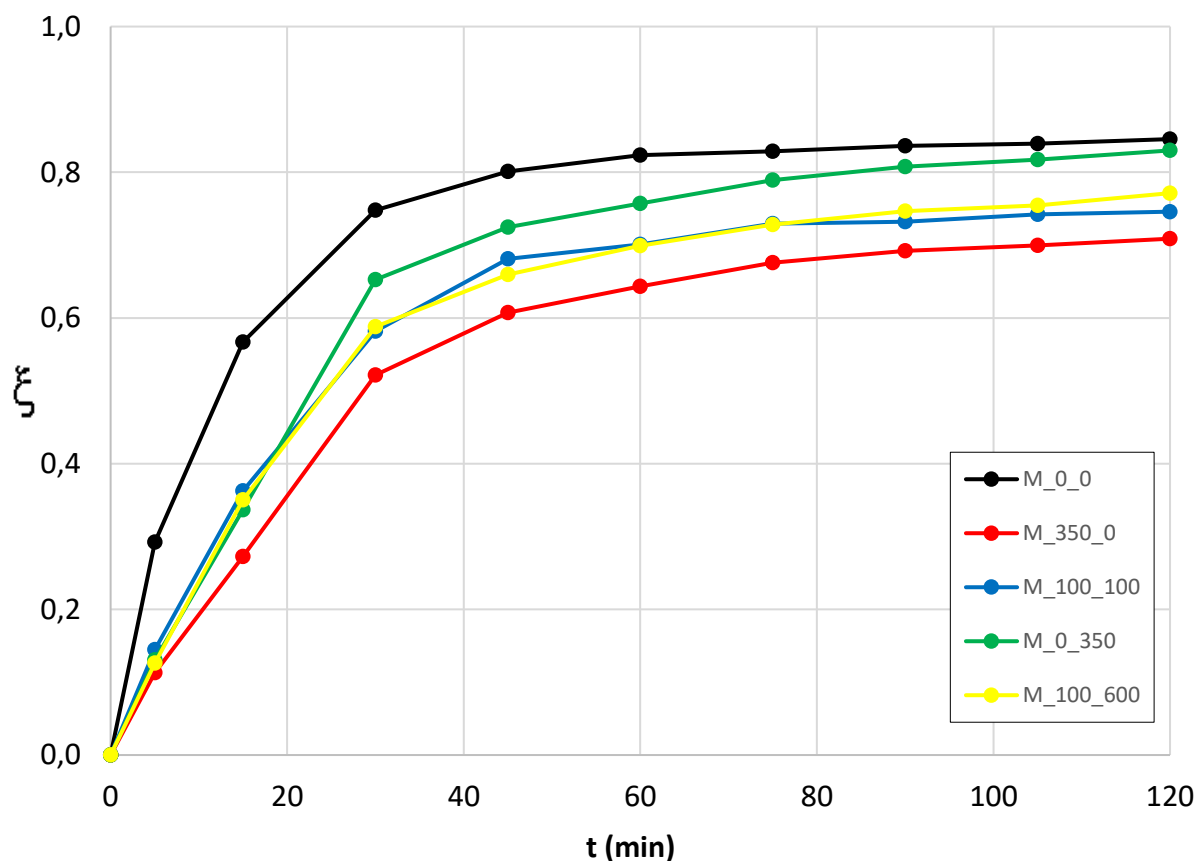


Figura 44. Conversió en funció del temps dels experiments  $M_{0_0}$ ,  $M_{350_0}$ ,  $M_{100_100}$ ,  $M_{0_350}$  i  $M_{100_600}$ . La codificació dels experiments segueix aquest format:  $M_{[Cl]_{[SO_4^2]}}$ . Tots els experiments s'han

*fet en les mateixes concentracions de contaminant,  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$ , 20, 10 i 118  $mg \cdot L^{-1}$  respectivament. La radiació incident ha estat per a tots de 14W.*

Com amb el paracetamol, si es comparen els assajos M\_100\_100 i M\_100\_600 no s'observa gairebé cap diferència entre els valors de conversió en tots els instants de temps. Aquest fet és realment sorprenent ja que indica que una pujada en la concentració dels ions sulfat des de 100  $mg \cdot L^{-1}$  a 600  $mg \cdot L^{-1}$  no genera cap canvi en la mineralització del contaminant.

Si s'equipara l'experiment M\_0\_350 amb els dos anteriors s'observa que la mineralització final de la carbamazepina és diferent, però la mineralització als instants inicials (minuts 5 i 15) són idèntiques.

Com en el cas de l'ió clorur, s'observa una clara disminució de la conversió final de contaminant, passant de conversions pròximes als 80% fins a conversions del 70%. Es pot apreciar que la reducció de la conversió final produeix a mesura que la concentració d'ions clorurs disminueix. Per tant, es sospita que la concentració d'ions sulfats a la matriu no afecta directament a la disminució de mineralització de la carbamazepina.

Respecte a la velocitat de mineralització als instants inicials, s'observa una clara disminució entre l'experiment M\_0\_0 i els assajos M\_100\_100, M\_0\_350 i M\_100\_600, sent gairebé igual en aquests últims experiments.

Si es comparen els assajos M\_0\_0 i M\_350\_0, s'observa una disminució important en les conversions en tots els instants de temps. El fet que l'únic ió present a la matriu és l'ió clorur, fa evident que aquesta baixada en el rendiment és provocada per aquest.

En definitiva, com passava amb el paracetamol no es veu un efecte significat de l'ió sulfat tant en la mineralització de contaminant com en la velocitat de reacció del sistema.

### **5.2.5. Minitab**

Com s'ha fet amb el paracetamol, s'ha realitzat un estudi estadístic amb el *software Minitab* per acabar de valorar els efectes que tenen aquests dos ions al procés foto-Fenton.

També es farà l'anàlisi estadístic amb el model quadràtic ja que és que estudia l'afectació al sistema de més termes.

#### **5.2.5.1. Paràmetre $\xi^{max}$**

Primerament s'examinarà el diagrama Pareto obtingut:



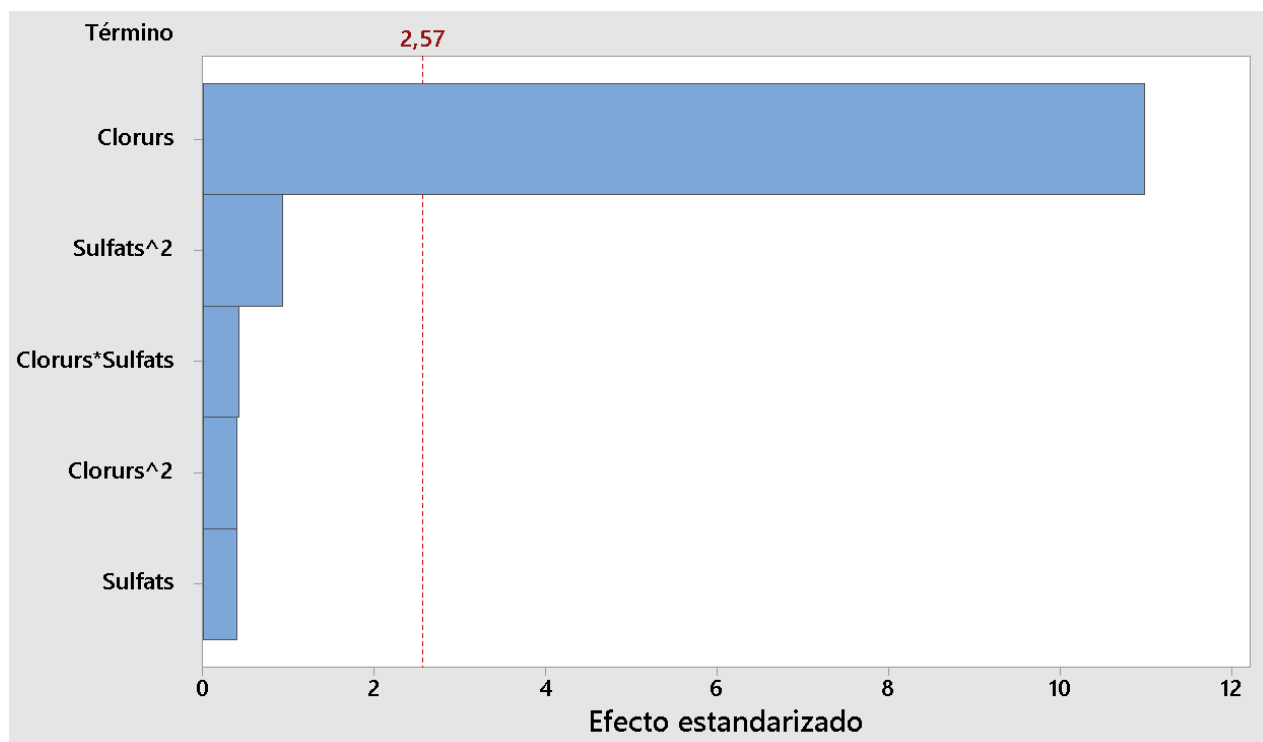


Figura 45. Diagrama Pareto de la sortida  $\xi^{max}$ . Font: pròpia

Al diagrama s'observa l'efecte estandaritzat de cada factor en funció de la influència que tenen. Com en l'estudi estadístic del paracetamol, el valor 2,57 és la franja que determina quins factors afecten al paràmetre  $\xi^{max}$  i quins no.

L'únic terme que té una influència sobre la sortida  $\xi^{max}$  és el factor [Cl].

A continuació es mostra l'equació de regressió obtinguda pel paràmetre  $\xi^{max}$ :

$$\xi^{max} = 0,6783 - 0,09632 \cdot [Cl^-] - 0,00351 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,0042 \cdot [Cl^-]^2 + 0,0098 \cdot [SO_4^{2-}]^2 - 0,0052 \cdot [Cl^-] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (\text{Eq. 27})$$

Aquesta regressió s'ha obtingut amb un coeficient de correlació quadràtic del 96,07%.

A continuació es mostra la gràfica de superfície del sistema amb l'objectiu d'analitzar visualment la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció de la concentració dels ions.

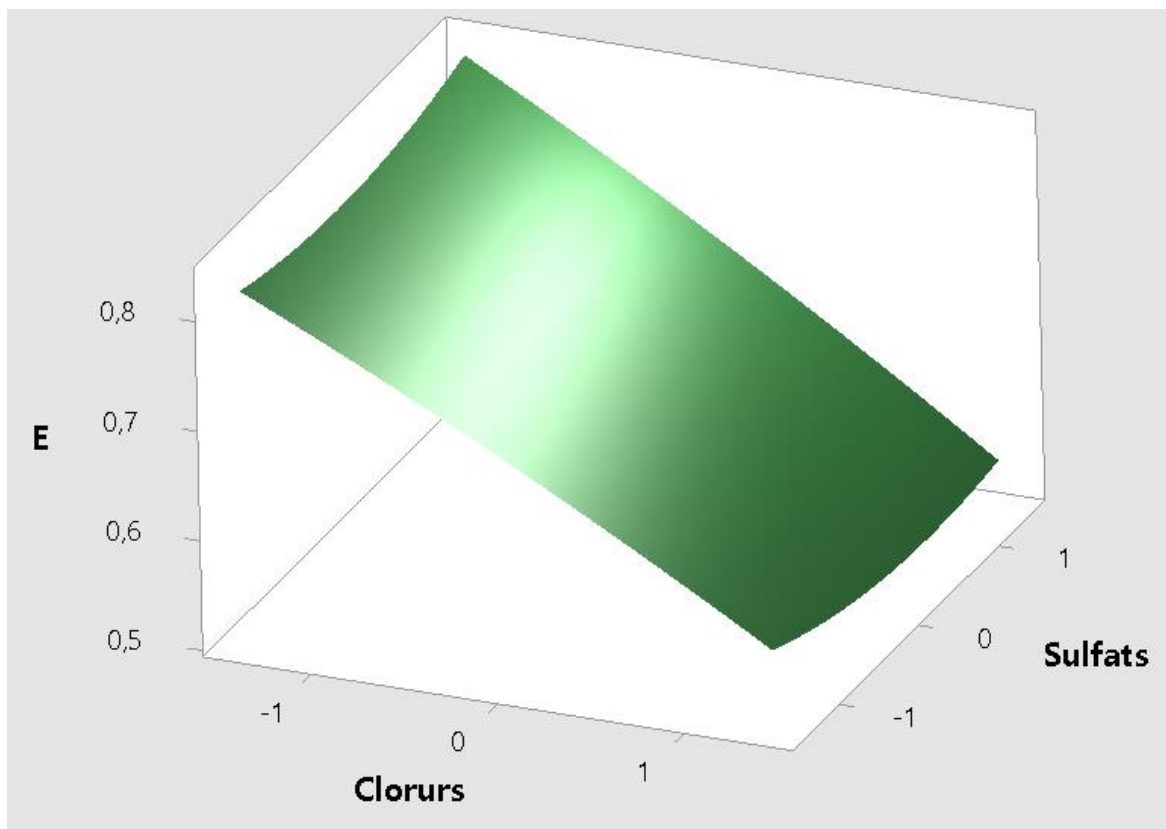


Figura 46. Gràfica de superfície de la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de  $-1,414$  ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a  $1,414$  ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Font: pròpia

S'observa una clara tendència a l'alça de la conversió màxima quan disminueix la concentració de clorurs des de  $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $1,414$ ) fins a  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $-1,414$ ) i no hi ha ions sulfats a la matriu.

En canvi, es percep que la variació d'ions sulfats sense presència d'ions clorur a la matriu no provoca cap canvi en aquest paràmetre.

Per acabar de visualitzar els efectes que tenen els anions a la conversió màxima s'ha elaborat una gràfica de contorn.

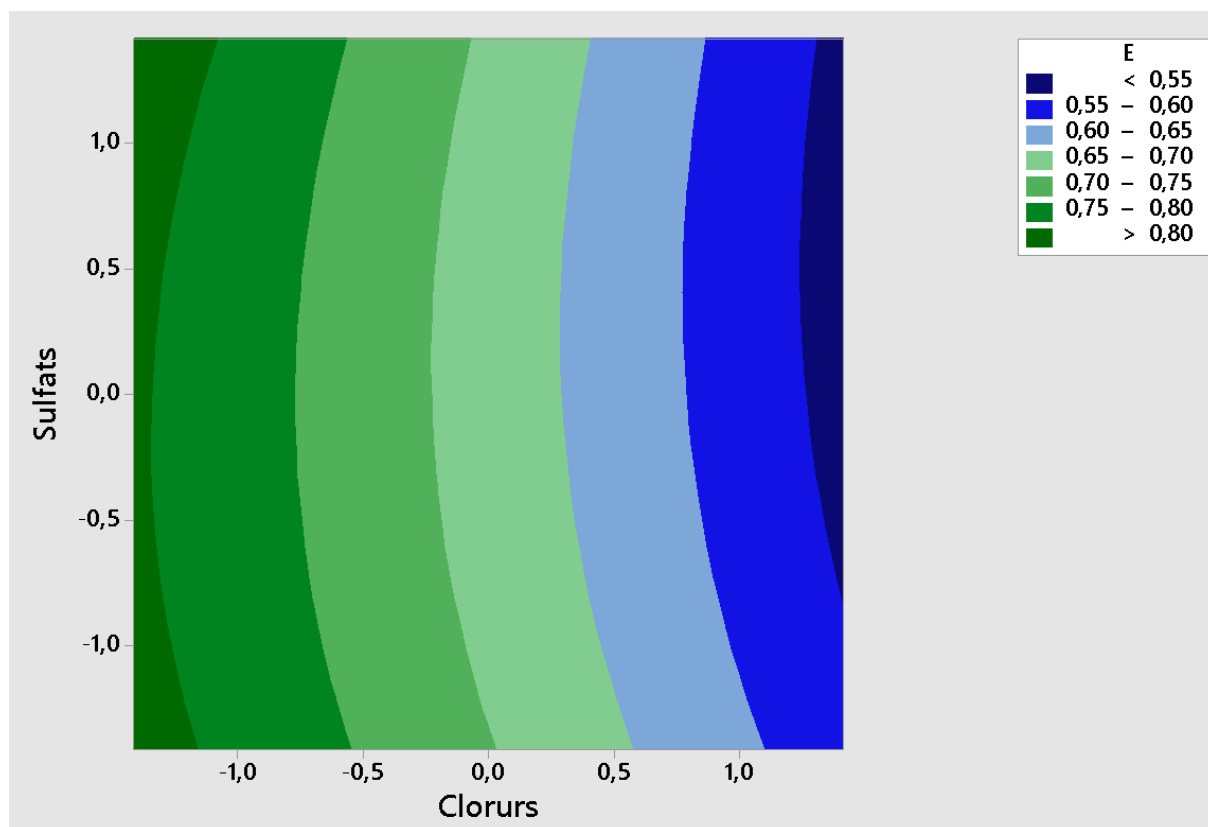


Figura 47. Gràfica de contorn de la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de -1,414 ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a 1,414 ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). La gama de colors blaus corresponen als valors més baixos del paràmetre  $\xi^{max}$ , com més intens és el color blau més baix és el valor de l'indicador. Els colors verds es corresponen als valors de conversió màxima més elevats, com més intens és el to del color verd major és la conversió. Font: pròpia

Com a la gràfica de superfície es veu clarament que quan augmenta la concentració d'ions clorur al sistema, el valor del paràmetre disminueix substancialment. En canvi, no s'aprecien variacions en el paràmetre quan es modifica la concentració d'ions sulfat.

Com en el cas del paracetamol, el tractament de dades ha permès reafirmar la hipòtesi que diu que els ions clorurs són els que afecten en gran mesura a la mineralització del contaminant, disminuint quan la concentració d'aquests ions augmenta.

### 5.2.5.2. Paràmetre $k$

Com en l'anàlisi del paracetamol també s'ha estudiat com afecten els anions respecte el paràmetre  $k$ .

A continuació es mostra el diagrama Pareto d'aquest indicador.

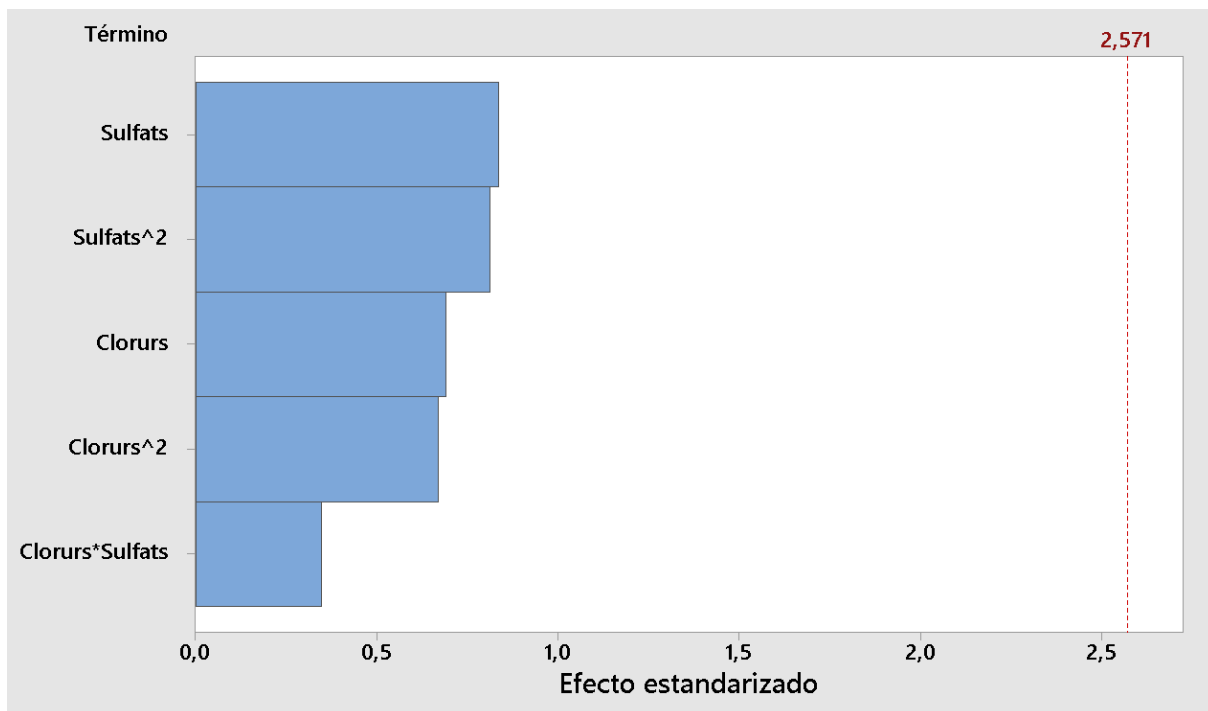


Figura 48. Diagrama Pareto de la sortida k. Font: pròpia

Segons els programa estadístic *Minitab* cap dels factors analitzats pel model quadràtic té una influència real sobre el paràmetre *k*.

A continuació es mostrarà la gràfica de superfície de la sortida *k* en funció de la concentració d’anions presents.

