



Universitat Autònoma  
de Barcelona

Facultat de Ciències

Departament de Química

**ESTRATÈGIES PER AL TRACTAMENT  
D'AIGÜES BIORECALCITRANTS  
MITJANÇANT PROCESSOS D'OXIDACIÓ  
AVANÇADA**

**ESTUDIS CINÈTICS I MECANÍSTICS.  
COMPARACIÓ DE LES EFICIÈNCIES DEPURATIVES I  
DELS IMPACTES AMBIENTALS**

**Anna Serra Clusellas**

Tesi doctoral

Programa de doctorat de Ciències Ambientals

**Director: Dr. José Peral Pérez**

**2010**



Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per Anna Serra Clusellas

Vist i plau: Dr. José Peral Pérez

Bellaterra, 28 d'abril de 2010.



*A la Dona, com a ens pensant i lliure*



## PRÒLEG

---

Aquesta tesi doctoral és la culminació d'un treball realitzat al llarg de més de quatre anys. Més enllà dels resultats experimentals que detallaré en aquest manuscrit, penso que, en primer lloc, és necessari qualificar aquesta recerca com un aprenentatge continu, a nivell personal i a nivell intel·lectual.

Quan iniciés aquest camí, comences a pujar una muntanya plena d'il·lusió, amb entusiasme, amb moltes ganes d'aprendre, d'observar, de lluitar... Però com bé saben els/les excursionistes, sovint, el corriol fins al cim és dur, amb entrebancs, potser inclús puntualment decebedor; i, recíprocament, amb satisfaccions a cada pas, enorgulliment i una certa èxtasi si s'arriba a la meta. Aquest és el símil entre la muntanya i la recerca: et trobes amb entrebancs quan els experiments no surten com esperes, quan estàs en un atzucac; el camí és dur, quan et sents poc recolzada, quan després de dedicar dies a quelcom resolt que no és un treball "productiu"; és decebedor, quan cau el mite de la universitat com a espai de coneixement i cultura, quan sobrevalen altres interessos per sobre de la recerca innovadora, rigorosa i de qualitat. Tanmateix, cada repte, cada petita passa aconseguida, cada nou coneixement après i ensenyat... et forma a nivell científic, a nivell personal. Formació que, juntament amb grans persones amb qui he compartit o m'he creuat en aquest trajecte, algunes d'elles científiques espectaculars, em permet forjar l'esperit crític dia a dia, i poder assolir aquesta cima. N'estic orgullosa. I sí, m'agradaria continuar recorrent les mil i una muntanyes del coneixement, sempre portant com a frontal les meves conviccions, bevent de la cantimplora de la transformació social, amb la motxilla plena de lluita i entusiasme, i dormint rodejada de la gent que m'aporta quelcom i a qui estimo.

Al mateix temps, vull esmentar la raó per la qual he escrit la tesi en català: com a llengua oprimida en molts anys d'història, ara tinc/tenim l'opció d'escriure un manuscrit d'aquestes característiques en la nostra llengua pròpia. Com a sentiment d'estima i pertinença a la meva terra i a la meva cultura, per mi és motiu d'orgull escriure-la en català. A part, la divulgació científica dels resultats obtinguts a través dels articles publicats ja es fa en anglès. Espero que totes aquelles persones que no siguin catalanoparlants entenguin i puguin arribar a compartir la meva postura.

*Caminar i riure molt:*

*el secret de no cansar-se.*

MIQUEL BAUÇÀ





## AGRAÏMENTS

---

El suport econòmic per a la realització d'aquesta tesi doctoral ha estat proporcionat pel Ministeri de Ciència i Innovació de l'Estat espanyol a través de la beca FPU AP 2005-26 concedida l'any 2006, associada als projectes estatals CTQ2005-02808 i CTQ2008-00178.

Agrair al director Dr. José Peral i a la resta de membres del grup, al Catedràtic Xavier Domènech i al Dr. José Antonio Ayllón, que m'hagin permès formar part d'aquest destacat grup de Fotocatàlisis i Química Verda, la confiança dipositada en mi, l'ajuda que m'han donat sempre que els hi he demanat i el bon humor que els caracteritza. Especialment, al Dr. Peral per la supervisió d'aquesta tesi, per la llibertat concedida durant aquests anys a l'hora d'enfocar els experiments i la redacció, així com la paciència mostrada per la meua peculiar forma de treballar.

Aquest treball no hauria estat possible sense la col·laboració i el suport incondicional del grup d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona (UB). Agrair a tot el grup i, especialment, al Catedràtic Enric Brillas i a la Dra. Conchita Arias, l'ajuda rebuda durant aquests anys i per tot el flux informatiu que m'han transmès. Destacar, també, la seva incombustible dedicació i professionalitat.

Així mateix, mostrar la meua gratitud al grup d'Ingénierie Electrochimie del Département d'Ingénierie Chimie de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), on vaig realitzar un trasllat temporal de sis mesos. Especialment, al Dr. César Pulgarín, per la seva calorosa acollida, el seu gran tarannà i la confiança dipositada en mi; i al Dr. Julián Rengifo pel seu suport diari, el seu punt de vista crític i l'enorme coneixement químic transvasat.

Al Dr. Julián Carrera del Departament d'Enginyeria Química de la UAB vull agrair-li el fet d'estar sempre disposat a resoldre'm els dubtes en l'àmbit de la depuració biològica; també m'agradaria fer esment de la seva enorme qualitat en investigació i ensenyament.