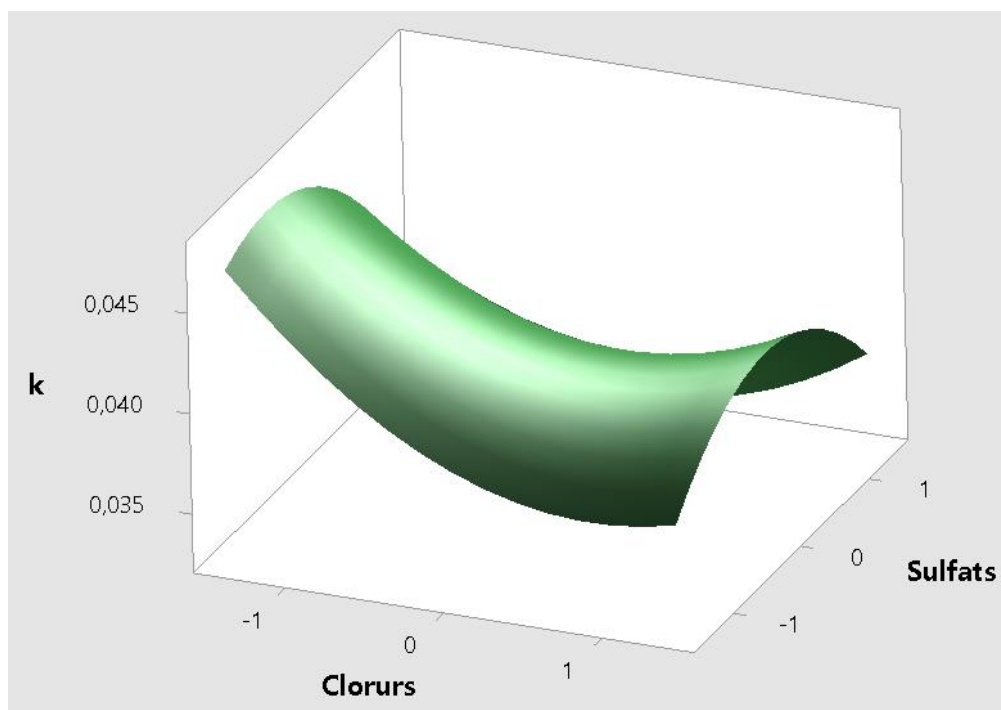


Figura 49. Gràfica de superfície de la variació del paràmetre  $k$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de  $-1,414$  ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a  $1,414$  ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Font: pròpia

La gràfica de superfície mostra un comportament força aleatori de la variació del paràmetre  $k$  en presència d'aquests dos anions. Tot i així, s'observa que quan la concentració de sulfats és  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $-1,414$ ) sembla que  $k$  augmenti a mesura que la concentració de clorurs disminueix.

Com en l'estudi estadístic del paracetamol sembla que el paràmetre  $k$  no varia de forma coherent. Si es volgués estudiar amb més profunditat el comportament d'aquest paràmetre s'hauria d'utilitzar un programa estadístic més complet i potent.

### 5.2.5.3. Validació

En aquest apartat es calcularà el valor de  $\xi^{max}$  mitjançant la equació 27 per a un experiment realitzat que no forma part del DOE i se'l compararà amb el valor obtingut de l'ajust del model semi-empíric calculant l'error absolut i el relatiu. Les condicions experimentals amb les que es va fer l'assaig són diferents a les dels experiments del DOE, però es troben dins del rang d'estudi d'aquest.

Taula 16. Valors del model i la regressió feta amb Minitab del paràmetre  $\xi^{max}$  amb l'error absolut i relatiu corresponent a l'assaig M\_500\_0

	Paràmetre $\xi^{max}$ experimental	Paràmetre $\xi^{max}$ regressió Minitab	Error absolut	Error relatiu (%)
M_500_0	0,6869	0,6510	0,0359	5,23

L'error absolut calculat és força baix i l'error relatiu supera el 5% tenint un valor de 5,23%. Si es compara amb la validació del paràmetre  $\xi^{max}$  del paracetamol, l'ajust de la regressió en la carbamazepina és menys exacta degut a l'augment de l'error absolut i relatiu.

Tot i que l'error ha augmentat respecte la validació del paracetamol, es conclou que la regressió obtinguda amb el programa *Minitab* és una bona aproximació d'aquest paràmetre.

### 5.3. Barreja

En aquest apartat s'analitzarà els efectes dels ions clorurs i sulfats en la mineralització d'una barreja de paracetamol, carbamazepina i cafeïna.

Com s'ha explicat anteriorment, s'ha decidit analitzar una barreja de contaminants per aproximar-se el màxim possible a la composició de les aigües reals.

Abans de fer els assajos del DOE, es van calcular les concentracions de cada un dels contaminants i dels reactius  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$  a partir de les concentracions emprades en els experiments base de cada una de les substàncies.

Taula 17. Càlcul de les concentracions dels contaminants,  $H_2O_2$  i  $Fe^{2+}$ .

	[Substància] (mg·L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg·L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg·L <sup>-1</sup> )
Paracetamol	13,33	63	3,33
Carbamazepina	6,67	39,33	3,33
Cafeïna	10	100	3,33
TOTAL	-	202,33	10

Com es pot observar, tots els valors de la taula han estat calculats dividint el valor de concentració, que tenien respecte el seu experiment base corresponent, entre 3. Per exemple, la concentració de paracetamol afegida és de  $13,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , valor obtingut de dividir  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  entre 3.

Per tant, tot els assajos del DOE s'han fet a una concentració de paracetamol de  $13,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , de carbamazepina de  $6,67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , de cafeïna de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , d' $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $202,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  i a 14W de potència de llum incident.

Com en l'anàlisi del paracetamol i la carbamazepina, s'ha plantejat i realitzat el mateix disseny d'experiments per a veure com afecta la presència d'ions clorur i sulfat al rendiment del procés foto-Fenton.

Els assajos d'aquest DOE s'han fet conjuntament amb l'alumne Sergi Espinosa Bes.

Taula 18. Disseny d'experiments amb els valors de les variables codificades i sense codificar.

Assaig	Sense codificar ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		Codificat	
	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
A	100	100	-1	-1
B	100	600	-1	1
C	600	100	1	-1
D	600	600	1	1
E	350	350	0	0
F	350	350	0	0
G	350	350	0	0
H	350	0	0	-1,414
I	350	704	0	1,414
J	0	350	-1,414	0

K	704	350	1,414	0
---	-----	-----	-------	---

El treball experiment d'aquesta barreja va ser compartit, realitzant jo els assajos B, C, D, G i J i la resta l'alumne Sergi Espinosa Bes.

A continuació, s'analitzen els tres assajos centrals. A la següent figura es mostra la concentració de TOC en funció del temps de la mitjana obtinguda dels tres assajos centrals amb les barres d'error corresponents a cada punt.

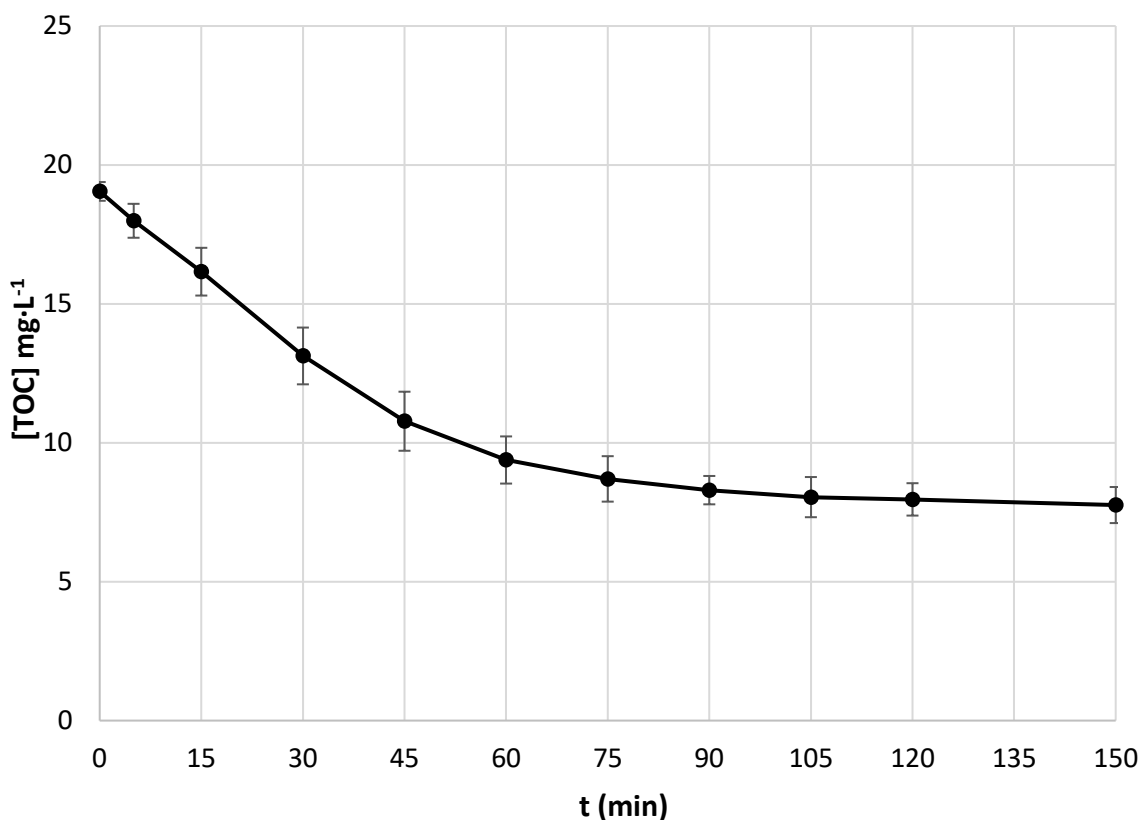


Figura 50. Evolució de la [TOC] en funció del temps de la mitjana dels tres assajos centrals amb les corresponents barres d'error.

Com es pot observar, les desviacions són majors entre els instants 15 i 75. A la resta d'instants la desviació respecte el valor mig és bastant reduïda.

Tot i mostrar-se aquestes discrepàncies, es conclou que la repetibilitat de l'experiment central és bona.

A continuació, es representa la conversió experimental en funció del temps dels tres experiments centrals.



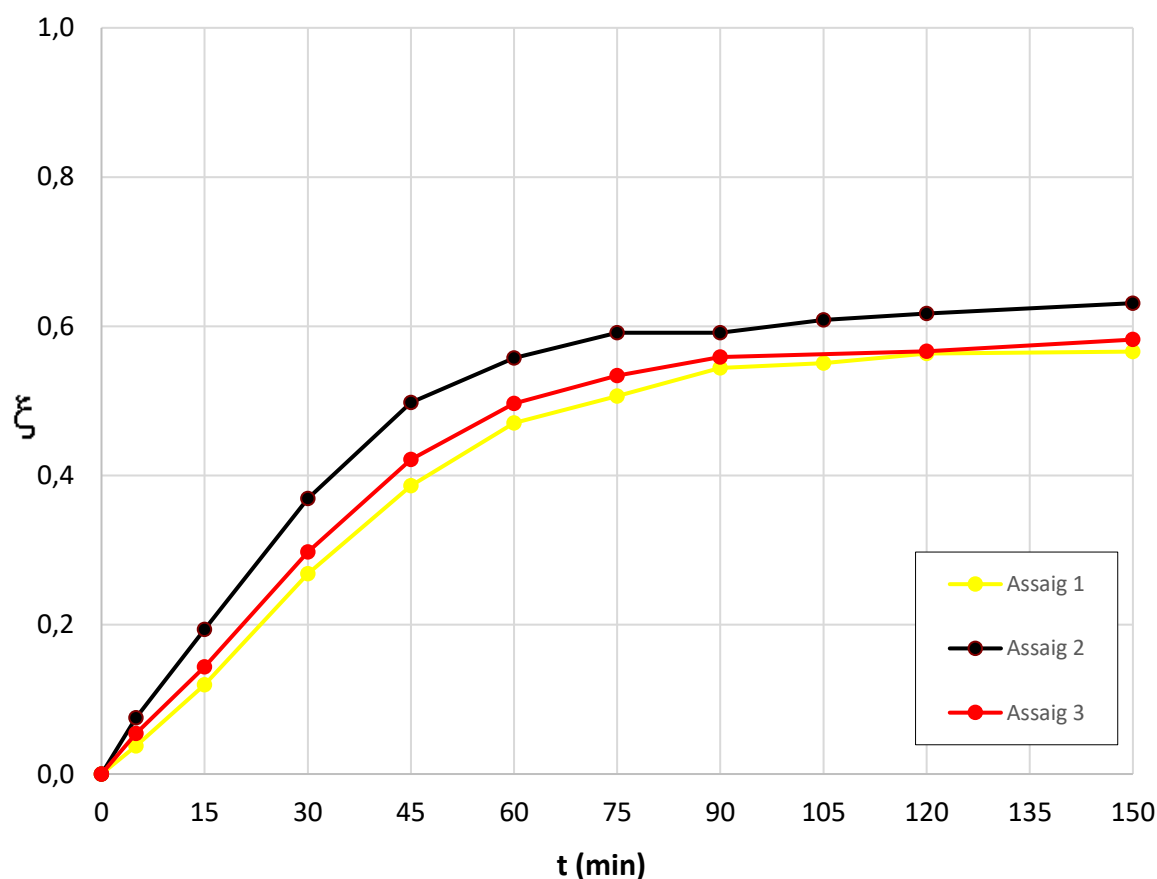


Figura 51. Conversió en funció del temps dels tres assajos centrals. Els tres experiments s'han realitzat a les mateixes concentracions de clorurs ( $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i de sulfats ( $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), mateixa concentració de paracetamol ( $13,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), carbamazepina ( $6,67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), cafeïna ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $202,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) i a  $14\text{W}$ .

Es pot observar que l'assaig 1 i 3 mostren una evolució gairebé idèntica. En canvi, l'assaig 2 presenta valors de conversions diferents en tots els instants de temps.

Les discrepàncies entre l'assaig 2 i els experiments 1 i 3 són les que generen les barres d'errors representades a la figura 50.

A continuació es realitzen els assajos restants del DOE, s'ajusta el model semi-empíric a cada experiment, i s'obtenen els paràmetres del sistema.

A la següent gràfica es mostra el paràmetre  $k$  en funció del paràmetre  $\xi^{max}$  per a tots els experiments realitzats:

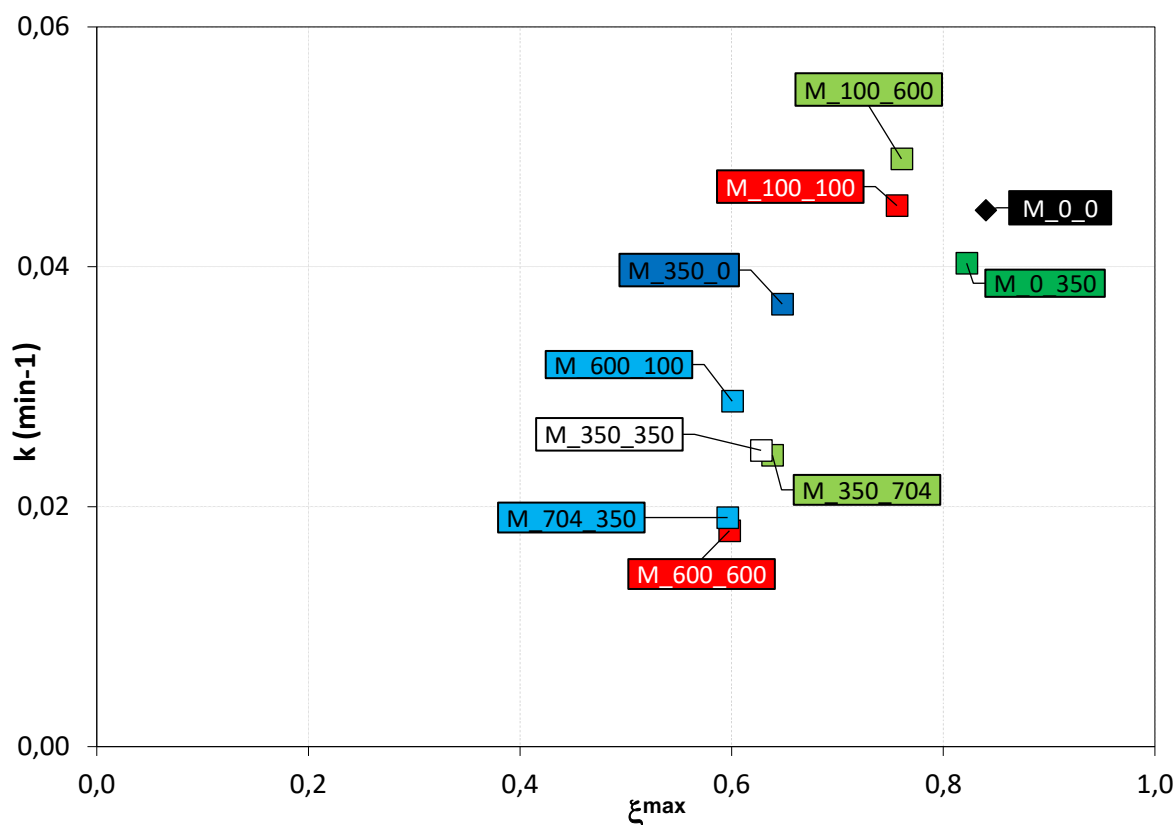


Figura 52. Gràfica comparativa dels paràmetres del model de tots els assajos del DOE i de l'assaig base (M\_0\_0). La codificació dels experiments és la següent: M\_[Cl]<sup>-</sup>[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Tots els experiments s'han realitzat a les mateixes concentracions de paracetamol (13,33 mg·L<sup>-1</sup>), carbamazepina (6,67 mg·L<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (10 mg·L<sup>-1</sup>) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (202,33 mg·L<sup>-1</sup>) i a 14W.

Com es pot observar, l'experiment M\_0\_0 és el que presenta un paràmetre  $\xi^{max}$  més elevat. Però el valor del paràmetre  $k$  no és el major.

Si s'observa l'assaig M\_350\_0 es pot observar com l'addició de l'ió clorur provoca una disminució del paràmetre  $\xi^{max}$ , en comparació a l'experiment M\_0\_0, passant de tenir un valor d'aproximadament de 0,65. També s'aprecia una baixada en menor grau del paràmetre  $k$ .

A continuació s'analitza l'assaig M\_0\_350, el qual només presenta ions sulfats a una concentració de 350 mg·L<sup>-1</sup>, observant-se una disminució molt reduïda dels dos paràmetres respecte l'assaig M\_0\_0.

Seguidament s'estudien els assajos M\_100\_100, M\_350\_350 i M\_600\_600. L'assaig M\_100\_100 només presenta una disminució del paràmetre  $\xi^{max}$  respecte l'assaig base. Quan s'augmenta la concentració dels ions a 350 mg·L<sup>-1</sup> es produeix una reducció considerable dels dos paràmetres que caracteritzen el sistema. Si s'eleva la concentració dels anions a 600 mg·L<sup>-1</sup> s'aprecia una disminució dels dos paràmetres, sent la reducció de l'indicador  $\xi^{max}$  menor.

Tot seguit es comparen aquells experiments que contenen concentracions d'ions clorur elevades i concentracions d'ions sulfats més reduïdes, per tant es comparen els assajos M\_704\_350 i el M\_600\_100 respecte l'experiment M\_350\_0.

Es pot observar com la conversió màxima disminueix a mesura que s'augmenta la concentració de clorurs, sent gairebé igual en els assajos M\_704\_350 i M\_600\_100. El paràmetre  $k$  pateix una davallada significativa en el seu valor a mesura que s'augmenten els ions clorur presents a la matriu.

A continuació, s'analitzen aquells assajos en que la concentració d'anions sulfats augmenta des de 350  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  fins a 704  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Equiparant-se els assajos M\_0\_350 i M\_100\_600 s'observa que el paràmetre  $k$  augmenta quan es passa a una concentració de 600  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En canvi, quan es passa a tenir una concentració de 704  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  el paràmetre es veu reduït dràsticament. Respecte la conversió màxima, aquesta va disminuint a mesura que augmenta la concentració de sulfats a la matriu.

No queda del tot clar si la variació del paràmetre  $k$  és causada per l'augment de la concentració de sulfats o per l'augment de concentració de clorurs des de 100 a 350  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En conclusió, l'afectació d'aquests ions al procés foto-Fenton és evident però es produeix de forma més reduïda que els assajos fets només amb paracetamol i carbamazepina. També sembla que la disminució en els dos paràmetres es veu més afectada per l'addició d'ions clorurs que per la d'ions sulfats.

### 5.3.1. Efecte de l'ió clorur

Com s'ha realitzat amb el paracetamol i la carbamazepina, s'analitzen els següents assajos per analitzar com afecta l'ió clorur a la mineralització i a la velocitat de reacció.

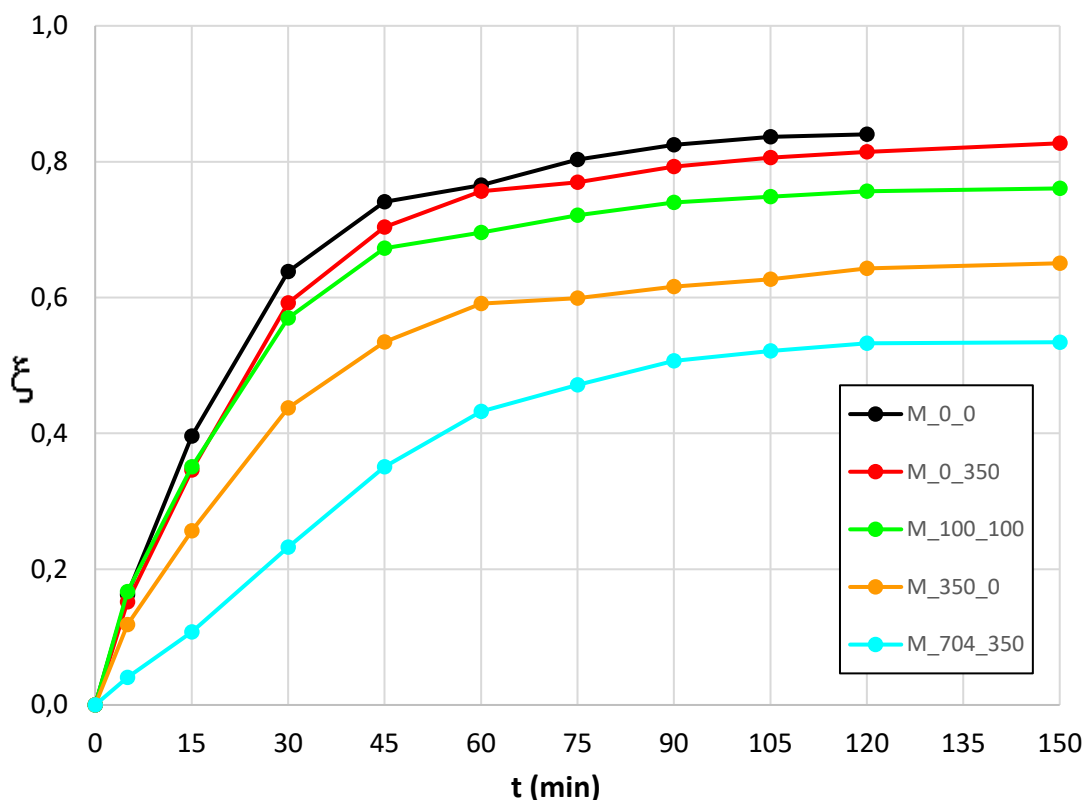


Figura 53. Conversió en funció del temps dels experiments M\_0\_0, M\_0\_350, M\_100\_100, M\_350\_0 i M\_704\_350. La codificació dels experiments segueix aquest format: M\_[Cl]<sub>1</sub>\_[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>2</sub>. Tots els experiments s'han fet en les mateixes concentracions de paracetamol (13,33 mg·L<sup>-1</sup>), carbamazepina (6,67 mg·L<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (10 mg·L<sup>-1</sup>) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (202,33 mg·L<sup>-1</sup>) i a 14W.

Com en el paracetamol i la carbamazepina, es veu com la conversió final dels experiments va disminuint a mesura que s'augmenta la concentració de Cl<sup>-</sup>.

Entre els experiments M\_0\_0 i M\_0\_350 no s'aprecien discrepàncies gaire significatives, arribant els dos a una mineralització final molt semblant.

Si s'equiparen M\_0\_350 i M\_100\_100 es percep una disminució de la conversió final, disminuint fins a un 75% aproximadament. Les mineralitzacions en els punts inicials (5, 15 i 30) és gairebé idèntica, provocant que la velocitat de mineralització als instants inicials sigui igual.

Elevant-se la concentració de 100 mg·L<sup>-1</sup> a 350 mg·L<sup>-1</sup> s'observa una clara disminució en tots els valors de conversió arribant a una conversió final d'aproximadament el 60%.

Quan s'arriba a la conversió màxima de l'ió clorur (704 mg·L<sup>-1</sup>), la conversió i la velocitat de mineralització continuen minvant, arribant a una conversió final d'aproximadament del 50%.

En conclusió, els ions clorurs causen un clar efecte negatiu tant en la conversió de contaminant com en la seva velocitat de mineralització, provocant una evident disminució del rendiment del procés foto-Fenton. A més, s'aprecia que a mesura que augmenta la concentració d'aquest ió la mineralització i la velocitat de mineralització decreixen.

### 5.3.2. Efecte de l'ió sulfat

Com s'ha fet amb l'ió clorur es mostraran assajos en que la concentració de l'ió sulfat varia considerablement i la concentració de l'ió clorur no.

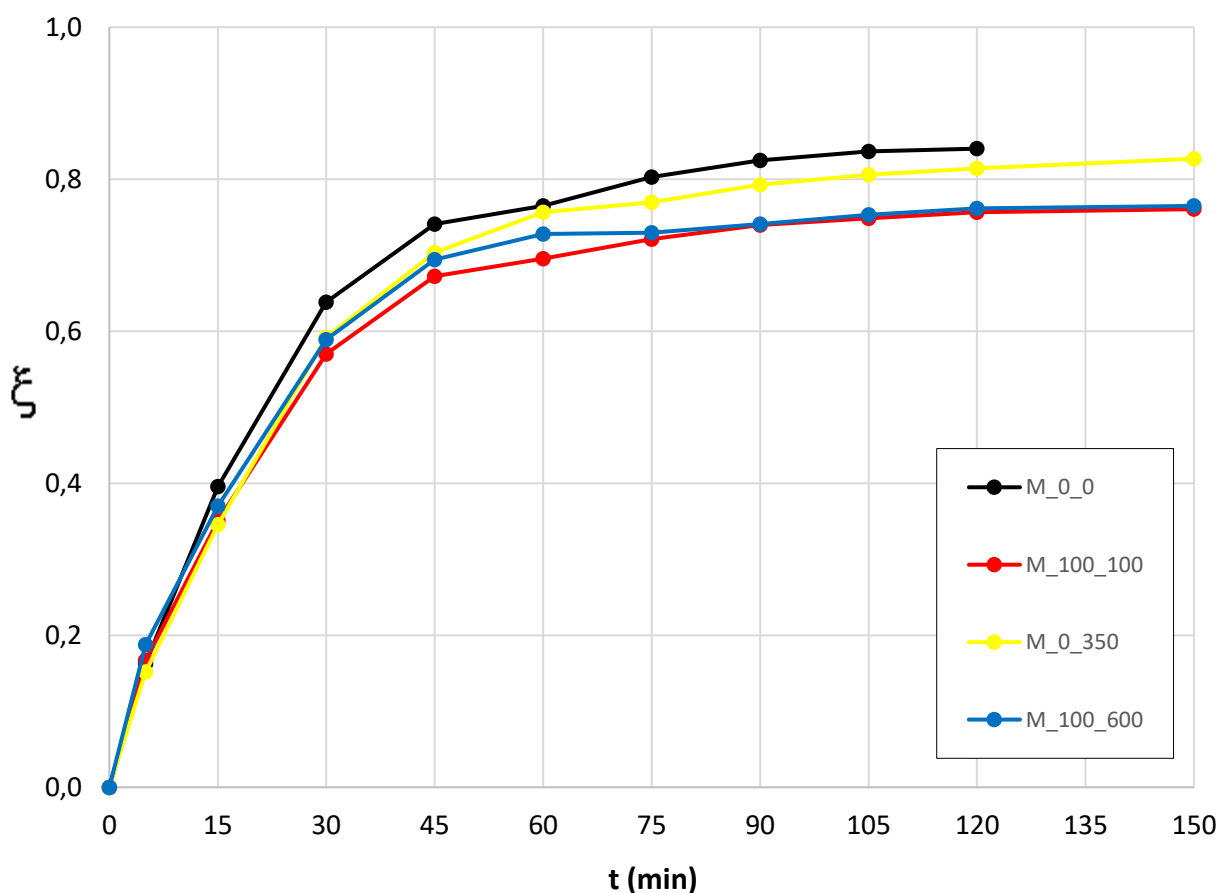


Figura 2. Conversió en funció del temps dels experiments M\_0\_0, M\_100\_100, M\_0\_350 i M\_100\_600. La codificació dels experiments segueix aquest format: M\_[Cl]\_[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Tots els experiments s'han fet en les mateixes concentracions de paracetamol (13,33 mg·L<sup>-1</sup>), carbamazepina (6,67 mg·L<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (10 mg·L<sup>-1</sup>) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (202,33 mg·L<sup>-1</sup>) i a 14W.

Observant la gràfica es veu que tots els experiments tenen un comportament gairebé idèntic respecte l'assaig M\_0\_0.

Sí que s'aprecia una lleu disminució de la mineralització final entre l'experiment M\_0\_350 i els assajos M\_100\_100 i M\_100\_600. Aquesta reducció és causada probablement per l'augment d'ions clorur de  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En definitiva, com passava amb el paracetamol i la carbamazepina no es veu un efecte real de l'ió sulfat tant en la mineralització de contaminant com en la velocitat de mineralització del sistema.

### 5.3.3. Minitab

Com s'ha fet en els apartats "Paracetamol" i "Carbamazepina" s'ha realitzat un estudi estadístic amb el programa *Minitab* per analitzar i avaluar l'afectació dels anions al sistema.

#### 5.3.3.1. Paràmetre $\xi^{max}$

A continuació es mostra el diagrama Pareto de l'indicador  $\xi^{max}$ :

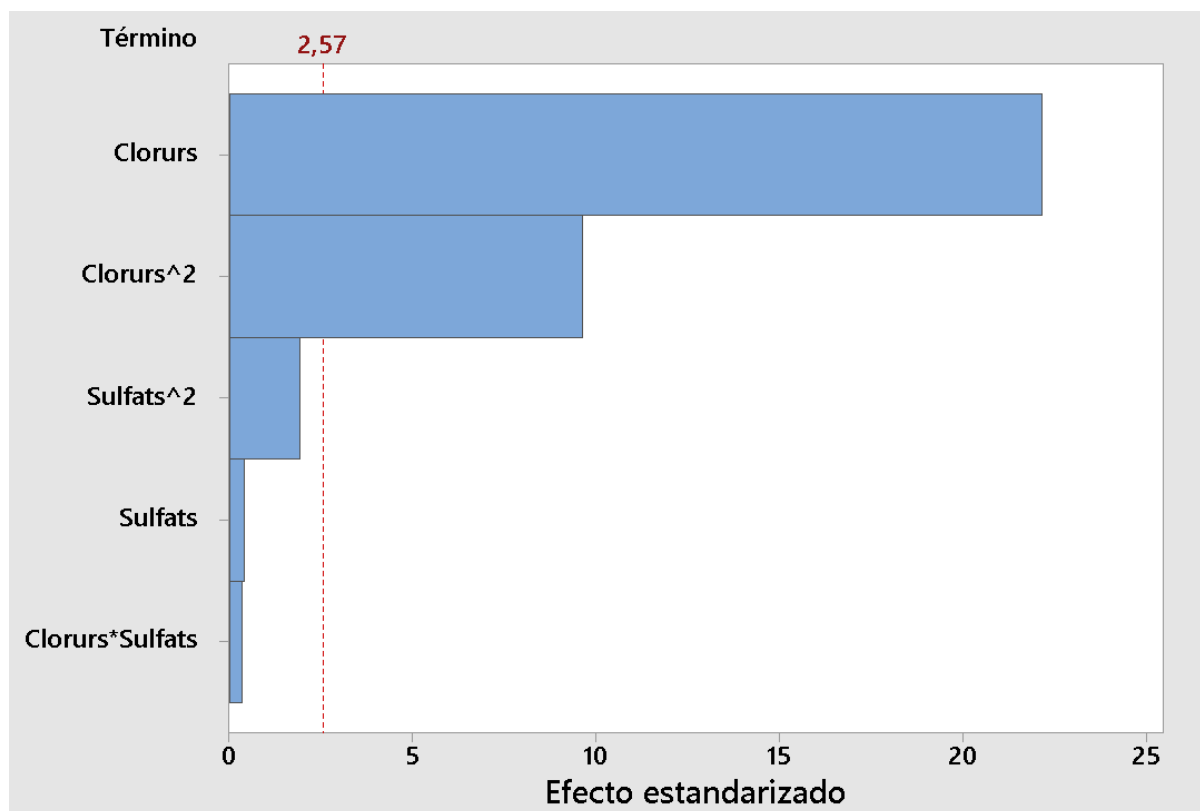


Figura 55. Diagrama Pareto de la sortida  $\xi^{max}$ . Font: pròpia

Al diagrama s'observa l'efecte estandaritzat de cada factor en funció de la influència que tenen. Com en l'estudi estadístic del paracetamol i carbamazepina, el valor 2,57 és la franja que determina quins factors afecten al paràmetre  $\xi^{max}$  i quins no.

Els únics termes que tenen influència sobre la sortida  $\xi^{max}$  és el factor  $[Cl^-]$  i el terme  $[Cl^-]^2$ .

A continuació es mostra l'equació de regressió obtinguda pel paràmetre  $\xi^{max}$ :

$$\xi^{max} = 0,62783 - 0,07973 \cdot [Cl^-] - 0,00143 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,04132 \cdot [Cl^-]^2 + 0,00831 \cdot [SO_4^{2-}]^2 - 0,00173 \cdot [Cl^-] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (\text{Eq. 28})$$

Aquesta regressió s'ha obtingut amb un coeficient de correlació quadràtic del 99,15%.

Seguidament es mostra la gràfica de superfície del sistema amb l'objectiu d'analitzar visualment la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció de la concentració dels ions.

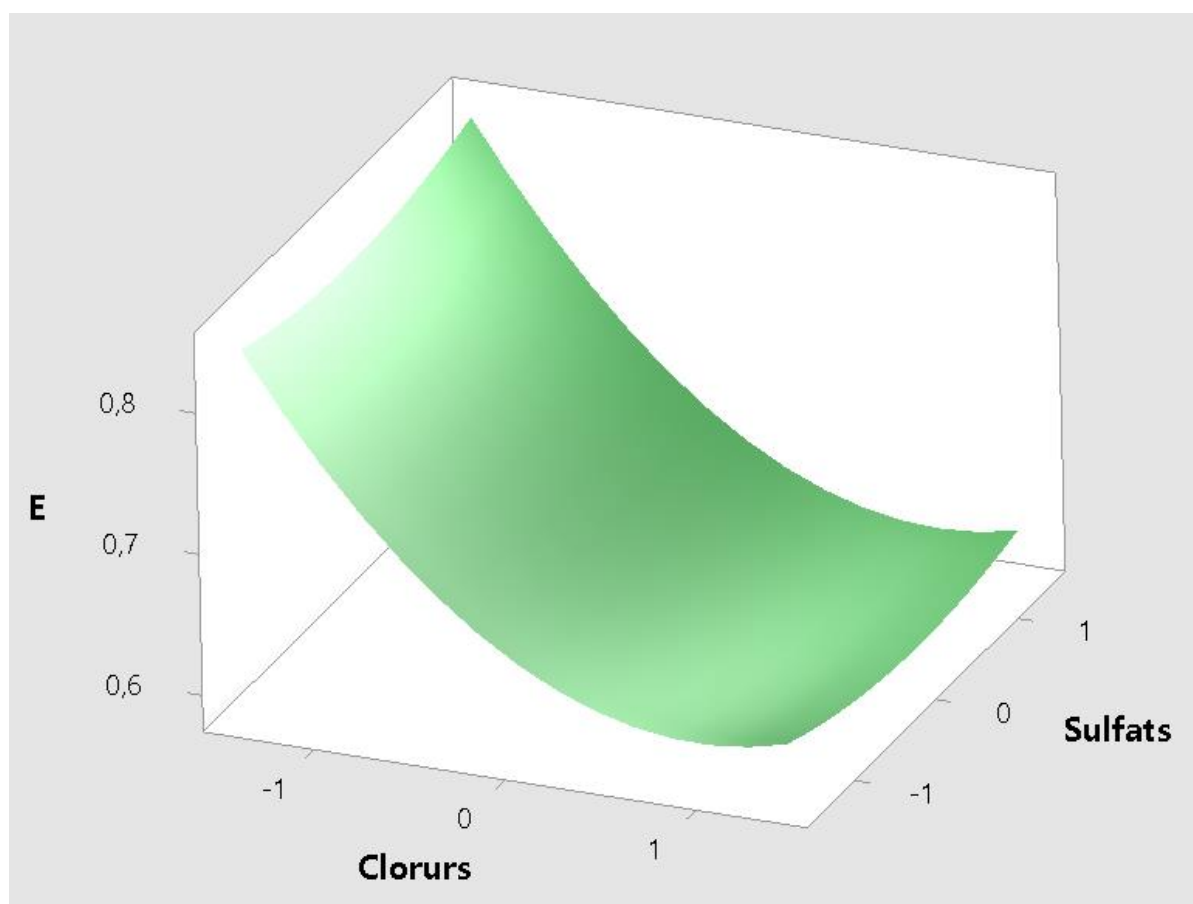


Figura 3. Gràfica de superfície de la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de -1,414 ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a 1,414 ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Font: pròpia

Com en l'anàlisi del paracetamol i la carbamazepina, s'observa una clara tendència a l'alça de la conversió màxima a mesura que disminueix la concentració d'ions clorur des de  $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (1,414) fins a  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (-1,414), sense presència d'ions sulfat a la matriu.

Contràriament, s'aprecia que la variació d'ions sulfats sense presència d'ions clorur a la matriu no provoca cap canvi en aquest paràmetre.

Per acabar de visualitzar els efectes que tenen els anions a la conversió màxima s'ha elaborat una gràfica de contorn.

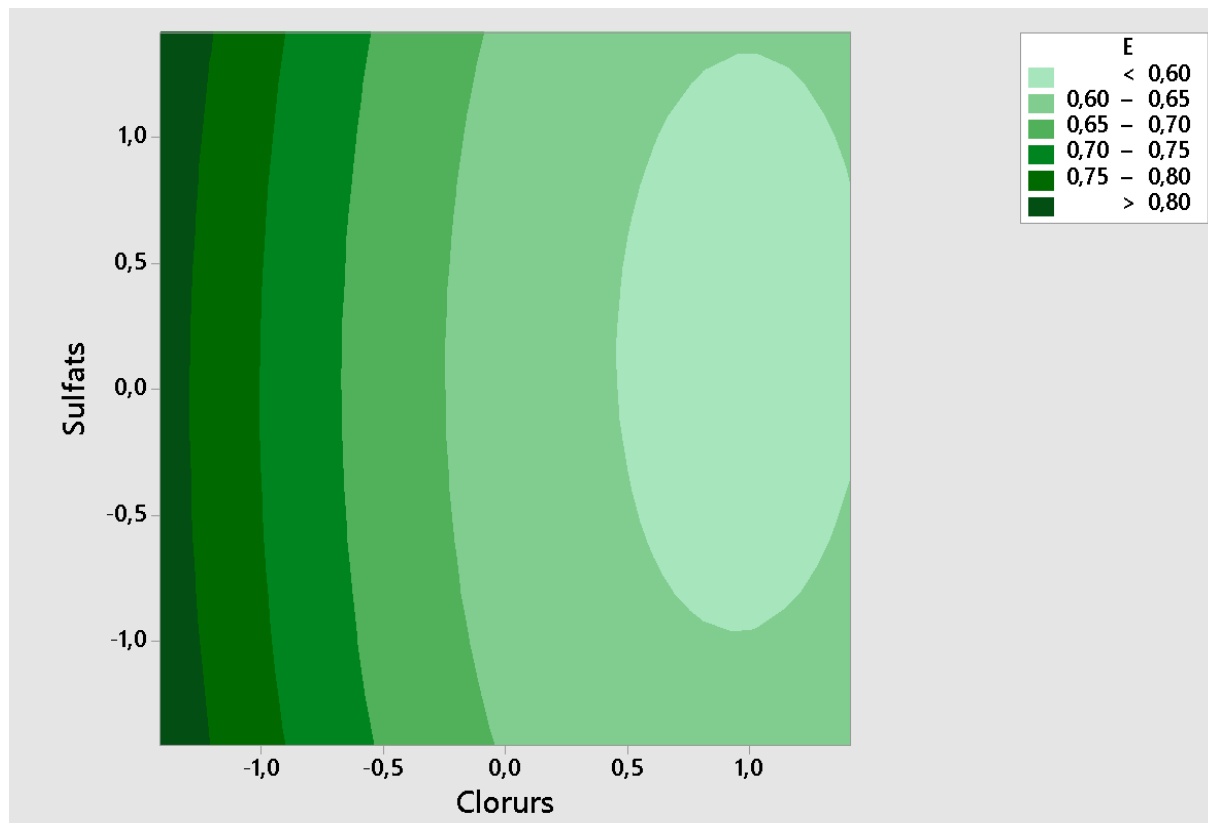


Figura 57. Gràfica de contorn de la variació del paràmetre  $\xi^{max}$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de -1,414 ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a 1,414 ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Quan el to del color verd és més intens significa que l'indicador pren valors més elevats, en canvi quan el color verd és més clar l'indicador pren valors més baixos. Font: pròpia

Com a la gràfica de superfície, es veu clarament que quan augmenta la concentració d'ions clorur al sistema el valor del paràmetre disminueix substancialment. En canvi, no s'aprecien variacions significatives en el paràmetre quan es modifica la concentració d'ions sulfat.

Com en el cas del paracetamol i la carbamazepina, el tractament de dades ha permès reafirmar la hipòtesi que diu que els ions clorurs són els que afecten en gran mesura a la mineralització i velocitat de mineralització del contaminant.



### 5.3.3.2. Paràmetre $k$

Com en l'anàlisi del paracetamol i la carbamazepina també s'ha estudiat com afecten els anions respecte el paràmetre  $k$ .

A continuació es mostra el diagrama Pareto d'aquest indicador.