Especialment, vull emfatitzar l'ajuda rebuda pels següents joves investigadors: Dra. Cristina Flox, la qual m'ha guiat tan en els primers com en els últims passos del doctorat; a la Dra. Maria José Farré, Dra. Júlia García i al Dr. Ivan Muñoz, agrair-los tots els dubtes que m'han resolt i la seva disposició; a la Dra. Berta Matas, li agraeixo l'esmena d'aquest treball; a l'Elena Guinea, pel treball colze a colze i empàtic durant els dos primers anys de doctorat; i, sobretot, m'agradaria destacar l'ajuda i comprensió rebuda per la Marta Vilardell, Gladis Toribio i Marc Estruga: un dubte... resolt entre totes, un cop de mà... quan ha convingut, un

XRD... compr(om)ès, un somriure... diari, un suport... continuo... què més vull? Només... gràcies!

Per estar al meu costat diàriament i compartir moments de dubte i confiança, no poden faltar en els agraïments: Marc Noguera, Gemma Prat, Hugo da Silva, Laura Álvarez, Catherine Villa, Felipe Montoya; Dr. Birame Boye, Dr. Ignasi Sirés, Dr. Marcel Skoumal i Isaac Esparbé; Fernando Guzmán, Niko Castillo, Dorothée Spulher, Juliette Ndounla i Félicien Mazille.

A l'Ariadna Coromines li agraeixo el disseny de la portada d'aquesta tesi, i tota la seva aportació contínua a varis nivells. Sempre al peu del canó... sempre a prop!

A la Núria Castillo, per haver-me revisat les referències bibliogràfiques.

A la Rosa Calzada, pels moments compartits plens de color, de creixement i de vida! *Sabor a vendimia...*

Per l'amistat que ens uneix: Laia, Pili, Neus, Lúdia, Morales, Montxe, Diana, Gisela, Núria, Txica, Maria, Goretti, Ahinitz, Patri, Xavi Batlle, Suret, Uri, Pau i Marc de Llobera.

I, sobretot, i molt especialment, a la meva família! No calen paraules, ja sabeu el que penso i el que sento. Vosaltres completeu el meu jo... i jo... sovint descol·loco el vostre...

[...]

*I el que compta és l'esforç de cada dia  
compartit tenaçment amb els qui creuen  
que cada gest eixampla l'esperança,  
que cap dia no es perd per als qui lluiten.*

MIQUEL MARTÍ I POL

# ÍNDEX

---

Resum	vii
Acrònims	ix
<b>CAPÍTOL 1. Introducció</b>	<b>1</b>
<b>1.0. Contextualització</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Química verda</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Tractament d'aigües residuals</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Processos químics i electroquímics d'oxidació avançada (AOP/AEOPs)</b>	<b>10</b>
<b>1.3.1. Processos químics d'Oxidació Avançada (AOPs)</b>	<b>10</b>
<b>1.3.1.1. Radical hidroxil</b>	<b>11</b>
<b>1.3.1.2. Procés de Fenton</b>	<b>13</b>
<b>1.3.1.3. Procés de foto-Fenton (FF)</b>	<b>16</b>
<b>1.3.1.4. Radiació solar</b>	<b>17</b>
<b>1.3.2. Processos Electroquímics d'Oxidació Avançada (AEOPs)</b>	<b>19</b>
<b>1.3.2.1. Ànode</b>	<b>20</b>
<b>1.3.2.2. Càtode</b>	<b>23</b>
<b>1.3.2.3. Procés d'electro-Fenton (EF)</b>	<b>25</b>
<b>1.3.2.4. Procés de fotoelectro-Fenton (FEF)</b>	<b>25</b>
<b>1.4. Fotocatàlisi heterogènia</b>	<b>26</b>
<b>1.4.1. Semiconductors</b>	<b>26</b>
<b>1.4.1.1. Diòxid de titani</b>	<b>27</b>
<b>1.4.1.2. Òxids/hidròxids de ferro</b>	<b>29</b>
<b>1.4.2. Fotocatàlisi heterogènia</b>	<b>30</b>
<b>1.4.3. Funcionalització de la superfície polimèrica</b>	<b>33</b>
<b>1.4.4. Combinació del procés de fotocatàlisi heterogènia i de foto-Fenton heterogeni</b>	<b>34</b>
<b>1.5. Tractament biològic de fangs activats</b>	<b>35</b>
<b>1.6. Acoblament químic-biològic</b>	<b>39</b>
<b>1.7. Anàlisi de Cicle de Vida (ACV)</b>	<b>43</b>
<b>1.7.1. Metodologia</b>	<b>44</b>

1.7.1.1. Objectiu i abast	44
1.7.1.2. Inventari	44
1.7.1.3. Avaluació ambiental	45
1.7.1.4. Interpretació	45
1.7.2. Limitacions	46
1.8. Contaminant model	47
1.9. Referències bibliogràfiques	50
<b>CAPÍTOL 2. Objectius</b>	61
<b>CAPÍTOL 3. Experimental</b>	65
3.1. Productes químics i biomassa utilitzada	67
3.1.1. Productes químics	67
3.1.2. Característiques de l'EDAR i de la biomassa no aclimatada	70
3.2. Tècniques, mètodes i paràmetres analítics	72
3.2.1. Carboni Orgànic Total (TOC)	78
3.2.2. Demanda Química d'Oxigen (DQO)	79
3.2.3. Peròxid d'hidrogen	80
3.2.3.1. Valoració amb permanganat de potassi	80
3.2.3.2. Espectroscòpia d'absorció UV/visible del peroxocomplex de Ti(IV)	81
3.2.4. Espècies de ferro en dissolució ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ i $\text{Fe}_{\text{total}}$ )	81
3.2.4.1. Catió ferrós. Espectroscòpia d'absorció UV/visible del complex $\text{Fe}^{2+}$ -1,10, fenantrolina	81
3.2.4.2. Catió fèrric. Espectroscòpia d'absorció UV/visible del complex $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{SCN}^-$	82
3.2.4.3. Ferro total en dissolució. Mètode de la Ferrozina	83
3.2.5. Àcids carboxílics alifàtics	84
3.2.6. Compostos intermedis aromàtics	84
3.2.7. Sòlids en Suspensió Totals (SST)	87
3.2.8. Sòlids en Suspensió Volàtils (SSV)	87
3.2.9. Demanda Bioquímica d'Oxigen en 5 dies ( $\text{DBO}_5$ )	88
3.3. Descripció experimental dels AOP/AEOPs	90

---

3.4. Metodologia d'anàlisi de l'eficiència de corrent de mineralització per als AEOPs	93
3.5. Fotocatàlisi heterogènia	94
3.5.1. Procediment A: fotocatalitzadors de diòxid de titani/òxid-hidròxid de ferro suportats en PVDF	94
3.5.2. Procediment B: fotocatalitzadors de diòxid de titani/òxid-hidròxid de ferro suportats en tres tipus de films polimèrics: PVDF, PE i PET	96
3.5.3. Síntesi d'un òxid/hidròxid de ferro en pols	98
3.5.4. Condicions experimentals per a la fotocatàlisi i foto-Fenton heterogenis	99
3.5.5. Caracterització dels fotocatalitzadors	100
3.5.5.1. Difracció de Raigs X (XRD)	100
3.5.5.2. Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS)	102
3.6. Descripció experimental dels assajos de biodegradabilitat	103
3.6.1. Determinació de tòxics/inhibidors	105
3.6.2. Determinació de la biodegradabilitat	107
3.7. Descripció experimental de l'acoblament químic–biològic	108
3.8. Metodologia de l'Anàlisi de Cicle de Vida (ACV)	110
3.8.1. ACV per als AOP/AEOPs	110
3.8.1.1. Objectiu i abast	110
3.8.1.2. Inventari	112
3.8.1.3. Avaluació ambiental	113
3.8.1.4. Interpretació	114
3.8.2. ACV per a l'acoblament químic –biològic	114
3.8.2.1. Objectiu i abast	114
3.8.2.2. Inventari	117
3.8.2.3. Avaluació ambiental i interpretació	118
3.9. Referències bibliogràfiques	119
<b>CAPÍTOL 4. Resultats i discussió</b>	<b>125</b>
4.1. AOP/AEOPs	127
4.1.1. Eficiència de mineralització	127
4.1.1.1. Influència de la quantitat inicial de catalitzador en els AOP/AEOPs	127

<b>4.1.1.2.</b> Influència de la quantitat inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en els AOP/AEOPs	128
<b>4.1.2.</b> Eficiència de corrent de mineralització per als AEOPs	137
<b>4.1.3.</b> Cinètica de degradació per l'α-MPG	138
<b>4.1.4.</b> Principals intermedis aromàtics. Proposta de via degradativa	142
<b>4.1.5.</b> Principals intermedis carboxílics alifàtics. Influència de la radiació solar en la seva degradació	146
<b>4.1.6.</b> Principals espècies nitrogenades. Balanç de massa pel nitrogen	152
<b>4.1.7.</b> Sistema catalític Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> en els AOP/AEOPs	156
<b>4.1.8.</b> Conclusions generals	158
<b>4.2.</b> Fotocatàlisi heterogènia	160
<b>4.2.1.</b> Influència del grau d'utilització dels fotocatalitzadors suportats i de la temperatura d'asseccament aplicada a la preparació d'aquests en el tractament depuratiu	161
<b>4.2.2.</b> Influència del procediment de preparació dels fotocatalitzadors suportats en PVDF en el tractament depuratiu	167
<b>4.2.3.</b> Influència del tipus de suport polimèric dels fotocatalitzadors en el tractament depuratiu	172
<b>4.2.4.</b> Contribució homogènia al procés global	175
<b>4.2.5.</b> Contribució heterogènia al procés global	176
<b>4.2.6.</b> Caracterització dels fotocatalitzadors	179
<b>4.2.6.1.</b> Difracció de Raigs X (XRD)	179
<b>4.2.6.2.</b> Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS)	185
<b>4.2.7.</b> Conclusions generals	195
<b>4.3.</b> Anàlisi de cicle de vida per als AOP/AEOPs	197
<b>4.3.1.</b> Contribució relativa dels factors d'impacte a l'impacte ambiental global	200
<b>4.3.2.</b> Contribució relativa dels escenaris a l'impacte ambiental global	202
<b>4.3.3.</b> Conclusions generals	204
<b>4.4.</b> Anàlisi de la biodegradabilitat	206
<b>4.4.1.</b> Respirometria	207
<b>4.4.1.1.</b> Estudi de la reproductibilitat del sistema	208
<b>4.4.1.2.</b> Estudi preliminar del comportament ràpidament biodegradable, inert o tòxic/inhibidor de varis tipus de substàncies	209