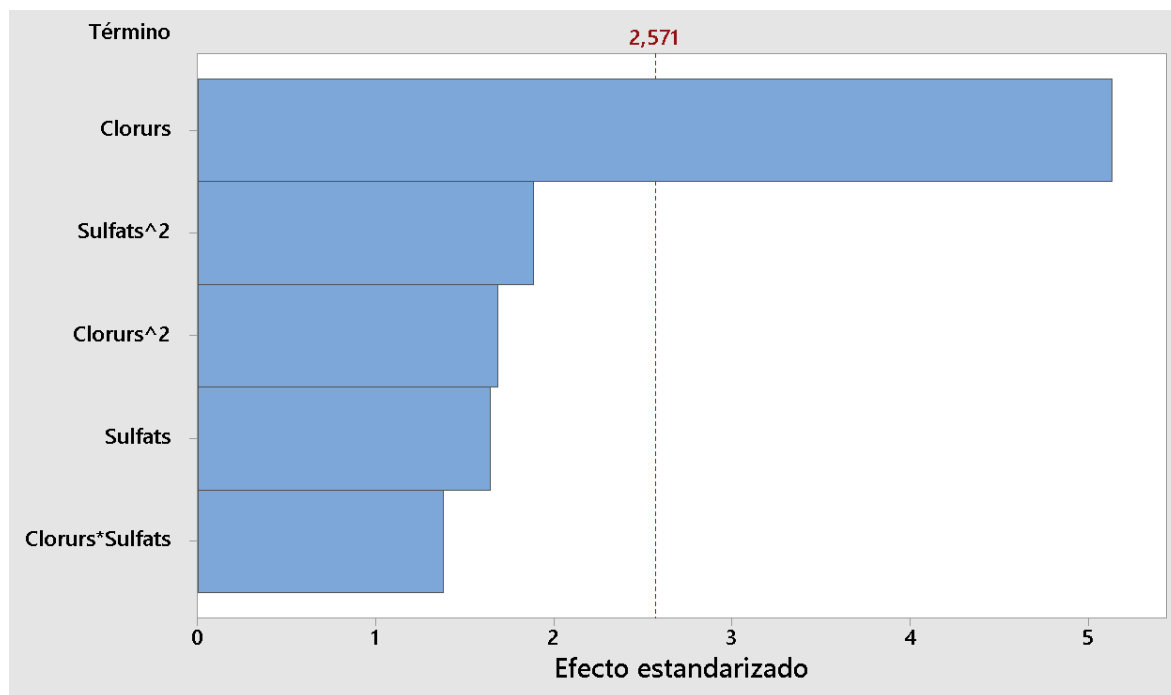


Figura 58. Diagrama Pareto de la sortida  $k$ . Font: pròpia

A diferència dels estudis estadístics del paracetamol i la carbamazepina, el factor  $[Cl^-]$  sí que té una influència en la variació d'aquest paràmetre, ja que supera la franja de 2,571.

A continuació es mostra l'equació de regressió obtinguda pel paràmetre  $k$ :

$$k = 0,6783 - 0,09632 \cdot [Cl^-] - 0,00351 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,0042 \cdot [Cl^-]^2 + 0,0098 \cdot [SO_4^{2-}]^2 - 0,0052 \cdot [Cl^-] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (\text{Eq. 29})$$

Aquesta regressió s'ha obtingut amb un coeficient de correlació quadràtic del 87,77%.

A continuació es mostra la gràfica de superfície del sistema amb l'objectiu d'analitzar visualment la variació del paràmetre  $k$  en funció de la concentració dels ions.

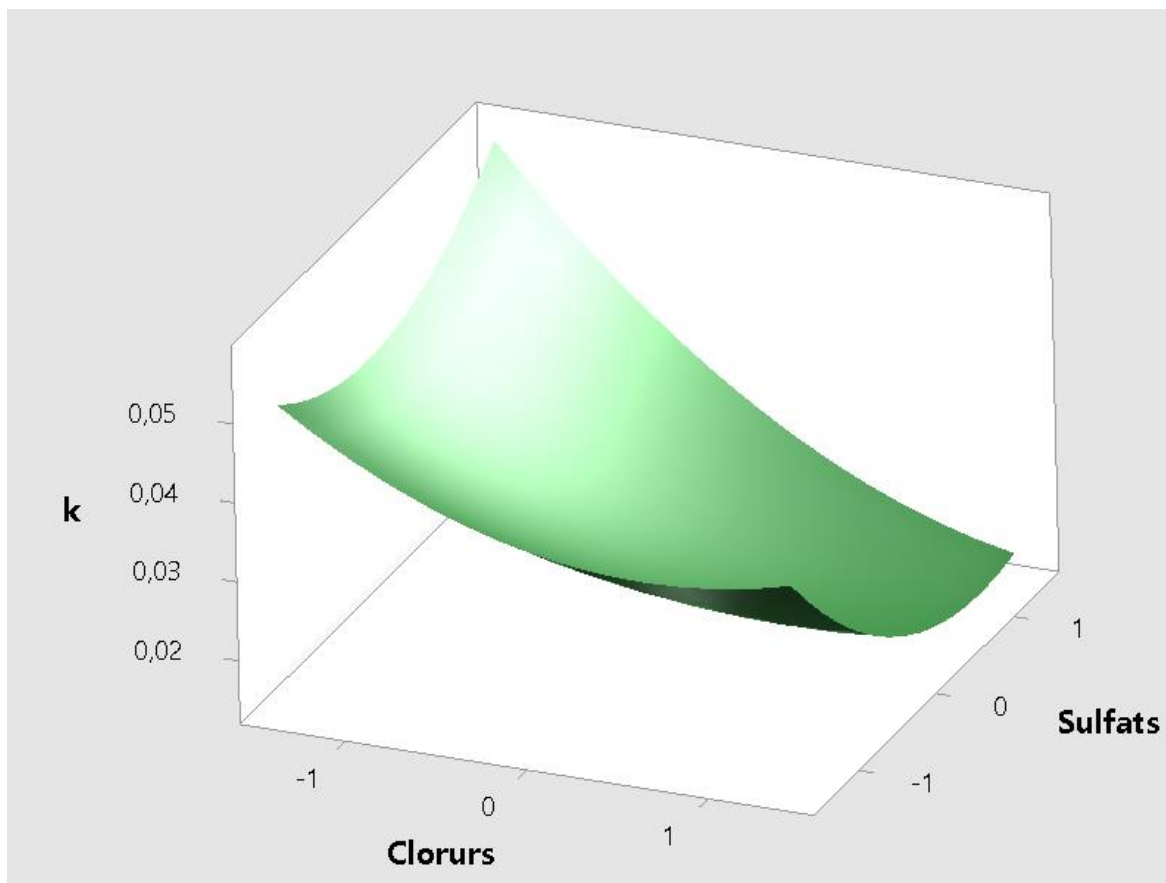


Figura 59. Gràfica de superfície de la variació del paràmetre  $k$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de  $-1,414$  ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a  $1,414$  ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Font: pròpia

Es pot observar que el valor del paràmetre  $k$  augmenta a mesura que es disminueix la concentració de clorurs presents. També s'aprecia com augmenta a mesura que disminueix la concentració de sulfats al sistema, però en menor mesura.

Tot i així, presenta una forma una mica peculiar, presentant un màxim quan la concentració de clorurs i sulfats és  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $-1,414$ ) i un altre quan la concentració de clorurs és  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $-1,414$ ) i la de sulfats és de  $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $1,414$ ).

Per acabar de visualitzar els efectes que tenen els anions a la conversió màxima s'ha elaborat una gràfica de contorn.

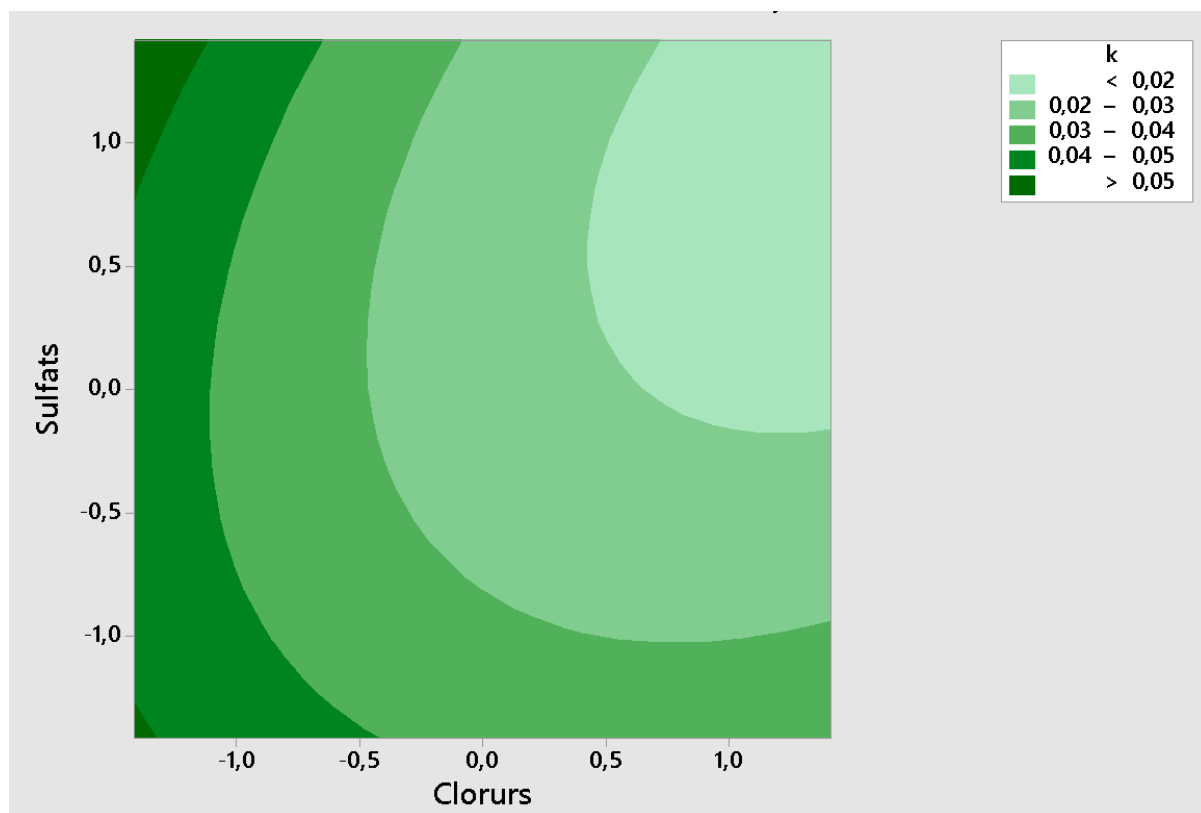


Figura 60. Gràfica de contorn de la variació del paràmetre  $k$  en funció dels valors codificats de les concentracions de clorurs i sulfats. Les concentracions de clorurs i sulfats varien des de -1,414 ( $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fins a 1,414 ( $704 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Quan el to del color verd és més intens significa que l'indicador pren valors més elevats, en canvi quan el color verd és més clar l'indicador pren valors més baixos. Font: pròpia

Es pot observar que la zona en que el paràmetre  $k$  pren valors menors és quan la concentració dels ions clorur i sulfat és màxima. També s'aprecia que a mesura que disminueix la concentració de clorurs al sistema el paràmetre augmenta en valor.

Com en la gràfica de superfície s'observen dos màxims, un quan no hi ha concentració dels anions i l'altre quan la concentració de clorurs és nul·la i la de sulfats és màxima.



## 6. Avaluació econòmica

En aquesta secció s'exposen els costos de tots els elements emprats al treball de laboratori. Bàsicament es poden agrupar aquestes despeses en 4 grups diferents: costos de material i reactius, amortització dels equips utilitzats, costos de personal i costos de serveis.

### 6.1. Costos de material i reactius

En aquest apartat es concreten totes les despeses derivades del material emprat al laboratori i els reactius necessaris per a fer els experiments.

Primerament es precisen tots els reactius essencials per a realitzar els experiments al laboratori.

Taula 19. Cost total dels reactius.

Reactiu	Quantitat	Preu (€)
Carbamazepina	5 g	82,00
Paracetamol	250 g	37,40
Cafeïna	100 g	48,50
Peròxid d'hidrogen 30% w/w	1 L	44,70
Sulfat de ferro (II) heptahidratat	250 g	23,60
Metavanadat amònic	50 g	44,30
Àcid sulfúric 95%	500 ml	65,50
Sulfat de calci dihidratat	500 g	63,20
Sulfat de magnesi heptahidratat	500 g	91,60
Clorur de potassi	1 kg	70,10
Àcid nítric 65-67%	2,5 L	113,00

<b>TOTAL (€)</b>	683,90
------------------	--------

A continuació es mostra una taula amb les despeses del material de laboratori emprat:

*Taula 20. Cost total de tot el material emprat.*

<b>Material</b>	<b>Quantitat</b>	<b>Preu unitari (€/unitat)</b>	<b>Preu (€)</b>
Vas de precipitats de 250 ml	4	8,38	33,52
Vas de precipitats de 500 ml	1	10,69	10,69
Matràs aforat de 10 ml	13	19,98	259,74
Matràs aforat d'1 L	2	48,65	145,95
Embut de pesatge	1	11,95	11,95
Microspàtula	1	3,4	3,40
Micropipeta de 1.000 µL	1	221,2	221,20
Puntes de micropipeta	2 bosses (500 unitats)	31,54	63,08
Vareta recull imants	1	10	10,00
Imant per a agitador magnètic	3	2,77	8,31
Cronòmetre	2	11,4	22,80
Reactor encamisat de vidre de 2 L	1	486,1	486,10
Làmpada UV-C 5W	1	84,25	84,25
Làmpada UV-C 9W	1	92,13	92,13
Cubetes de plàstic	1 caixa	20,02	20,02
Tubs d'assaig	11	4,36	47,96
Guants de làtex	1 caixa	19	19,00

<b>TOTAL (€)</b>	1.540,10
------------------	----------

## 6.2. Costos de serveis

Els costos de serveis compren els costos de consum d'aigua i els costos energètics.

El consum d'aigua engloba l'aigua destil·lada de xarxa i aigua Mili-Q utilitzades a l'hora de realitzar els assajos. Es determina que el volum d'aigua destil·lada emprat per experiment és de 5 L, havent realitzat 36 assajos el consum d'aigua destil·lada total és de 180 L. Aquest tipus d'aigua s'ha usat en la matriu de tots els experiments i per rentar els estris utilitzats. L'aigua Mili-Q es va emprar pel funcionament de l'equip d'anàlisi TOC.

Taula 21. Cost total de consum d'aigua.

<b>Aigua</b>	<b>Volum (L)</b>	<b>Cost per litre (€/L)</b>	<b>Cost (€)</b>
Destil·lada	180	0,17	30,60
Mili-Q	3	0,5	1,50
<b>TOTAL (€)</b>			32,10

El càlcul del cost energètic consta de dos termes, el terme referent al cost fixe i el terme referent al cost variable. Al ser un projecte universitari realitzat a la facultat, el factor fixe d'aquest cost és pagat per la pròpia universitat. Per tant, només es tindrà en compte el cost variable empleat pel funcionament dels equips del laboratori.

Taula 22. Costos energètics dels equips emprats.

<b>Equip</b>	<b>Potència (kW)</b>	<b>Hores d'ús (h)</b>	<b>Cost (€/kW·h)</b>	<b>Cost (€)</b>
Llum	0,3	144	0,1395	6,03
pH-metre	0,0033	18	0,1395	0,01

Conductímetre	0,004	72	0,1395	0,04
TOC	0,44	72	0,1395	4,42
Espectrofotòmetre	0,25	18	0,1395	0,63
Balança analítica	0,006	12	0,1395	0,01
Placa calefactora amb agitació magnètica	0,07	18	0,1395	0,18
Làmpada UV-C 5W	0,005	72	0,1395	0,05
Làmpada UV-C 9W	0,009	72	0,1395	0,09
<b>TOTAL (€)</b>				11,46

### 6.3. Cost de personal

Amb l'objectiu de determinar el cost de personal s'ha plantejat el projecte com si hagués estat realitzat per una empresa. Per tant, s'ha decidit que el treball experimental l'ha dut a terme un enginyer tècnic, i el treball d'anàlisi i tractament de dades i supervisió del projecte ha estat realitzat per un director de projecte.

Aquest cost s'ha calculat mitjançant la següent expressió:

$$\text{Cost de personal (€)} = \text{Hores dedicades} \cdot \frac{\text{Salari brut anual} + \text{Seguretat social i Impostos}}{\text{Hores anuals}} \quad (\text{Eq. 30})$$

La fracció que ha de pagar l'empresa en concepte de seguretat social i impostos dels treballadors sobre el seu salari brut és d'un 37% respecte el director del projecte i d'un 30% respecte l'enginyer tècnic.

Taula 23. Cost de personal.

	Enginyer tècnic	Director de projecte
Número de treballadors	1	1
Hores dedicades	144	100



Salari brut anual	25.525	36.800
Seguretat social i impostos	7.657,5	13.616
Hores anuals	1.500	1.500
Cost de personal (€)	3.185,52	3.361,07
<b>TOTAL (€)</b>		<b>6.546,59</b>

## 6.4. Amortitzacions

La part dels costos que es correspon a amortitzacions dels equips emprats en el laboratori es calculen mitjançant la següent fórmula:

$$Amortització (\text{€}) = \frac{\text{Cost inicial} - \text{Valor residual}}{\text{Vida útil}} \quad (\text{Eq. 31})$$

El cost inicial és el valor de l'equip quan es va comprar i el valor residual és el valor econòmic que tindria la màquina quan es deixa d'emprar. El valor residual de tots els equips en aquest projecte es considerarà 0, ja que al ser un projecte universitari els equips són usats fins que deixen de funcionar. S'ha estimat una vida útil de tots els equips de 15 anys.

Taula 24. Cost dels equips emprats

Equip	Preu (€)
Analitzador TOC	23.400
Espectrofotòmetre	11.000
Balança analítica	2.060
pH-metre	625
Conductímetre	561
Bomba peristàltica	35,99
Placa calefactora amb agitació magnètica	256,5

<b>TOTAL (€)</b>	37.938,49
------------------	-----------

El valor total referent al cost d'amortització és de 2.529,23€, calculat mitjançant l'equació 31.

## 6.5. Cost total

El cost total del projecte seria la suma de tots els costos explicats als apartats anteriors.

*Taula 25. Cost total de tot el projecte.*

<b>Reactius</b>	683,90
<b>Material</b>	1.540,10
<b>Aigua</b>	32,10
<b>Electricitat</b>	11,46
<b>Personal</b>	6.546,59
<b>Amortitzacions</b>	2.529,23
<b>TOTAL</b>	11.343,38

Per tant, el cost del projecte des de el punt de vista d'una empresa suposaria 11.343,38 €. Si el càlcul fos des de el punt de vista universitari, s'haurien de descomptar el cost de personal, el cost del material i dels equips (ja que aquests són d'ús comú), i suposant que tots els reactius comprats s'han exhaurit totalment el cost seria de 727,46 €.



## 7. Conclusions

D'acord amb els objectius plantejats a l'inici del projecte s'han pogut extreure les següents conclusions:

- Estudiar i analitzar experimentalment l'evolució de la mineralització del paracetamol, la carbamazepina i una barreja d'aquests contaminants emergents amb cafeïna mitjançant el procés foto-Fenton permet afirmar que aquest procés és eficient en la mineralització.
- S'han definit les millors condicions experimentals per a la realització de tots els experiments del projecte a partir d'experiments que s'havien realitzat amb aigua destil·lada. Pel paracetamol són: 40 mg·L<sup>-1</sup> de paracetamol, 10 mg·L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 189 mg·L<sup>-1</sup> d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 14 W; i per la carbamazepina són: 20 mg·L<sup>-1</sup> de carbamazepina, 10 mg·L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 118 mg·L<sup>-1</sup> d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 14 W.
- S'ha pogut ajustar el model semi-empíric a tots els assajos realitzats obtenint els indicadors amb els que s'analitza el comportament del procés foto-Fenton,  $\xi^{max}$  i  $k$ . El rang dels coeficients de correlació quadràtic van des de 0,9853 fins a 0,9997.
- S'ha realitzat amb èxit el disseny d'experiments 2<sup>2</sup> per cadascun dels contaminants analitzats al projecte i per la barreja.
- S'ha pogut concloure que els ions clorur i sulfat tenen un clar efecte negatiu en l'eficiència del procés foto-Fenton per tots els casos però especialment sobre el paràmetre  $\xi^{max}$ . S'ha observat que l'ió clorur té un clar efecte negatiu sobre la mineralització de tots els contaminants estudiats. També s'ha apreciat que en la barreja de contaminants l'ió clorur no només afectava al rendiment de mineralització del sistema, sinó que també repercutia en la velocitat de mineralització. S'ha comprovat que a mesura que augmentava la concentració de clorurs al sistema la mineralització de tots els contaminants analitzats disminuïa considerablement. No s'ha pogut demostrar que l'ió sulfat tingui un efecte advers destacat en la mineralització de tots els contaminants estudiats.
- S'ha pogut quantificar l'impacte de l'ió clorur sobre la mineralització dels contaminants mitjançant el programa *Minitab*.

Després de fer l'estudi estadístic amb el *software Minitab* dels paràmetres obtinguts amb el model semi-empíric, s'han extret les següents conclusions:

- S'han analitzat i validat amb èxit el paràmetre  $\xi^{max}$  pel paracetamol i la carbamazepina amb uns errors absoluts i relatius molt baixos.
- No s'ha pogut validar l'apartat de la barreja degut a la falta de temps.
- No s'ha pogut determinar els efectes dels ions respecte el paràmetre  $k$  pel paracetamol i la carbamazepina. En canvi, sí que s'ha pogut obtenir la regressió del paràmetre  $k$  en la barreja.



## 8. Bibliografia

“Acetaminophen - American Chemical Society.”

<https://www.acs-org.recursos.biblioteca.upc.edu/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/a/acetaminophen.html>.

“Acetaminophen | Sigma-Aldrich.”

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/acetaminophen1511610390211?lang=es&region=ES>.

“Acetaminophen Toxicity - StatPearls - NCBI Bookshelf.”

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK441917/>.

Agritelley, Matthew S, and Jeffrey J Goldberger. 2021. “Caffeine Supplementation in the Hospital: Potential Role for the Treatment of Caffeine Withdrawal.” *Food and Chemical Toxicology* 153: 112228.