---

4.4.1.3. Estudi de la biodegradabilitat/toxicitat/inhibició de l'aigua tractada amb el procés de Fenton ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )	211
4.4.1.4. Estudi de la biodegradabilitat/toxicitat/inhibició de l'aigua tractada amb el procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )	212
4.4.1.5. Estudi de la biodegradabilitat/toxicitat/inhibició de l'aigua tractada amb el procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ )	213
4.4.2. DBO <sub>5</sub> /DQO	214
4.4.3. Conclusions generals	216
4.5. Acoblament químic–biològic	217
4.5.1. Eficiència de mineralització	217
4.5.1.1. SFF( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )–SBR	217
4.5.1.2. SFF( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ )–SBR	219
4.5.1.3. Evolució temporal del TOC normalitzat en els SBRs	221
4.5.1.4. Avaluació del TOC residual corresponent a la lisi cel·lular	222
4.5.2. Amoni i nitrat	223
4.5.3. Conclusions generals	227
4.6. ACV per a l'acoblament químic-biològic	228
4.6.1. Contribució relativa dels factors d'impacte a l'impacte ambiental global per a l'acoblament químic–biològic	231
4.6.2. Contribució relativa dels diversos escenaris a l'impacte ambiental global	232
4.6.3. Conclusions generals	234
4.7. Referències bibliogràfiques	235
<b>CAPÍTOL 5. Conclusions i recomanacions</b>	241
<b>CAPÍTOL 6. Índex de taules i de figures</b>	247
6.1. Índex de figures	249
6.2. Índex de taules	256
<b>CAPÍTOL 7. Publicacions</b>	259
7.1. Articles publicats o pendents de publicació	261





## RESUM

---

La disponibilitat, qualitat i accés a l'aigua per al consum humà, per a l'ús domèstic, ramader, agrícola, industrial, etc. va lligat a la latitud, longitud i altura geogràfica, al nivell de desenvolupament i a la cultura pròpia d'una zona. En termes generals, el percentatge d'aigua dolça de fàcil disponibilitat a nivell mundial és del voltant del 0,6%. Una xifra baixa respecte al volum total d'aquest recurs natural. Com a conseqüència d'aquest fet, cal destacar l'augment dels esforços destinats a la reducció del seu ús, a la seva reutilització, al seu pre/post tractament, etc.

És en aquest context en el qual s'emmarca aquesta tesi doctoral: el tractament d'aigües contaminades per fonts antropogèniques. S'estén més enllà del tractament dut a terme a les EDARs, i es situa front a la problemàtica sorgida arran de la presència dels contaminants emergents al sistema aquàtic, com són els metabòlits d'alguns fàrmacs, determinats productes farmacèutics, productes per a la cura personal, etc. Alguns d'ells es caracteritzen per la seva baixa biodegradabilitat i/o ecotoxicitat. Conseqüentment, haurien de ser tractats mitjançant processos alternatius a la depuració convencional. L'ús dels anomenats processos químics i electroquímics d'oxidació avançada (AOP/AEOPs) és una solució potencial. Concretament, en aquesta tesi, determinats AOP/AEOPs han estat utilitzats per al tractament d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat contaminada amb un producte provinent de la indústria farmacèutica, anomenat  $\alpha$ -metil-fenilglicina ( $\alpha$ -MPG). La comparació de diferents tipus d'AOP/AEOPs, sota varies condicions experimentals, és avaluat al llarg del treball duent a terme el seguiment i quantificació de les espècies majoritàries presents a l'aigua. L'augment de l'eficiència d'aquests processos, així com la reducció del seu impacte ambiental, és evidenciat fent ús de la radiació solar com a recurs renovable.

Escollir el procés i condicions més adequades per al tractament d'aquest tipus d'aigües correspon a una situació de compromís entre el que proporciona una major eficiència i un menor impacte ambiental. És en aquest marc que, alternativament, s'ha avaluat i comparat la combinació d'un tractament d'oxidació avançada, que permeti l'obtenció d'aigua ràpidament biodegradable, amb un posterior tractament biològic de fangs activats.

Així mateix, determinats AOP/AEOPs, sota condicions concretes, podrien ser proposats per a territoris on la salubritat de l'aigua és qüestionable i a on no es disposa dels recursos econòmics ni de la infraestructura suficients per a la construcció d'EDARs.

L'estudi en qüestió s'ha dut a terme a nivell de laboratori, de manera que cal tenir en compte que els resultats són vàlids per aquesta escala.



## ACRÒNIMS

---

$\alpha$ -MPG	$\alpha$ -metil-fenilglicina
ACV	Anàlisi de Cicle de Vida
ACS	American Chemical Society
ADP	Abiotic resource Depletion Potential
AEOPs	Advanced Electrochemical Oxidation Processes
AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación
AEP	Aquatic Eutrophication Potential
AIE	Agència Internacional de l'Energia
AM	Air Mass
AOPs	Advanced Oxidation Processes
AOX	Compostos Orgànics Halogenats
AP	Acidification Potential
APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWWA	American Water Works Association
BC	Banda de Conducció
BDD	Boron Doped Diamond
BSA	<i>N,O</i> -Bis-(trimetilsilil)-acetamida
BTEX	Benzè Toluè Etilbenzè Xilè
BV	Banda de València
CADOX	A Coupled Advanced Oxidation-Biological Process for Recycling of Industrial Wastewater Containing Persistent Organic Contaminants
CEFIC	European Chemical Industry Council
CIS	Centro Internacional de Información sobre Seguridad y Salud en el Trabajo
CL	Cromatografia de Líquids
CL <sub>50</sub>	Concentració Letal per al 50% de la població exposada al tòxic
CLM	Institute of Environmental Sciences (University of Leiden)
COVs	Compostos Orgànics Volàtils
CPC	Compound Parabolic Collector
CSEM	Centre Suisse D'Electrochimie et Microtechnique S.A.
DBO	Demanda Bioquímica d'Oxigen
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica d'Oxigen en 5 dies
DL <sub>50</sub>	Dosi Letal per al 50% de la població exposada al tòxic
DQO	Demanda Químic d'Oxigen
EBN	Eliminació Biològica de Nitrogen

EC <sub>50</sub>	Concentració efectiva d'un tòxic per a que el 50% de la població es vegi afectada
EDAR	Estació Depuradora d'Aigües Residuals
EF	Electro-Fenton
EI	Electron Impact
EMPA	Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research
EPFL	École Polytechnique Fédérale de Lausanne
ESI	Electrospray Ionization
ETAP	Estació de Tractament d'Aigua Potable
F	Fenton
FAEP	Freshwater Aquatic Ecotoxicity Potential
FORSM	Fracció Orgànica de Residus Sòlids Municipals
GC	Gas Chromatography
GC-MS	Cromatografia de Gasos acoblada a l'Espectrometria de Masses
GGEC	Groupe de Génie Électrochimique
GWP	Global Warming Potential
HF CVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HTP	Human Toxicity Potential
INSHT	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
IC	Interval de Confiança
IPCC	UN Intergovernmental Panel on Climate Change
IR	Infraroig
ISO	International Standard Organization
LC	Liquid Chromatography
LC-MS	Cromatografia de Líquids acoblada a l'Espectrometria de Masses
LFS	Liquid-Flowing-Static
LSS	Liquid-Static-Static
MAEP	Marine Aquatic Ecotoxicity Potential
MCE	Mineralization Current Efficiency
MS	Mass Spectroscopy
NDIR	Non-Dispersive Infrared
NHE	Normal Hydrogen Electrode
NOAEL	Non Observed Adverse Effects Level
OA	Oxidació Anòxica
OD	Oxigen Dissolt
ODP	Ozone Depletion Potential
OMS	Organització Mundial de la Salut
ORWARE	Organic Waste Research
OUR	Oxygen Uptake Rate

---

PE	Polyethylene
PET	Polyethylene terephthalate
PM	Pes Molecular
POP	Photochemical Oxidation Potential
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PVC	Polyvinyl chloride
PVDF	Polyvnylidene fluoride
PCZ	Punt de Càrrega Zero
PSA	Plataforma Solar de Almería
RCTA	Reactor Continuo de Tanc Agitat
RER	Sigles equivalents a la Unió Europea
SBR	Sequencing Batch Reactor
SEM	Scanning Electron Microscopy
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
SFEF	Foto Electro-Fenton Solar
SFF	Foto-Fenton Solar
SHE	Standard Hydrogen Electrode
SPE	Solid Phase Extraction
SST	Sòlids en Suspensió Totals
SSV	Sòlids en Suspensió Volàtils
T	Temperatura
t	Temps
t <sub>R</sub>	Temps de retenció
TC	Total Carbon
TCLM	Transferència de Càrrega del Lligand al Metall
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEP	Terrestrial Ecotoxicity Potential
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
TRC	Temps de Residència Cel·lular
TRH	Temps de Retenció Hidràulic
UAB	Universitat Autònoma de Barcelona
UB	Universitat de Barcelona
UCTE	Union for the Coordination of Transmission of Electricity
UE	Unió Europea
UHV	Ultrahigh Vacuum
UN	United Nations
UNECE	UN Economic Commission for Europe
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UTC	Coordinated Universal Time

UV	Ultraviolat
Vis	Visible
VUV	Vacuum Ultraviolet
WMO	World Meteorological Organization
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

# CAPÍTOL 1

---

## *INTRODUCCIÓ*





## 1.0. CONTEXTUALITZACIÓ

L'aigua és un bé comú, un bé essencial per la vida; principi d'aquesta i origen de moltes cultures.

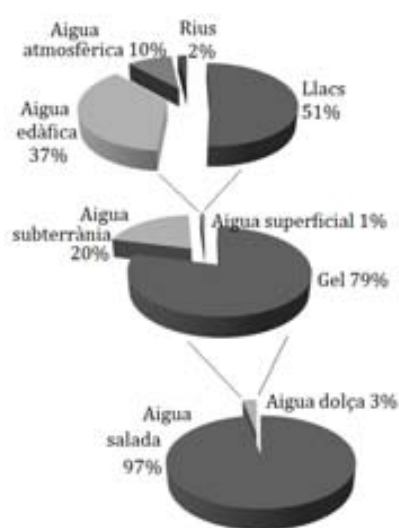
El volum total d'aquest recurs natural present al sistema terrestre està xifrat en 1190 mil billons de m<sup>3</sup> (Domènech 2008). Aproximadament el 3% del volum total és aigua dolça i està localitzada majoritàriament (79%) als casquets polars (Figura 1.1). Es calcula que el percentatge d'aigua dolça ràpidament disponible per a l'ús humà és del voltant del 0,6%, en front el 97% que és aigua salada.