Angie Lunelli Bachmann, Suyanne, Tatiana Calvete, and Liliana Amaral Féris. 2021. “Caffeine Removal from Aqueous Media by Adsorption: An Overview of Adsorbents Evolution and the Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies.” *Science of the Total Environment* 767: 144229.

Assistance, User. 2016. “2. Lambda 365 Users Guide.”

Bacardit, Jordi, Julia Stötzner, Esther Chamarro, and Santiago Esplugas. 2007. “Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (23): 7615–19.

“Basics of UV-Visible Spectroscopy.”

<https://cnx.org/contents/Auez1s9H@1/Basics-of-UV-Visible-Spectroscopy>.

Bertolini, Alfio, Anna Ferrari, Alessandra Ottani, Simona Guerzoni, Raffaella Tacchi, and Sheila Leone. 2006. “Paracetamol: New Vistas of an Old Drug.” *CNS Drug Reviews*. Vol. 12.

*Caffeine*. 2012. *LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury*. National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases.  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32716623>.

“Caffeine | C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> - PubChem.”

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2519#section=Experimental-Properties>.

“Caffeine | Sigma-Aldrich.”

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/caffeine194195808211?lang=es&region=ES>.

*Carbamazepine*. 2012. *LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury*. National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases.  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31643427>.

“Carbamazepine | C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O - PubChem.”

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2554#section=Stability-Shelf-Life>.

“Carbamazepine Powder | 298-46-4 | Sigma-Aldrich.”

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/c4024?lang=es&region=ES>.

Coha, Marco, Giulio Farinelli, Alberto Tiraferri, Marco Minella, and Davide Vione. 2021a. “Advanced Oxidation Processes in the Removal of Organic Substances from Produced Water: Potential, Configurations, and Research Needs.” *Chemical Engineering Journal* 414: 128668.

“Conductímetro de Sobremesa BASIC 30, CRISON®.”

<http://www.ictsl.net/productos/aparatos/conductimetrodesobremesabasic30crison.html>.

Devi, L Gomathi, C Munikrishnappa, B Nagaraj, and K Eraiah Rajashekhar. 2013. “Effect of Chloride and Sulfate Ions on the Advanced Photo Fenton and Modified Photo Fenton Degradation Process of Alizarin Red S.” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 125–31.

Egbuna, Chukwuebuka, Cecilia N Amadi, Kingsley C Patrick-Iwuanyanwu, Shahira M Ezzat, Chinaza Godswill Awuchi, Peter Okechukwu Ugonwa, and Orish E Orisakwe. 2021. “Emerging Pollutants in Nigeria: A Systematic Review.” *Environmental Toxicology and Pharmacology* 85: 103638.

Fawzi, Omar, Suleiman Khasawneh, and Puganeshwary Palaniandy. 2021. “Occurrence and Removal of Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants.” *Process Safety and Environmental Protection* 150: 532–56.

Ghossoub, Elias, Paul Noufi, Omar Ghosn, Rita Khoury, Farid Talih, and Elie A Akl. 2017. “Comparative Efficacy and Safety of Carbamazepine in Adults without Severe Mental Illness, with Aggressive and Violent Interpersonal Behavior: A Systematic Review and Meta-Analysis.”

Gou, Yejing, Peng Chen, Lang Yang, Shengjun Li, Lai Peng, Shaoxian Song, and Yifeng Xu. 2020. “Degradation of Fluoroquinolones in Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Processes: A Review.”

Huband, Nick, Michael Ferriter, Rajan Nathan, and Hannah Jones. 2010. “Antiepileptics for Aggression and Associated Impulsivity.” *Cochrane Database of Systematic Reviews*, no. 2 (February).

“Human Metabolome Database: Showing Metabocard for Carbamazepine (HMDB0014704).”

<https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0014704>.

Kanakaraju, Devagi, Beverley D Glass, and Michael Oelgem. 2018. “Advanced Oxidation Process-Mediated Removal of Pharmaceuticals from Water: A Review.”

“LAMBDA 365 UV-Vis Spectrophotometer | PerkinElmer.”

<https://www.perkinelmer.com/es/product/lambda-365-spectrophotometer-uv-express-n4100020>.

Miralles-Cuevas, S, F Audino, I Oller, R Sánchez-Moreno, J A Sánchez Pérez, and S Malato. 2013. “Pharmaceuticals Removal from Natural Water by Nanofiltration Combined with Advanced Tertiary Treatments (Solar Photo-Fenton, Photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS Complex and Ozonation).”

Mirzaei, Amir, Zhi Chen, Fariborz Haghghat, and Laleh Yerushalmi. 2017. “Removal of Pharmaceuticals from Water by Homo/Heterogenous Fenton-Type Processes – A Review.” *Chemosphere* 174:

665–88.

“NCI Thesaurus.”

[https://ncit.nci.nih.gov/ncitbrowser/ConceptReport.jsp?dictionary=NCI\\_Thesaurus&ns=NCI\\_Thesaurus&code=C328](https://ncit.nci.nih.gov/ncitbrowser/ConceptReport.jsp?dictionary=NCI_Thesaurus&ns=NCI_Thesaurus&code=C328).

O’dowd, Kris, and Suresh C Pillai. 2020a. “Photo-Fenton Disinfection at near Neutral PH: Process, Parameter Optimization and Recent Advances.”

Oller, Isabel, and Sixto Malato. 2021. “Photo-Fenton Applied to the Removal of Pharmaceutical and Other Pollutants of Emerging Concern.”

Ortega-Gómez, E, P Ferná Ndez-Ibá N ~ Ez, M M Ballesteros Martín, M I Polo-López, B Esteban García, and J A Sá Nchez Pérez. 2012. “Water Disinfection Using Photo-Fenton: Effect of Temperature on Enterococcus Faecalis Survival.”

“Paracetamol: Past, Present, and Future - PubMed.”

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11319582/>.

Pérez-Moya, M., T. Kaisto, M. Navarro, and L. J. del Valle. 2017. “Study of the Degradation Performance (TOC, BOD, and Toxicity) of Bisphenol A by the Photo-Fenton Process.” *Environmental Science and Pollution Research* 24 (7): 6241–51.

“PH Electrode Types and Uses - Grainger KnowHow.”

<https://www.grainger.com/know-how/equipment-information/kh-ph-electrode-types-uses>.

Rahim Pouran, Shima, A. R. Abdul Aziz, and Wan Mohd Ashri Wan Daud. 2015. “Review on the Main Advances in Photo-Fenton Oxidation System for Recalcitrant Wastewaters.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21: 53–69.

Rommozzi, Elena, Stefanos Giannakis, Rita Giovannetti, Davide Vione, and César Pulgarin. 2020. “Detrimental vs. Beneficial Influence of Ions during Solar (SODIS) and Photo-Fenton Disinfection of E. Coli in Water: (Bi)Carbonate, Chloride, Nitrate and Nitrite Effects.”

Servicio de prevalencia de Valencia CSIC. 2008. “Toxicidad de Productos Químicos,” 15. <http://w1.iata.csic.es/IATA/segl/Riesgos/TOXICIDAD DE AGENTES QUIMICOS.pdf>.

Soriano-Molina, P., P. Plaza-Bolaños, A. Lorenzo, A. Agüera, J. L. García Sánchez, S. Malato, and J. A. Sánchez Pérez. 2019. “Assessment of Solar Raceway Pond Reactors for Removal of Contaminants of Emerging Concern by Photo-Fenton at Circumneutral PH from Very Different Municipal Wastewater Effluents.” *Chemical Engineering Journal* 366 (November 2018): 141–49.

Taoufik, Nawal, Wafaa Boumya, Mounia Achak, Mika Sillanpää, and Noureddine Barka. 2021. “Comparative Overview of Advanced Oxidation Processes and Biological Approaches for the Removal Pharmaceuticals.” *Journal of Environmental Management* 288: 112404.

Wiest, Laure, Antoine Gosset, Aurélie Fildier, Christine Libert, Matthieu Hervé, Elisabeth Sibeud, Barbara Giroud, et al. 2021. “Occurrence and Removal of Emerging Pollutants in Urban Sewage Treatment Plants Using LC-QToF-MS Suspect Screening and Quantification.” *Science of the Total Environment* 774: 145779.



- Zapata, A, I Oller, L Rizzo, S Hilgert, M I Maldonado, J A Sánchez-Pérez, and S Malato. 2010. "Evaluation of Operating Parameters Involved in Solar Photo-Fenton Treatment of Wastewater: Interdependence of Initial Pollutant Concentration, Temperature and Iron Concentration." *Applied Catalysis B, Environmental* 97: 292–98.
- Żur, Joanna, Danuta Wojcieszynska, Katarzyna Hupert-Kocurek, Ariel Marchlewicz, and Urszula Guzik. 2018. "Paracetamol – Toxicity and Microbial Utilization. Pseudomonas Moorei KB4 as a Case Study for Exploring Degradation Pathway." *Chemosphere* 206 (September): 192–202.



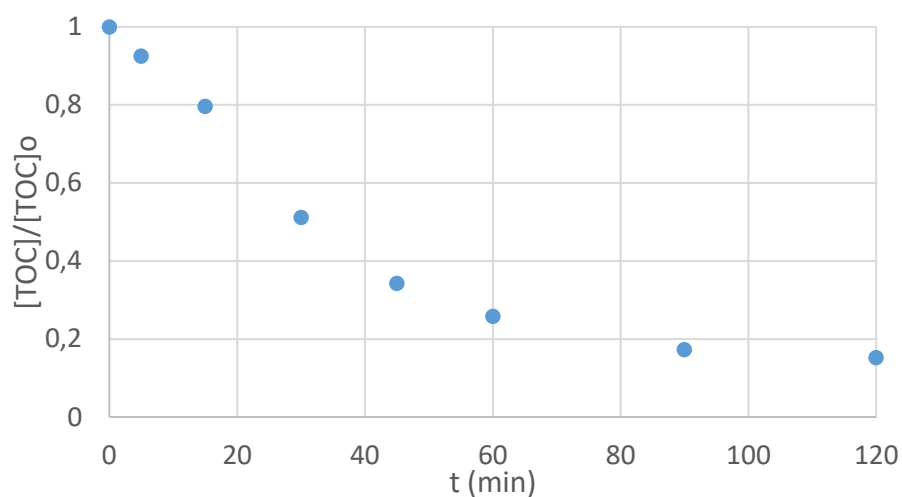
## 9. Annexes

En aquest capítol s'han afegit totes les gràfiques  $[TOC]/[TOC]_0$  en funció del temps de tots els assajos realitzats en aquest projecte. Altres dades com l'evolució del pH, el peròxid d'hidrogen i la conductivitat, estan a disposició del professorat si ho consideren oportú.