La disponibilitat, qualitat i accés a aquest recurs hídric per al consum humà, per a l'ús domèstic, ramader, agrícola, industrial, etc. va lligat a la latitud, longitud i altura geogràfica, al nivell de desenvolupament i a la cultura pròpia d'una zona determinada. Tanmateix l'accés a l'aigua potable és essencial per a la salut, un dret humà bàsic.

L'any 2002, el 17% de la població mundial no disposava d'accés al subministrament millorat d'aigua; mentre que el 42% no tenia accés a cap tipus de sanejament millorat, és a dir, a sistemes que asseguressin una separació higiènica dels excrements i de les aigües residuals de contacte humà (OMS 2004).

A nivell internacional, des del 1958 s'estan desenvolupant directrius que defineixen els cànons de la qualitat d'aquest recurs natural i els procediments que s'haurien de seguir per assegurar l'accés a l'aigua sanejada a tot el territori mundial (OMS 2008).

A nivell europeu, els esforços es centren principalment en la gestió i protecció de l'aigua en termes qualitatiu i quantitatiu, en la reducció del seu ús/abús, en llur reutilització a través del desenvolupament de tractaments millorats de l'aigua residual, o en la implementació d'aquests tractaments, com és el cas de la Directiva Marc de l'Aigua o Directiva 2000/60/EC (UE 2000). Com a mesures complementàries que els Estats membres poden incloure en el programa de mesures previst per aconseguir els objectius anteriors, l'Annex VI d'aquesta directiva proposa la creació de les plantes dessaladores, fonamentat en el significatiu volum d'aigua salada potencialment disponible a nivell mundial.



**Figura 1.1.** Distribució percentual de l'aigua al sistema terrestre (adaptat de Domènech 2008).

## **1.1. QUÍMICA VERDA**

L'abocament descontrolat de grans quantitats de productes químics arreu del planeta ha estat i continua sent un dels principals responsables de la contaminació, no només hídrica, sinó també atmosfèrica, del sòl i del subsòl. Els compostos sintetitzats per la indústria química, les matèries primeres amb els que s'elaboren, els processos de fabricació, els subproductes obtinguts i emesos al medi, les fonts energètiques utilitzades, etc. són alguns dels factors causants d'aquesta contaminació.

Fins a principis dels anys 90 del segle XX, la gestió ambiental a Europa i als Estats Units d'Amèrica es focalitzà principalment en la reducció de l'abocament de determinats contaminants en compartiments ambientals concrets. Tanmateix la gestió dels residus intermedis o finals no és una solució global al problema de la contaminació, sinó un remei temporal.

Conscients de que la solució raïa en una nova manera d'enfocar la química i els processos associats, i situant-se en un escenari global, als anys 90 del segle XX es començaren a introduir aspectes ambientals en el disseny dels processos químics en alguns països com els Estats Units d'Amèrica, Anglaterra i Itàlia (Muñoz 2006), i que posteriorment s'estengueren arreu. Aquesta nova manera d'entendre i dur a terme la química, s'anomena *química verda o química sostenible*, i té com a objectiu *el disseny de compostos i processos químics que redueixin o eliminin la generació de substàncies perilloses, protegint la salut humana i el medi ambient, i fent un ús sostenible dels recursos* (Anastas i Warner 1998; Domènech 2005). La química verda és, doncs, un camí efectiu cap a la prevenció de la contaminació: aplica solucions científiques innovadores, amb l'objectiu d'obtenir tecnologies sostenibles i unes millores econòmiques (*ecoeficiència*) que disminueixin l'impacte ambiental associat als processos químics en el món real. A més a més, porta implícit la consideració del *cicle de vida* d'un producte o d'un procés, és a dir, té en compte l'impacte ambiental de totes les etapes que formen part de la vida completa d'aquest: des de l'extracció i consum de matèries primeres, la manufactura del producte (fonts energètiques, materials emprats...), la distribució, l'ús, el posterior reciclatge i, finalment, l'abocament com a residu.

Per tal d'aconseguir els reptes anteriors, la química verda es basa en dotze principis desenvolupats per la *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) i l'*American Chemical Society* (ACS) (Anastas i Warner 1998; Domènech 2005) centrats en quatre àmbits (recursos, residus, reactius i reaccions), detallats a continuació:

1. *Prevenció*: és millor prevenir la generació de residus que el seu tractament posterior.
2. *Economia d'àtoms*: els mètodes sintètics haurien de ser dissenyats per maximitzar la incorporació al producte final de tots o la majoria dels reactius emprats en el procés.
3. *Síntesis de productes poc perillosos*: sempre que sigui possible, els mètodes sintètics haurien d'estar dissenyats per utilitzar i generar substàncies innòcues o poc tòxiques per al medi i la salut humana.
4. *Disseny de compostos químics segurs*: s'haurien de dissenyar compostos químics de mínima toxicitat, tot conservant la seva funcionalitat.
5. *Substàncies auxiliars segures*: sempre que sigui possible, s'hauria d'evitar l'ús de dissolvents, agents per a la purificació i separació de fases, etc. i si no és possible, caldria que aquests fossin innocus.
6. *Eficiència energètica*: la demanda energètica del procés químic s'hauria de minimitzar, intentant treballar a temperatura i pressió ambient.
7. *Ús de matèria primera renovable*, sempre que sigui possible tecnològicament i econòmicament.
8. *Reducció dels productes o processos secundaris*: s'hauria d'intentar evitar o reduir els processos derivatius com la protecció/desprotecció de grups funcionals, la incorporació de grups funcionals (per augmentar la selectivitat), els pre/post tractaments químics, etc. i els seus productes secundaris associats, ja que tots ells impliquen un increment d'energia, de temps i de reactius.
9. *Ús de catalitzadors*: és millor que l'ús de reactius estequiomètrics. Com més selectiu és el catalitzador, millor.
10. *Disseny de compostos químics que puguin degradar-se posteriorment* per tal que, en acabar la seva vida útil, aquests compostos no persisteixin en el medi i es degradin com a compostos innocus.
11. *Control en temps real de processos químics*: s'hauria de monitoritzar el procés, és a dir, dur a terme metodologies analítiques que permetessin el seguiment a temps real per evitar la formació de substàncies perilloses.
12. *Minimitzar el risc potencial d'accidents químics* escollint el tipus de substàncies i el procediment amb que es treballa.

Tenint en compte aquest tipus de química, actualment són nombrosos els grups de recerca que estudien la millora ambiental de processos químics convencionals i en desenvolupen altres ambientalment més sostenibles. Un d'ells, és el nostre grup de recerca.

## **1.2. TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS**

El concepte de *prevenció de la contaminació* encara està lluny de la seva implementació satisfactòria en la major part del sector industrial actual, en concret, i de la societat dels països en desenvolupament econòmic i tecnològic i llurs activitats associades, en general. Com a conseqüència del creixement demogràfic i del model de desenvolupament econòmic fomentat des de l'òptica capitalista, la demanda i consum de recursos naturals i sintètics ha marcat un ritme d'extracció/producció que ha conduït a un augment significatiu dels residus generats i abocats al medi ambient, juntament amb un malbaratament dels recursos naturals.

La contaminació dels sistemes aquàtics per fonts antropogèniques és destacable en dos aspectes: en la quantitat de residus abocats puntualment; i en les nombroses espècies químiques i en la diversitat de concentracions que hi són presents. Entre la diversitat d'espècies químiques s'hi troba l'abocament de macronutrients als rius (per exemple,  $21 \cdot 10^6$  i  $5,6 \cdot 10^6$  tones per any a nivell mundial de nitrogen inorgànic (75% antropogènic) i fòsfor total (60% antropogènic), respectivament); l'abocament de metalls pesants als sistemes aquàtics ( $0,3-1,0 \cdot 10^6$  tones per any); els fertilitzants i pesticides (amb una producció mundial de  $140 \cdot 10^6$  i  $5 \cdot 10^6$  tones per any, l'any 2000); productes provinents del sector industrial; productes de desinfecció; fàrmacs i els corresponents metabòlits; etc. (Schwarzenbach et al. 2006).

El control parcial d'aquests tipus de contaminació ha provocat que, especialment en els darrers 20 anys, la normativa i la legislació referent a determinats paràmetres qualitius i quantitius de l'aigua de consum i depurada esdevingui més restrictiva. Concretament, l'any 1991, amb la Directiva 91/271/EEC, la Unió Europea va establir les mesures necessàries que els seus Estats membres havien d'adoptar per garantir que les aigües residuals urbanes rebessin un tractament adequat abans del seu abocament, entre les quals s'inclouïa un tractament secundari de les aigües residuals urbanes per a municipis majors de 2.000 habitants (UE 1991). La implementació d'aquesta mesura a municipis d'entre 2.000-10.000 habitants no va ésser efectiva fins l'any 2006 (UE 2004). Els requisits que ha de complir l'aigua provinent de les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDARs), en funció de la sensibilitat de la zona on és abocada, es detallen a les Taules 1.1 i 1.2.

Seguint les directrius de la Directiva 91/271/EEC, Catalunya va aprovar l'any 2003 un reglament per als serveis públics de sanejament (Decret 130/2003), el qual fixa els mínims requisits que ha de complir l'aigua residual no domèstica abans de la seva entrada en una EDAR (especificats a les Taules 1.3 i 1.4).

**Taula 1.1.** Requisits per als abocaments procedents d'instal·lacions de depuració d'aigües residuals urbanes mitjançant tractament secundari (UE 1991).

Paràmetres	Valor límit		Percentatge mínim de reducció	
	Habitants > 10.000	2.000-10.000 habitants	Habitants > 10.000	2.000-10.000 habitants
DBO <sub>5</sub>	25 mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		70 – 90 %	
			40% *	
DQO	125 mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		75 %	
Sòlids en Suspensió	35 mg l <sup>-1</sup>		90 %	
Totals (SST)	35 mg l <sup>-1</sup> *	60 mg l <sup>-1</sup> *	90% *	70% *

\* Valors establerts per a l'abocament procedent d'EDARs en zones d'alta muntanya (> 1500 m).

**Taula 1.2.** Requisits per als abocaments procedents d'instal·lacions de depuració d'aigües residuals urbanes mitjançant tractament secundari a zones sensibles a l'eutrofització (UE 1991).