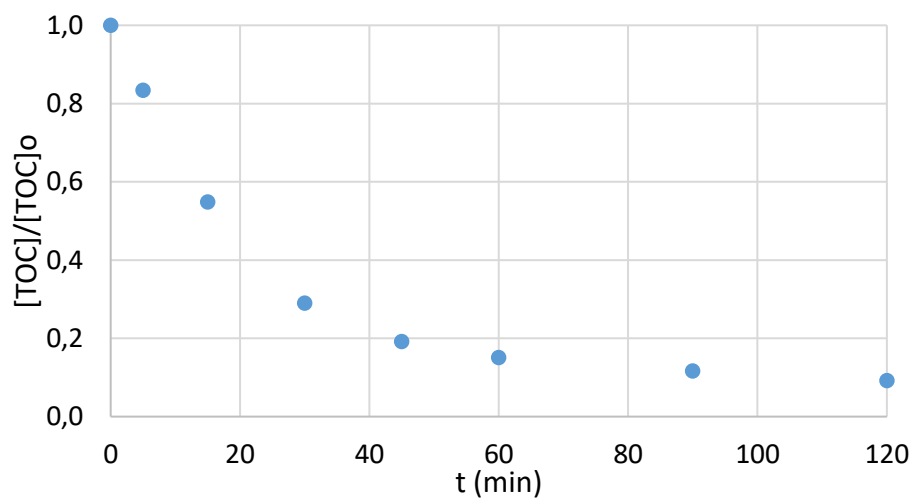
### 9.1. Gràfiques $[TOC]/[TOC]_0$

#### 9.1.1. Paracetamol

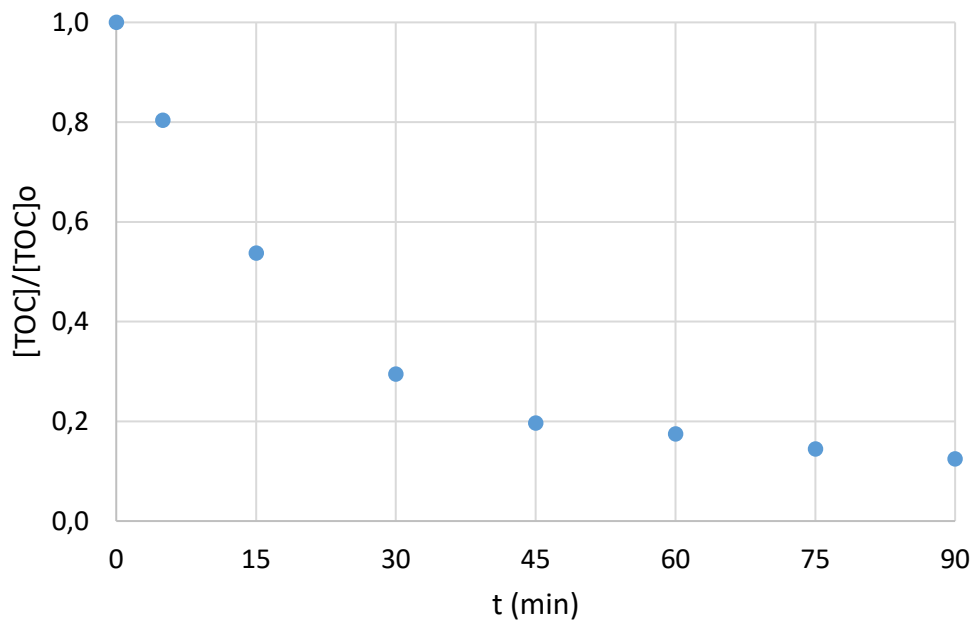
##### M\_0\_0\_1



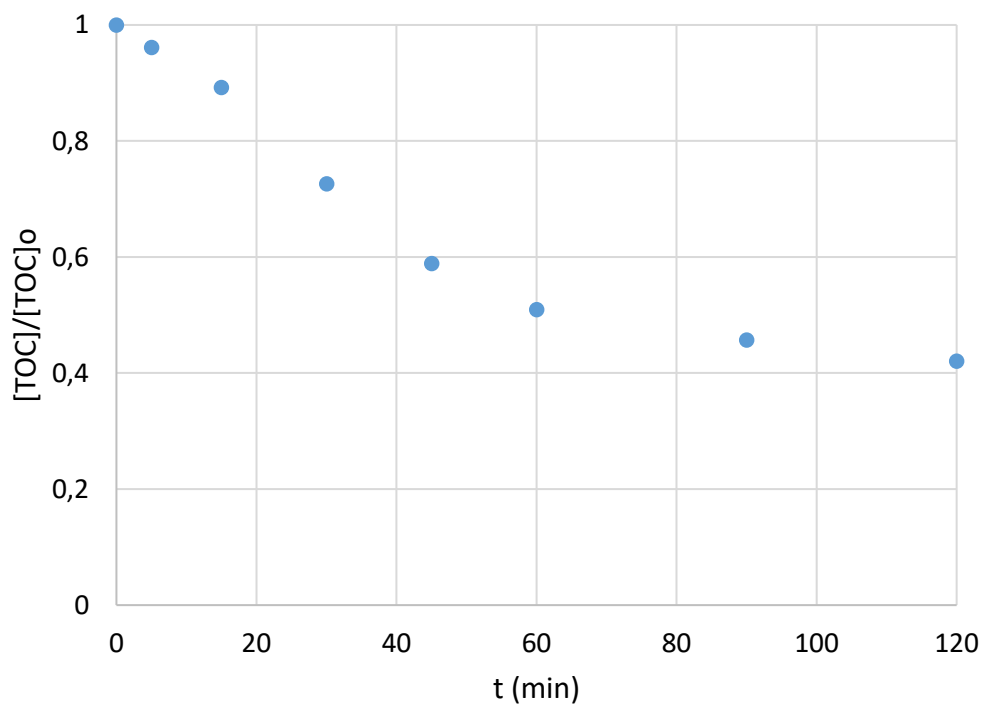
##### M\_0\_0\_2



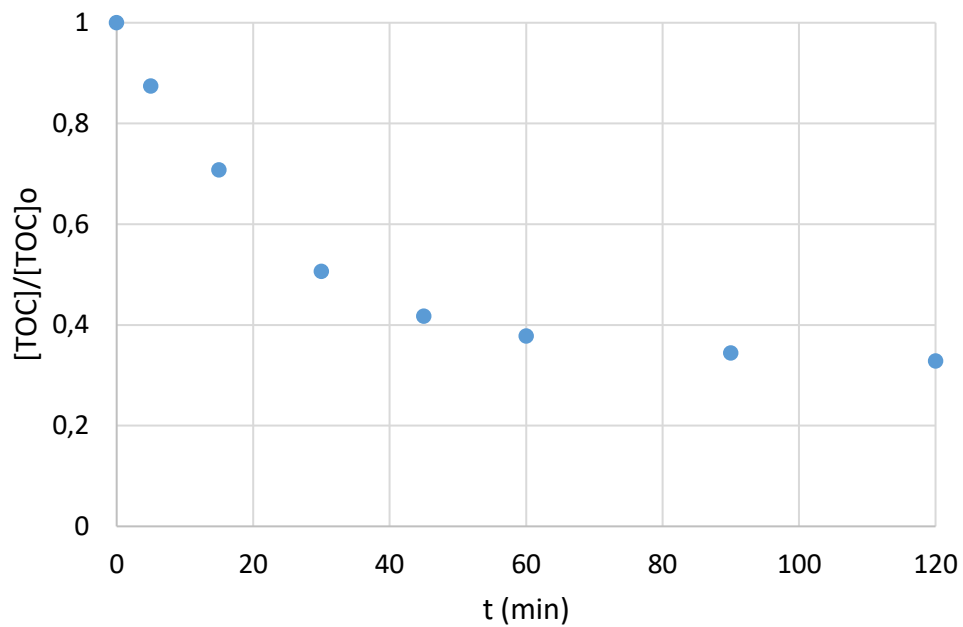
### M\_0\_0\_3



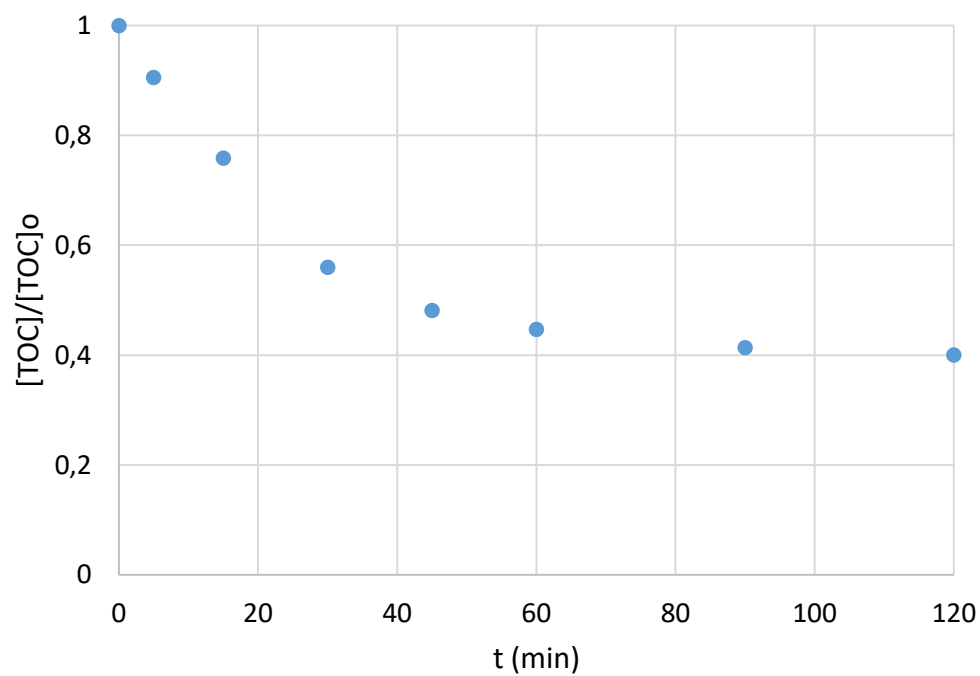
### M\_350\_350\_1



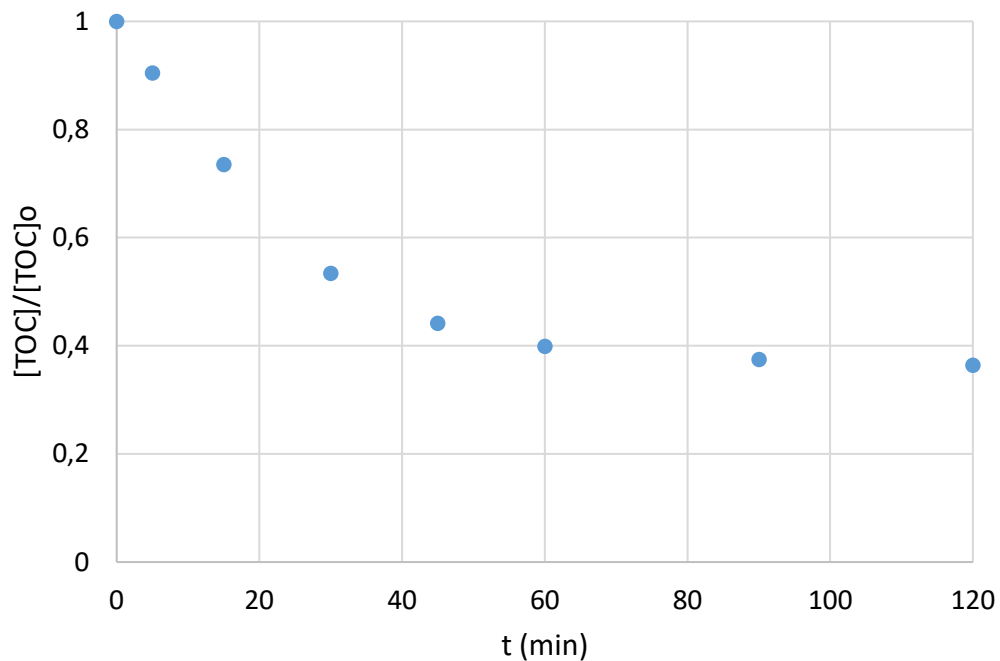
### M\_350\_704



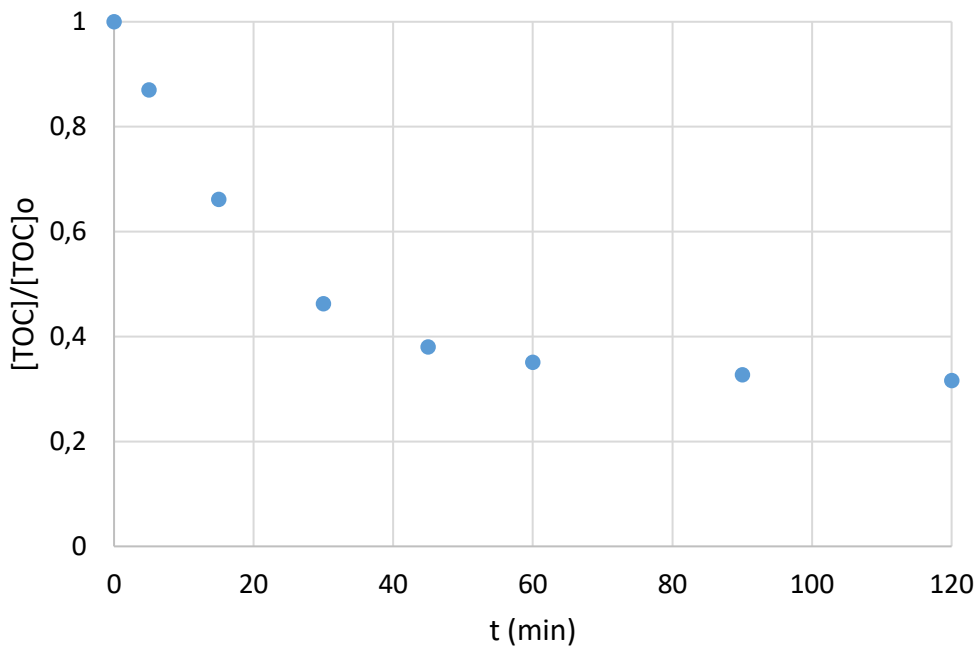
### M\_704\_350



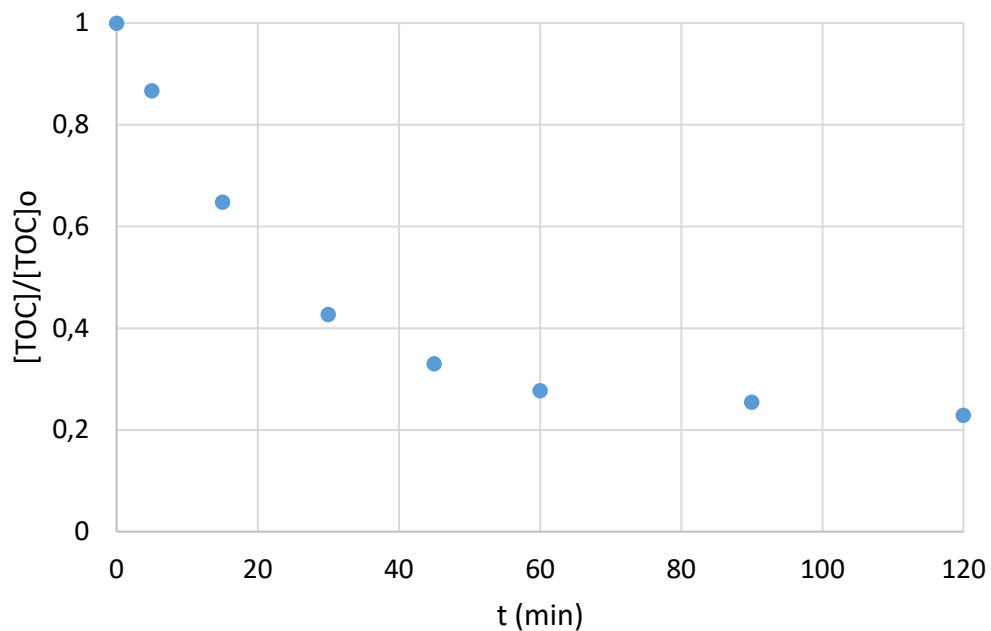
### M\_350\_350\_2



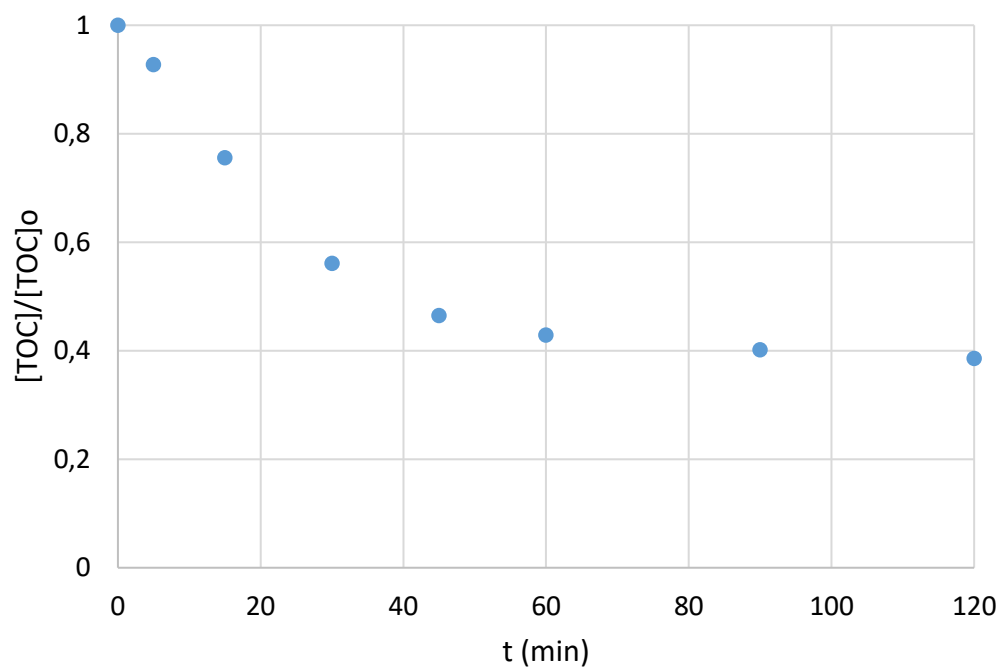
### M\_350\_350\_3



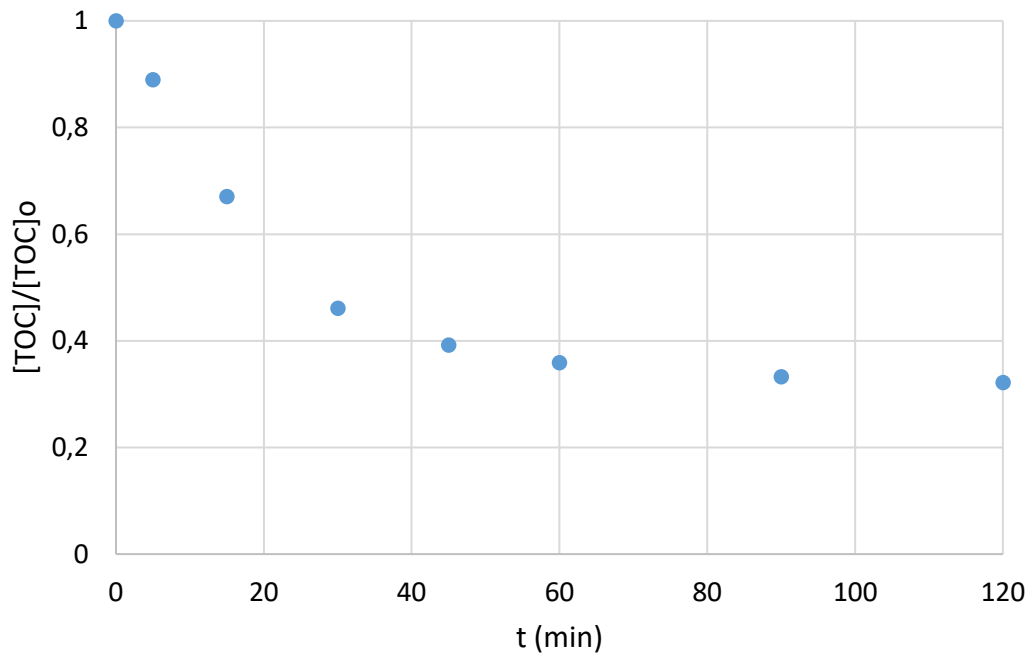
### M\_100\_600



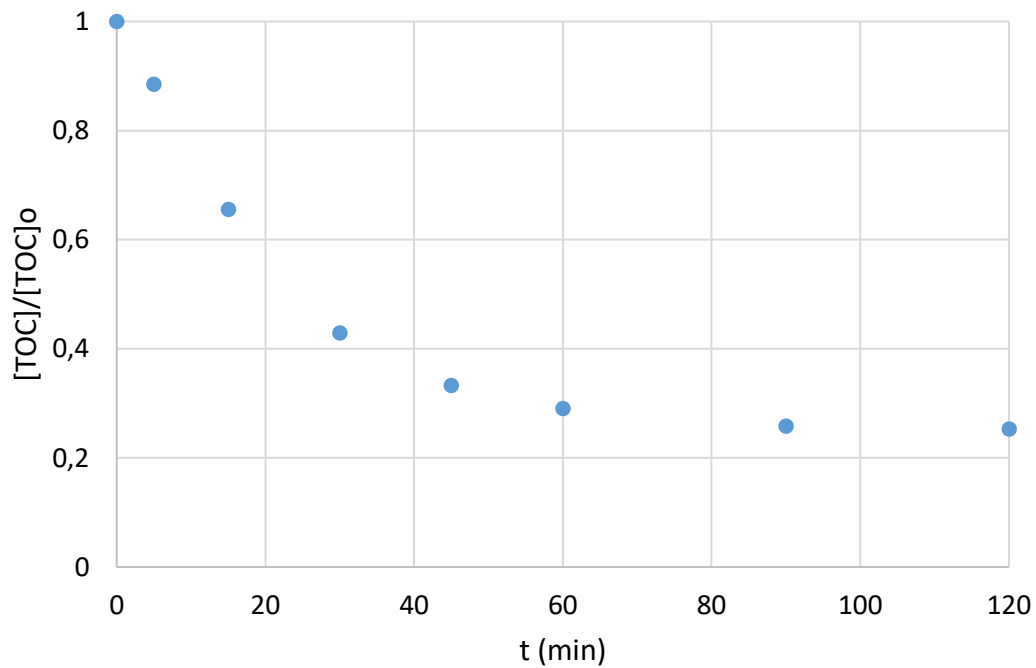
### M\_600\_100



### M\_350\_0

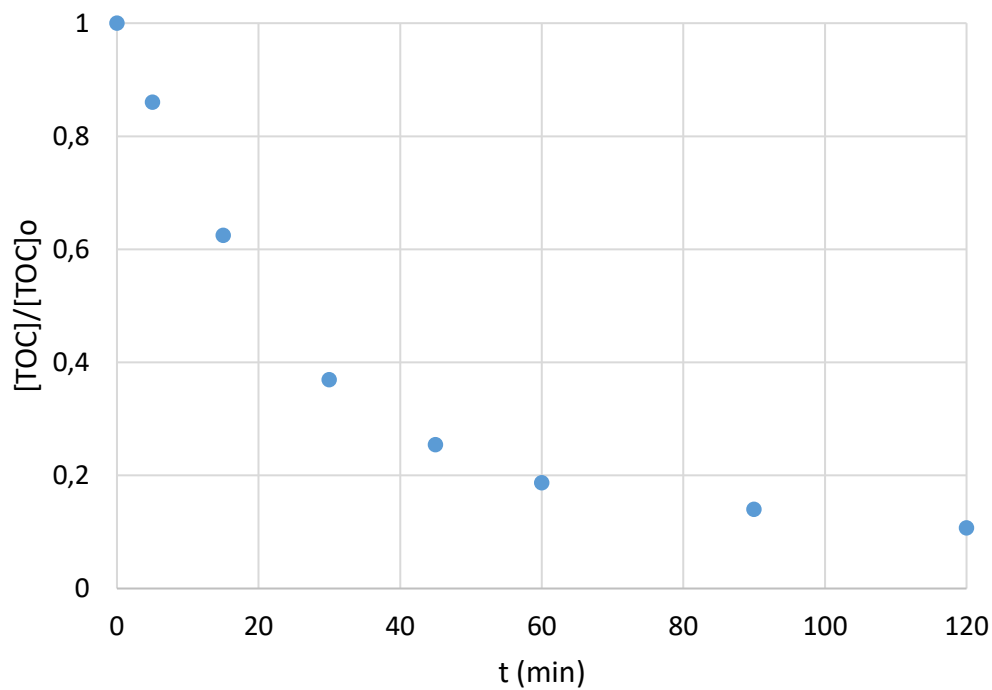


### M\_100\_100

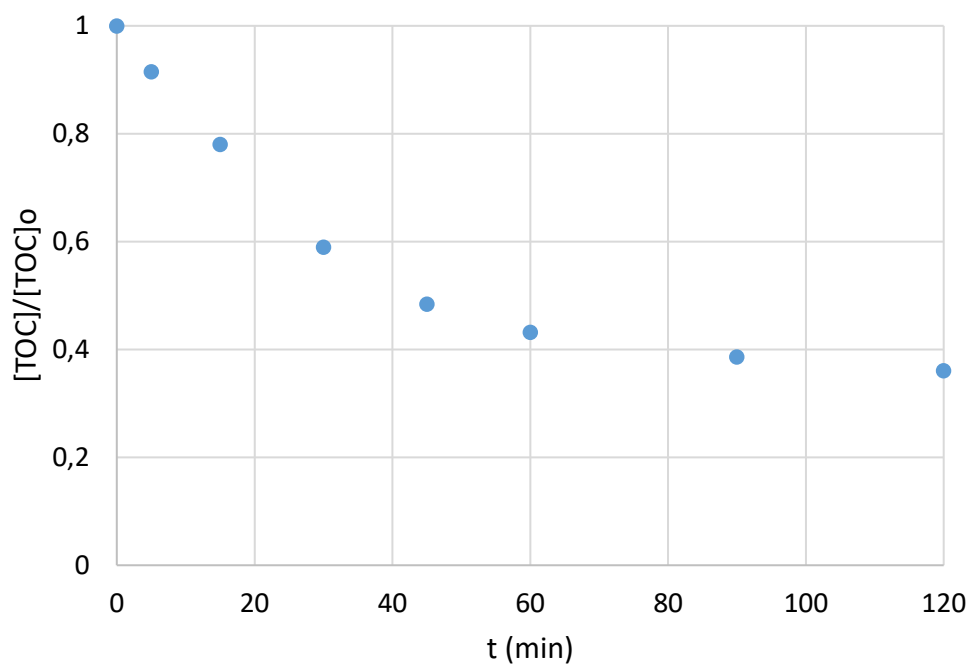




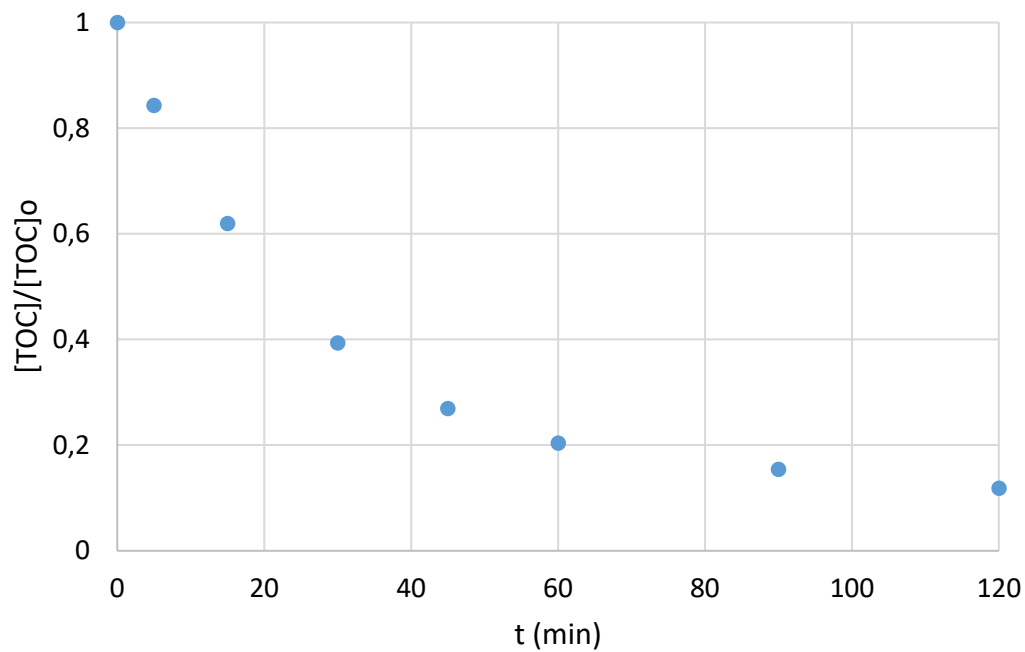
### M\_0\_350



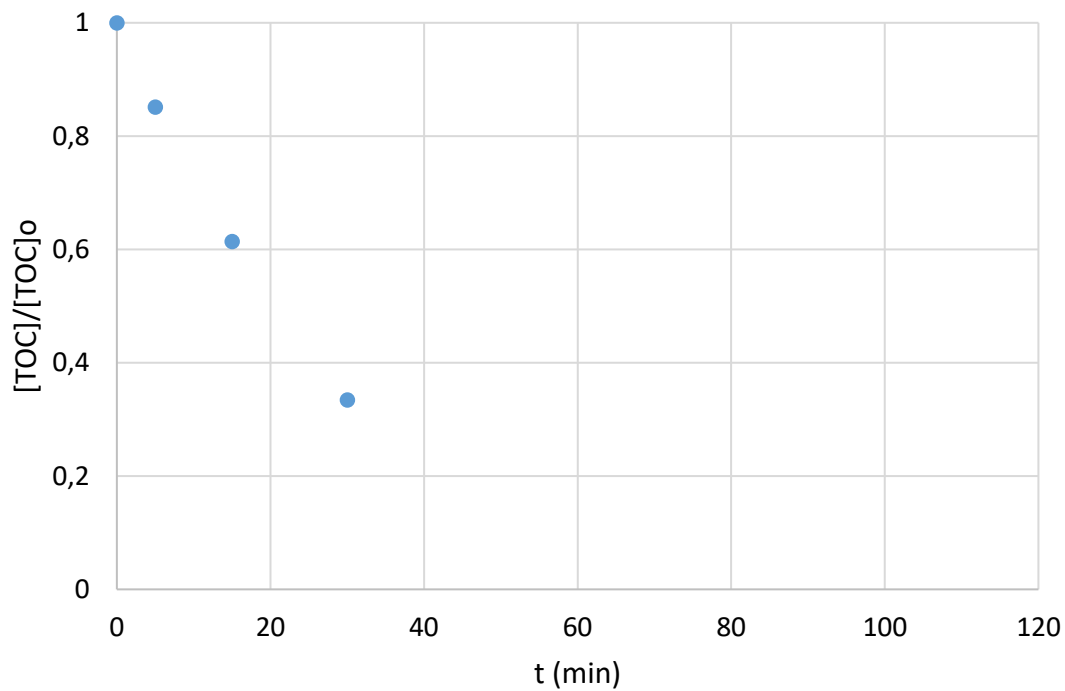
### M\_350\_350\_3



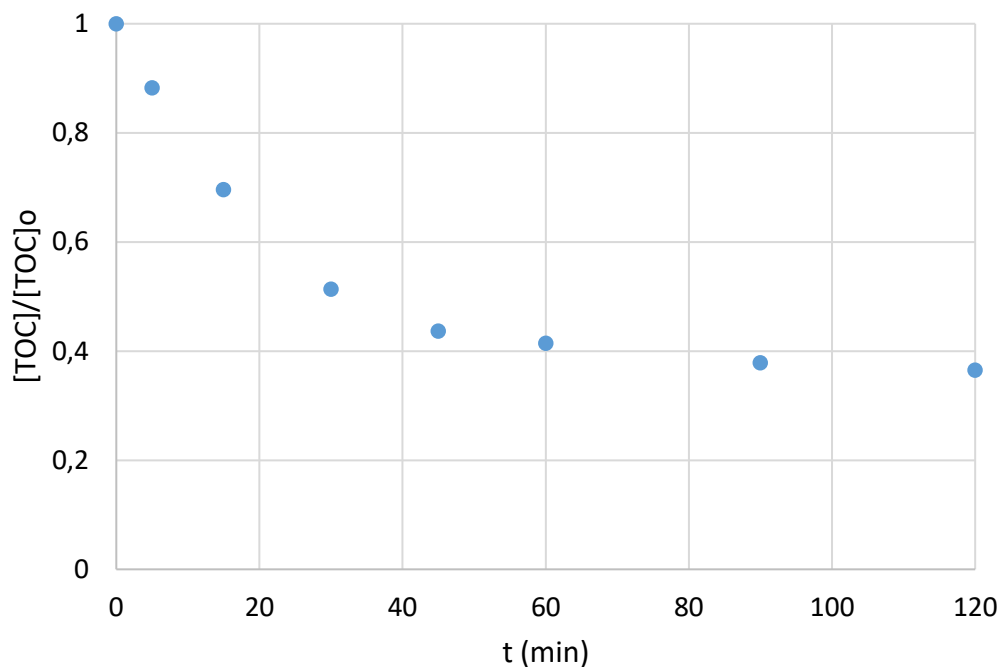
### M\_0\_600\_1



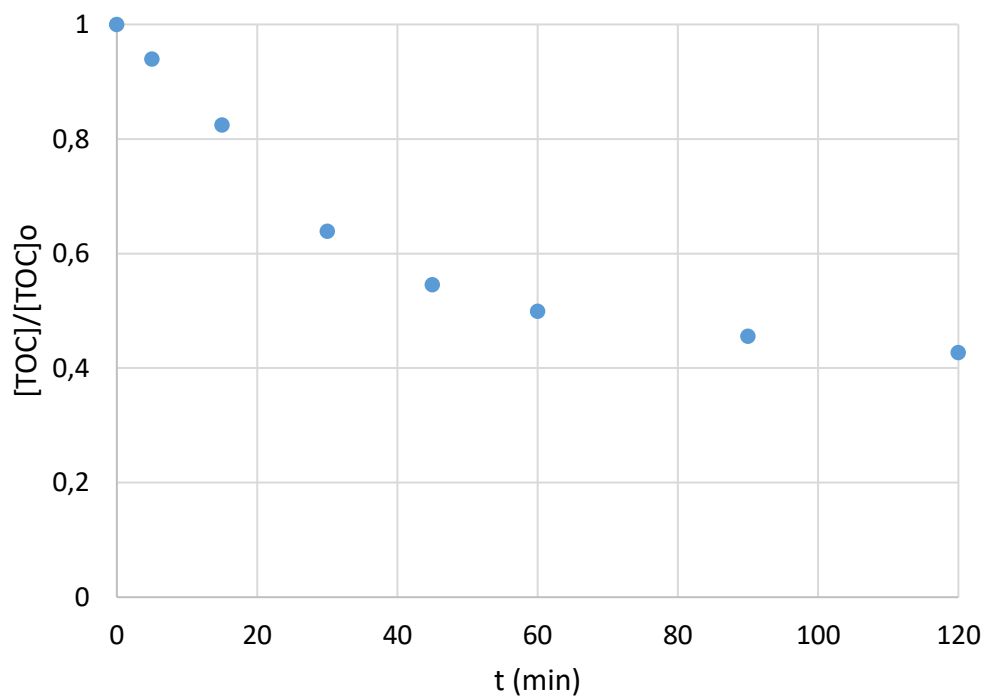
### M\_0\_600\_2



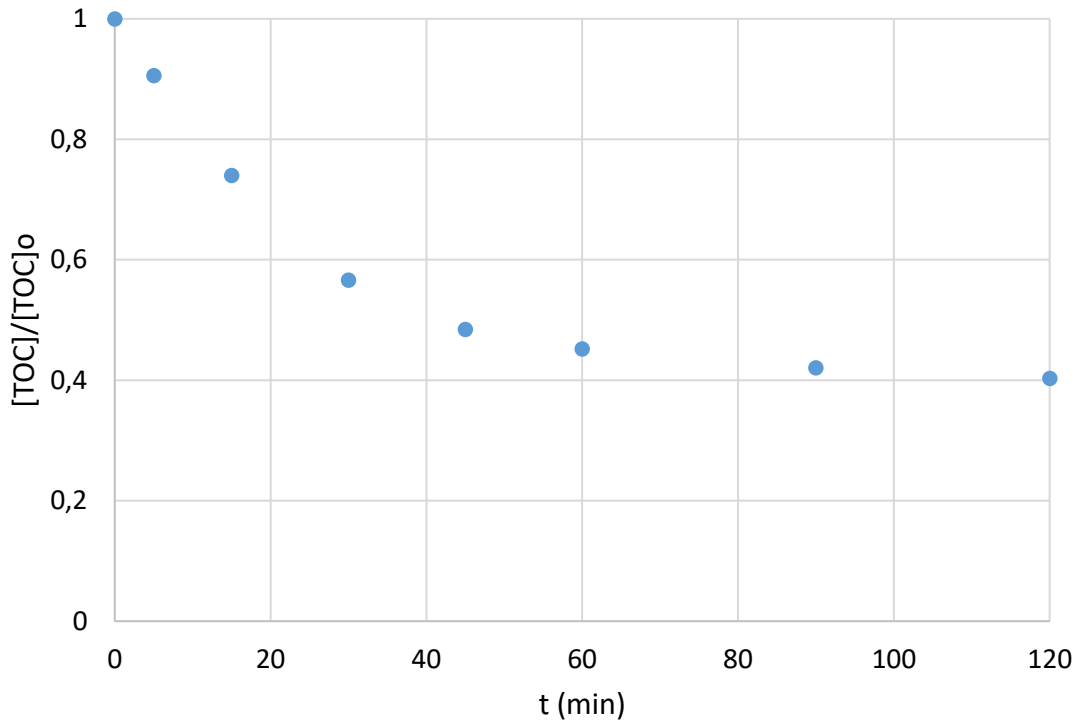
M\_600\_0



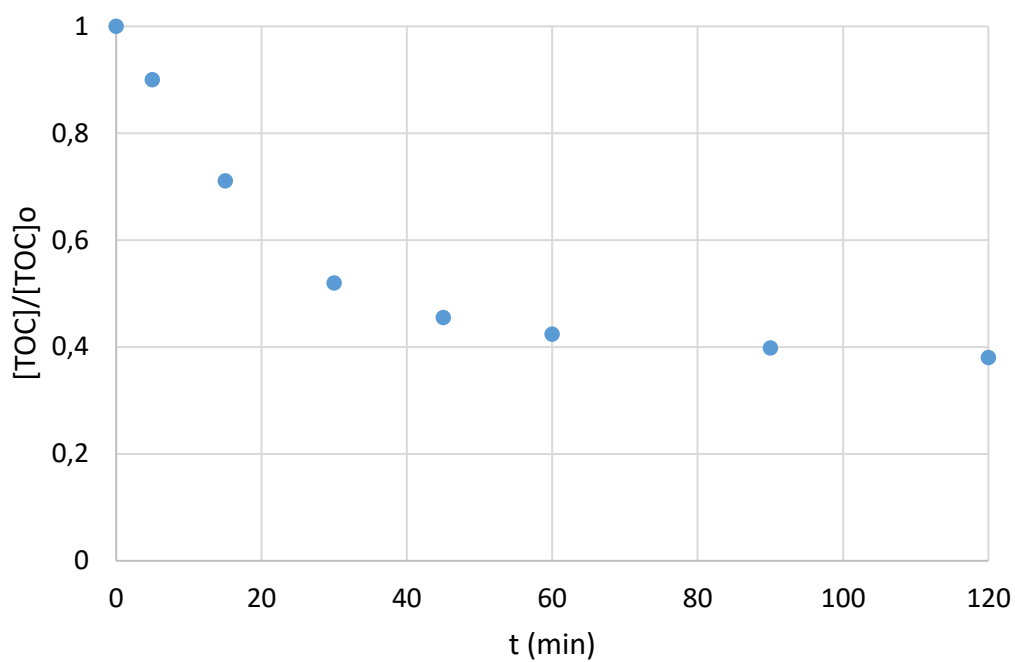
M\_600\_600\_1



### M\_600\_300

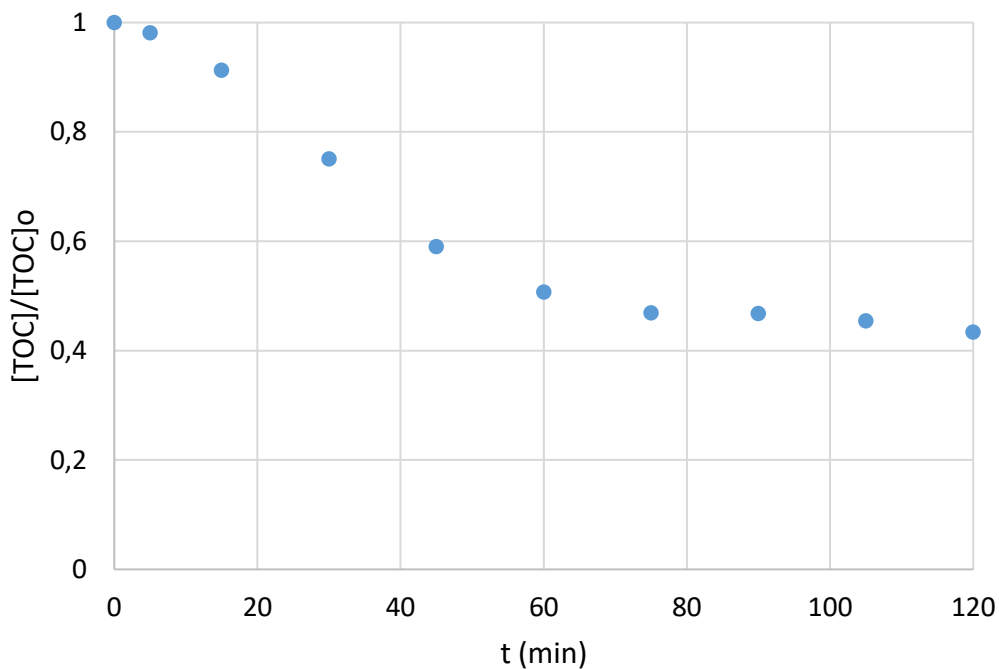


### M\_600\_600\_2

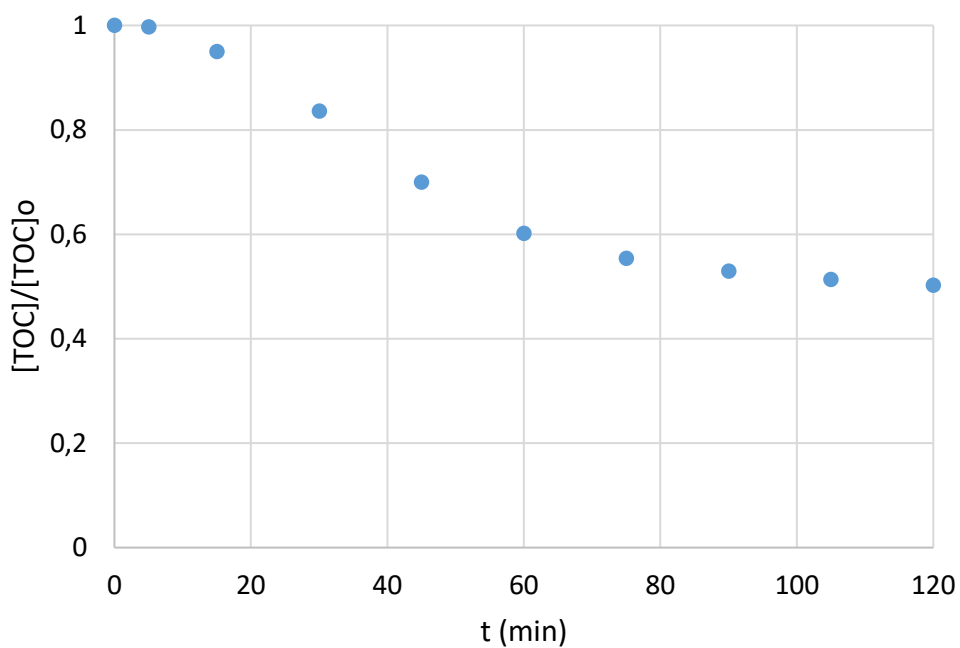


### 9.1.2. Carbamazepina

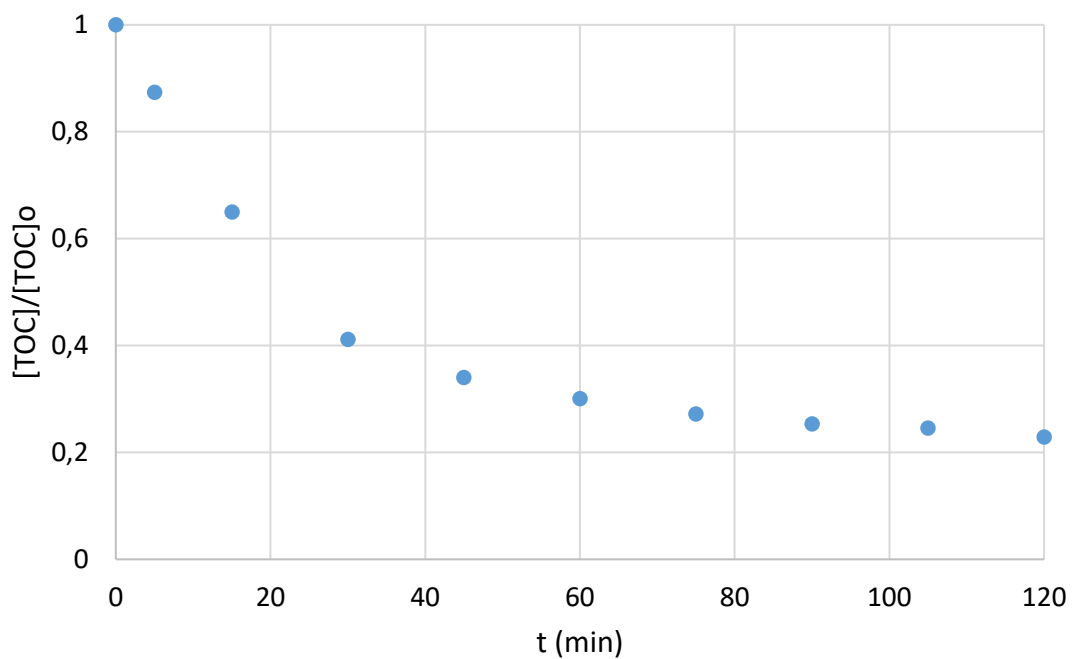
M\_500\_0



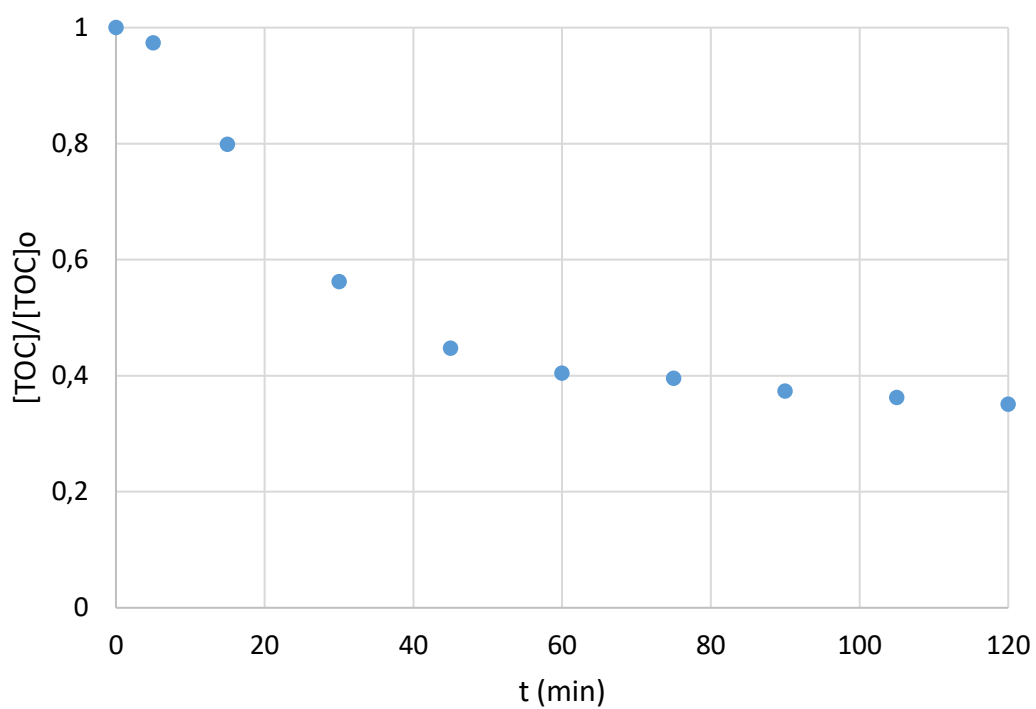
M\_350\_350\_1



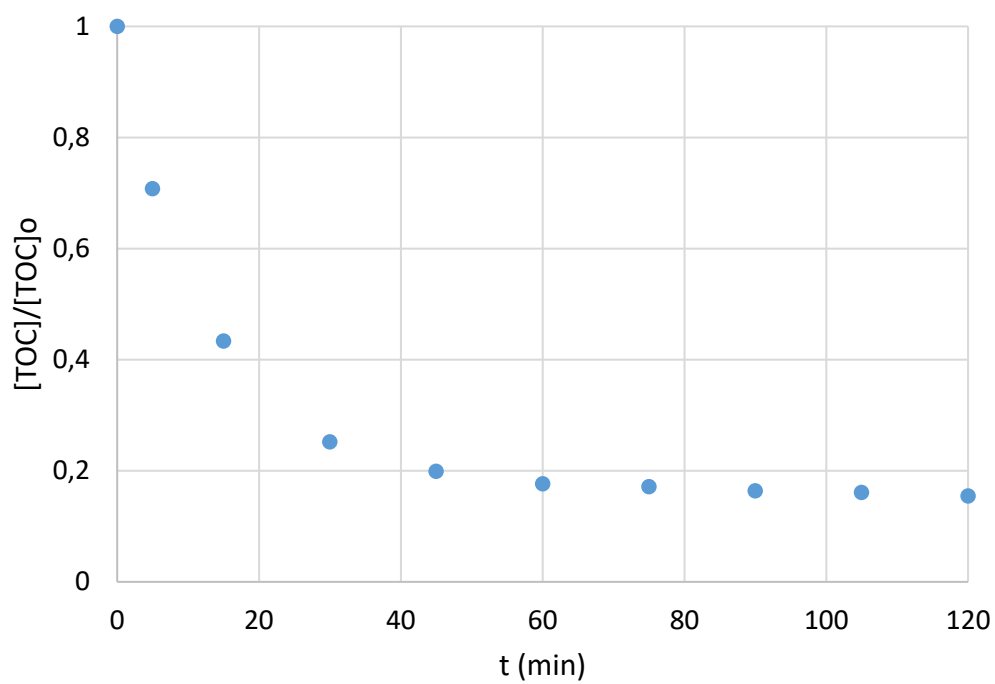
M\_100\_600\_1



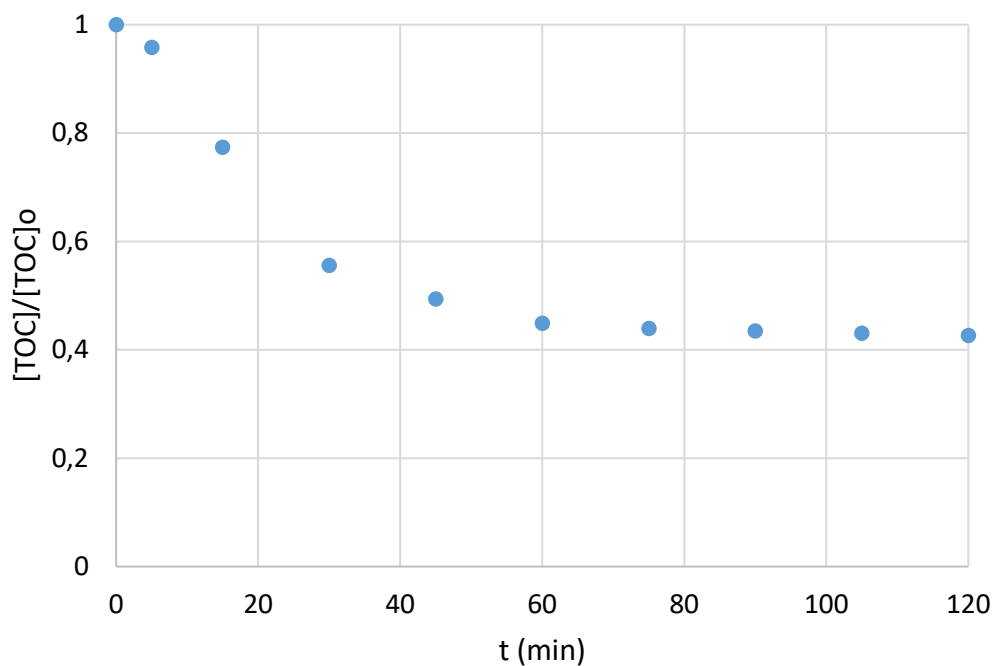
M\_350\_350\_2



### M\_0\_0

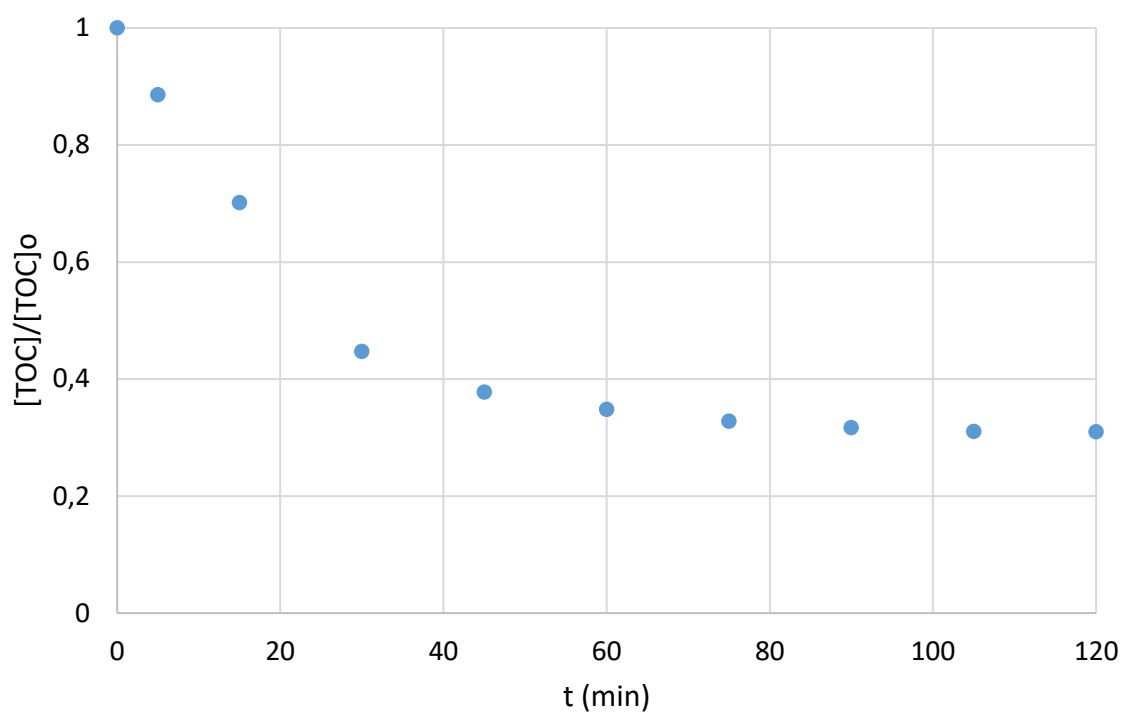


### M\_600\_600



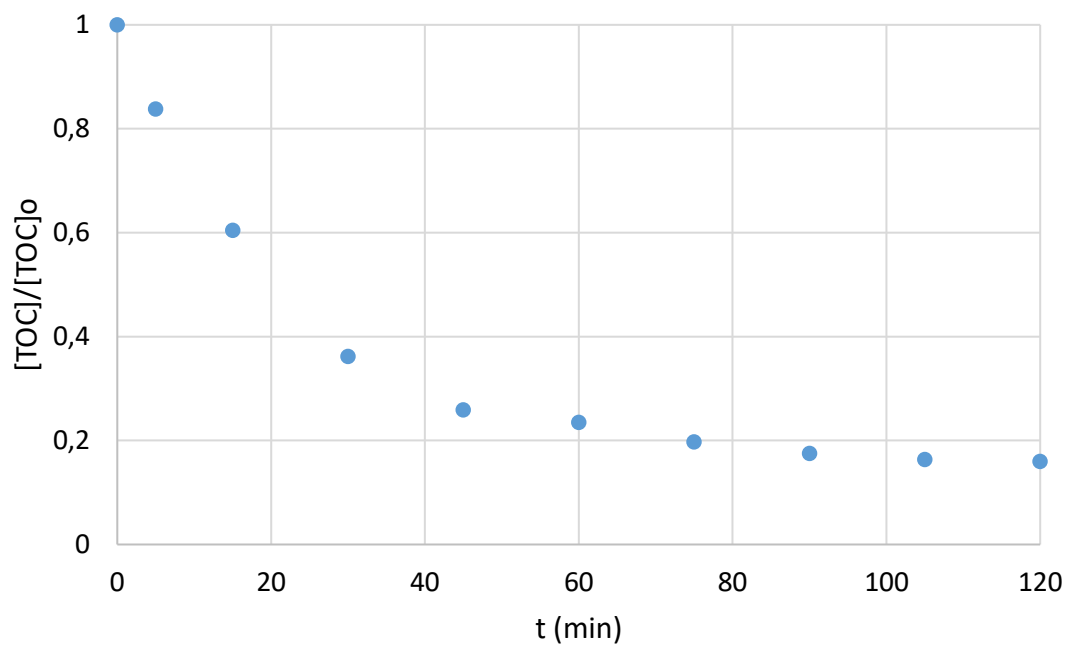
### M\_100\_600\_2



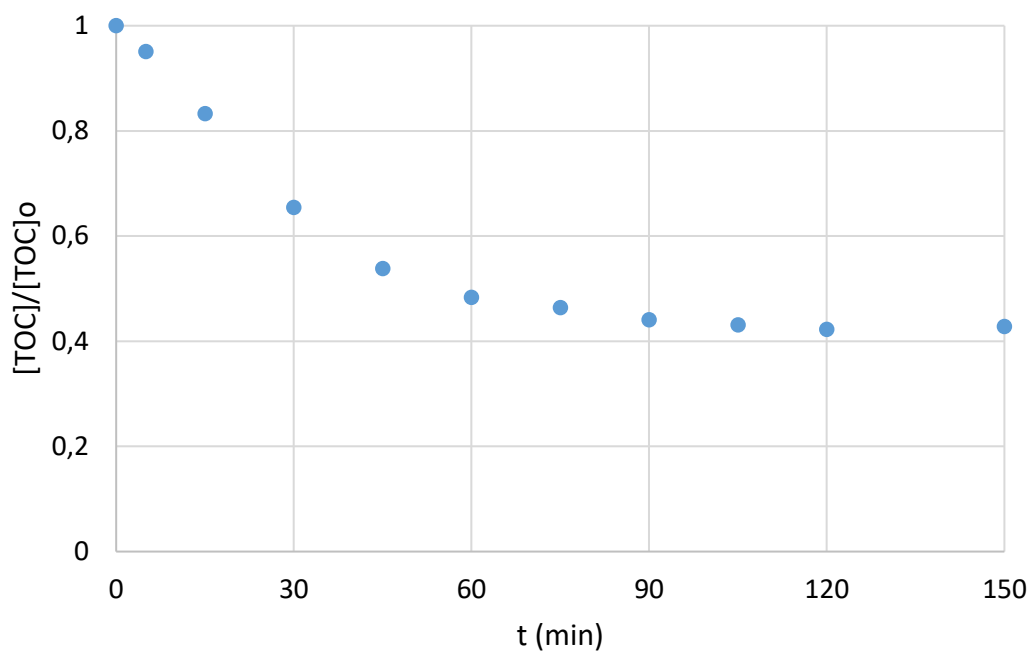


### 9.1.3. Barreja

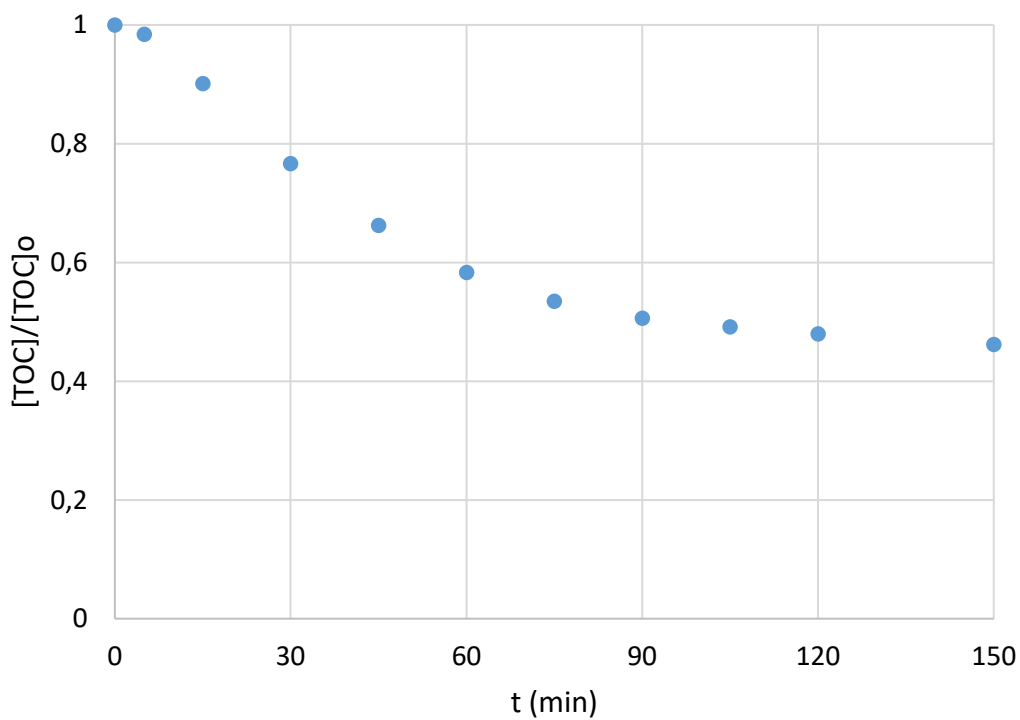
M\_0\_0



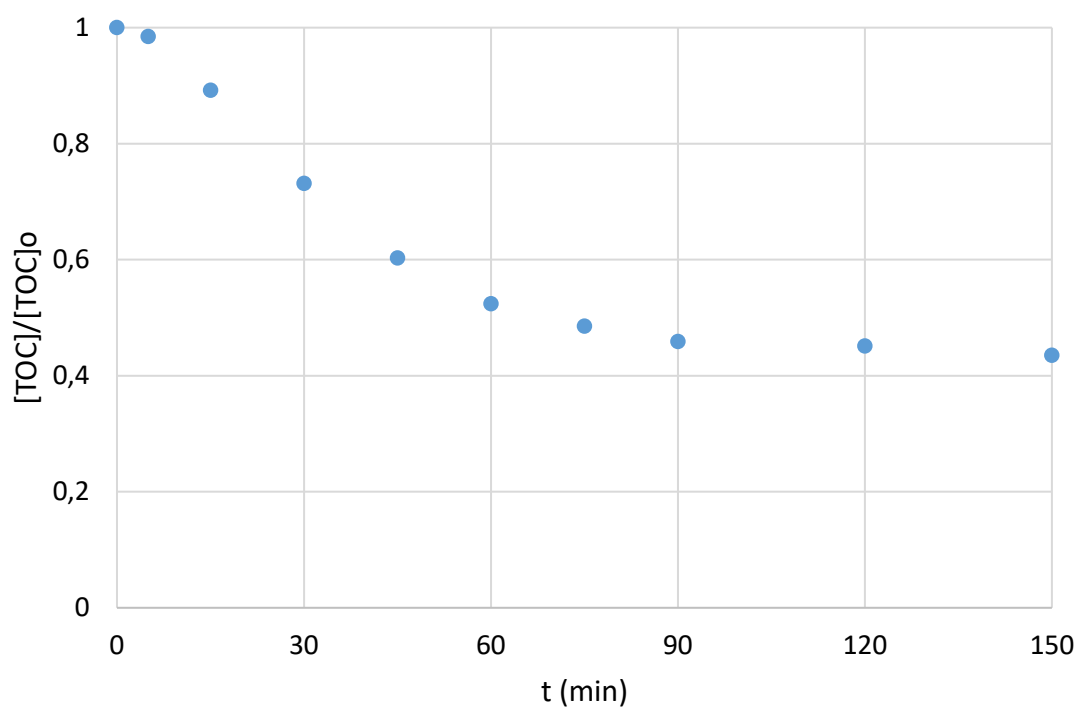
M\_600\_100\_1



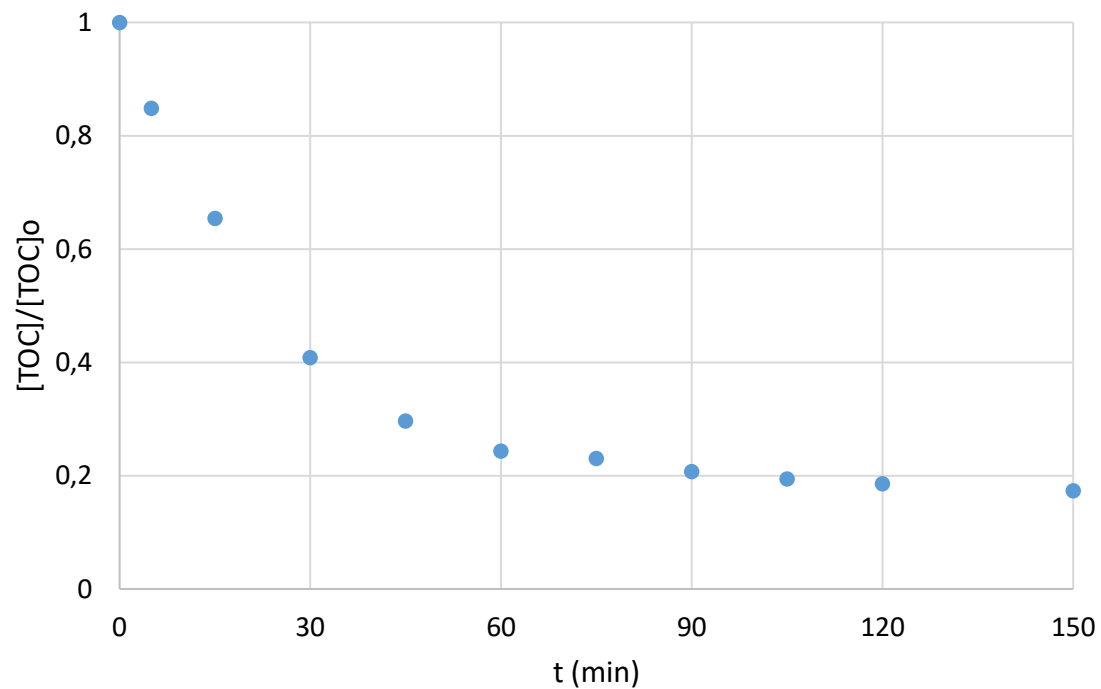
**M\_600\_600\_1**



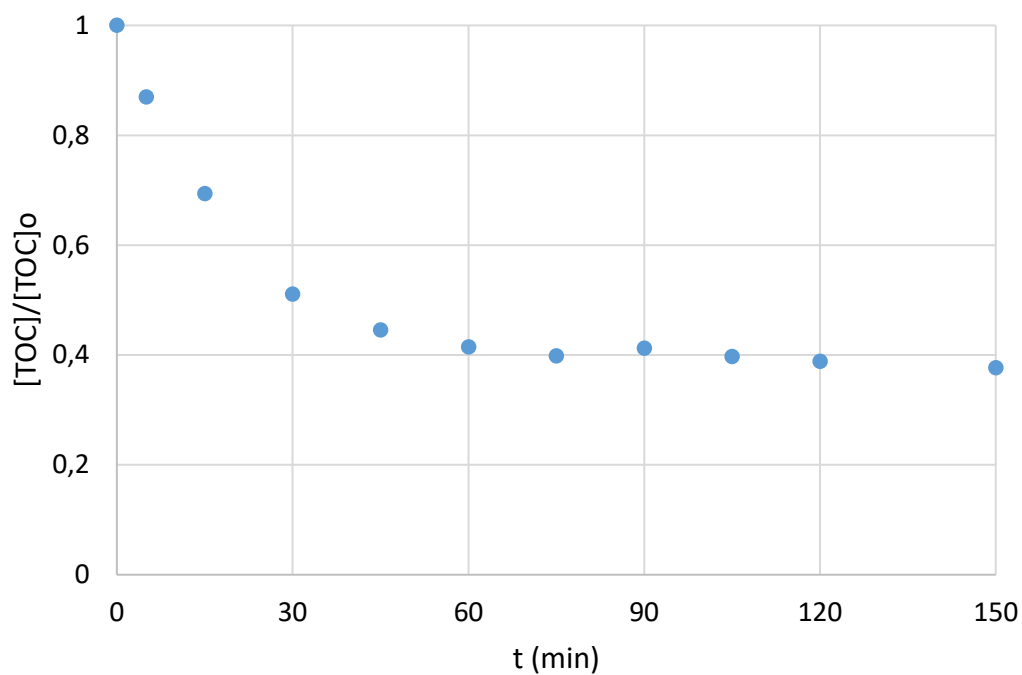
**M\_350\_350\_1**



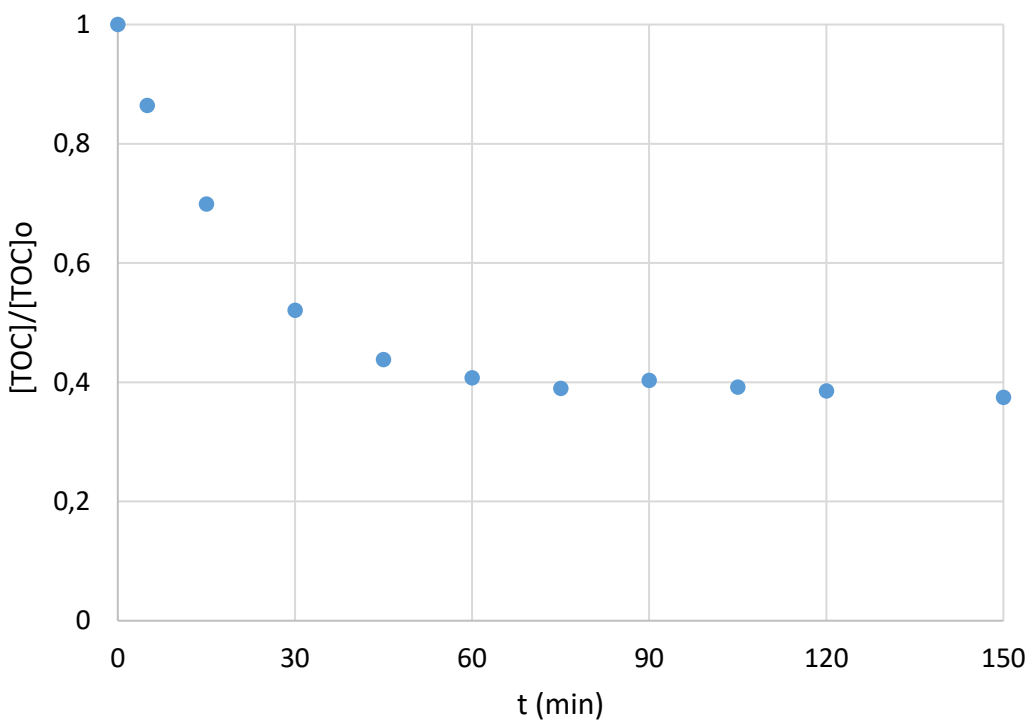
### M\_0\_350



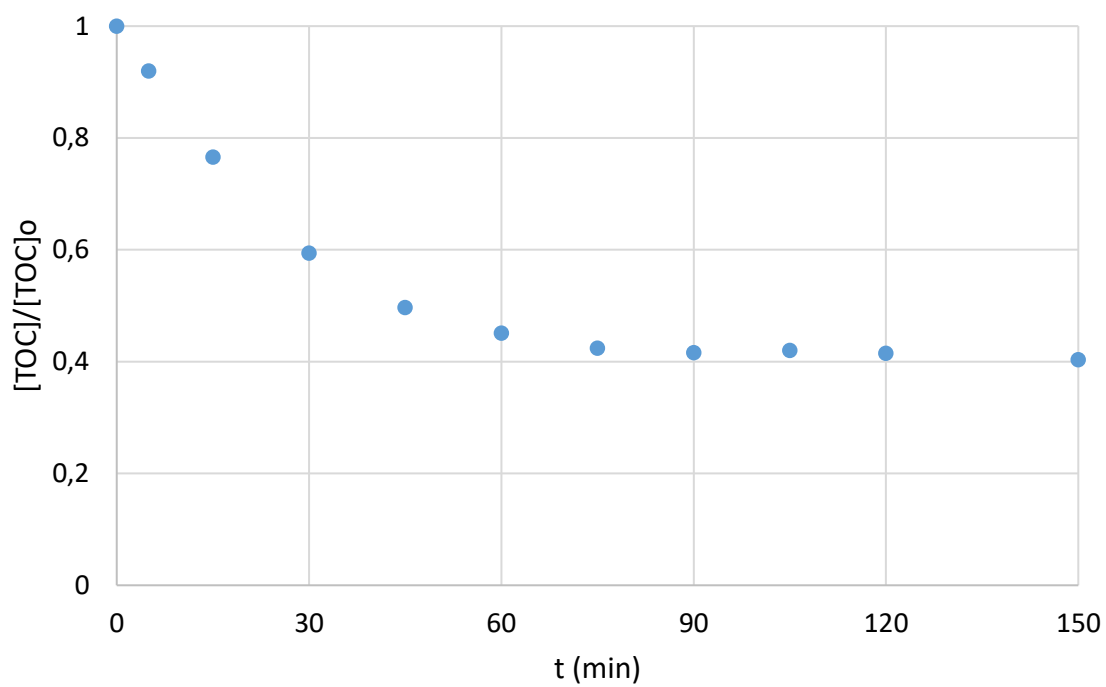
### M\_350\_350\_2



M\_600\_600\_2



M\_600\_100\_2



**M\_100\_600**