Paràmetres	Valor límit		Percentatge mínim de reducció
	Habitants > 100.000	10.000-100.000 habitants	
Fòsfor total	1 mg l <sup>-1</sup> P	2 mg l <sup>-1</sup> P	80 %
Nitrogen total	10 mg l <sup>-1</sup> N	15 mg l <sup>-1</sup> N	70 – 80 %

**Taula 1.3.** Paràmetres tractables a les EDARs i amb impacte poc significatiu sobre els objectius de qualitat del medi receptor (Catalunya 2003).

Paràmetres	Valor límit	Unitats
T	40	°C
pH	6-10	–
MES (Matèries en suspensió)	750	mg l <sup>-1</sup>
DBO <sub>5</sub>	750	mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>
DQO	1.500	mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>
Olis i greixos	250	mg l <sup>-1</sup>
Clorur	2.500	mg l <sup>-1</sup>
Conductivitat	6.000	µS cm <sup>-1</sup>
Diòxid de sofre	15	mg l <sup>-1</sup>
Sulfat	1.000	mg l <sup>-1</sup>
Sulfur total	1	mg l <sup>-1</sup>
Sulfur dissolt	0,3	mg l <sup>-1</sup>
Fòsfor total	50	mg l <sup>-1</sup>
Nitrat	100	mg l <sup>-1</sup>
Amoni	60	mg l <sup>-1</sup>
Nitrogen orgànic i amoniacal	90	mg l <sup>-1</sup> N

**Taula 1.4.** Paràmetres contaminants difícilment tractables a les EDARs i amb significatiu impacte sobre els objectius de qualitat del medi receptor i els usos potencials de les aigües depurades (Catalunya 2003).

Paràmetres	Valor límit	Unitats	Paràmetres	Valor límit	Unitats
Cianur	1	mg l <sup>-1</sup>	Color	Inapreciable en dilució 1/30	
Índex de fenols	2	mg l <sup>-1</sup>	Nonilfenol	1	mg l <sup>-1</sup>
Fluorur	12	mg l <sup>-1</sup>	Tensioactius aniònics	6	mg l <sup>-1</sup>
Alumini	20	mg l <sup>-1</sup>	Plaguicides totals	0,10	mg l <sup>-1</sup>
Arsènic	1	mg l <sup>-1</sup>	Hidrocarburs aromàtics policíclics	0,20	mg l <sup>-1</sup>
Bari	10	mg l <sup>-1</sup>	BTEX	5	mg l <sup>-1</sup>
Bor	3	mg l <sup>-1</sup>	Triazines totals	0,30	mg l <sup>-1</sup>
Cadmi	0,5	mg l <sup>-1</sup>	Hidrocarburs	15	mg l <sup>-1</sup>
Coure	3	mg l <sup>-1</sup>	AOX	2	mg l <sup>-1</sup>
Crom hexavalent	0,5	mg l <sup>-1</sup>	Cloroform	1	mg l <sup>-1</sup>
Crom total	3	mg l <sup>-1</sup>	1,2-Dicloroetà	0,4	mg l <sup>-1</sup>
Estany	5	mg l <sup>-1</sup>	Tricloroetilè (TRI)	0,4	mg l <sup>-1</sup>
Ferro	10	mg l <sup>-1</sup>	Percloroetilè (PER)	0,4	mg l <sup>-1</sup>
Manganès	2	mg l <sup>-1</sup>	Triclorobenzè	0,2	mg l <sup>-1</sup>
Mercuri	0,1	mg l <sup>-1</sup>	Tetraclorur de carboni	1	mg l <sup>-1</sup>
Níquel	5	mg l <sup>-1</sup>	Tributilestany	0,10	mg l <sup>-1</sup>
Plom	1	mg l <sup>-1</sup>			
Seleni	0,5	mg l <sup>-1</sup>			
Zinc	10	mg l <sup>-1</sup>			

En referència a l'aigua apta pel consum humà, la Unió Europea va establir els paràmetres químics i biològics que aquesta havia de presentar a través de la Directiva 98/83/CE (UE 1998), la qual fou adaptada posteriorment per l'Estat espanyol amb el Real Decreto 140/2003.

Tanmateix, la normativa establerta i el tipus de tractament biològic per a les aigües residuals urbanes presenten els seus punts dèbils en quant a dos grups de contaminants interrelacionats: els contaminants emergents i els compostos orgànics persistents.

Els contaminants emergents corresponen a substàncies detectades als sistemes aquàtics gràcies a la millora de les tècniques i instrumentació analítica (sensibilitat, límit de detecció, soroll de fons, etc.). En formen part alguns tensioactius, fàrmacs, productes per a la cura personal, additius de la gasolina, etc. Són contaminants no regulats actualment com a conseqüència de que no es disposa de dades sobre la seva ecotoxicologia i els seus efectes adversos sobre la salut humana i dels organismes aquàtics. Les característiques

principals dels contaminants emergents són l'elevada velocitat de transformació en metabòlits secundaris que presenten alguns d'ells i que, al mateix temps, són contínuament introduïts al medi ambient (Barceló 2003). Tot i que la Directiva Marc de l'Aigua, en l'annex X, ha definit una llista de 33 contaminants prioritaris pel seu risc significatiu al sistema aquàtic (UE 2000), l'emissió contínua d'aquests, la diversitat de fonts que els alliberen, la seva descomposició a productes secundaris, etc. fan dels contaminants emergents un camp en el que cal continuar investigant i regulant.

Determinats tipus de compostos orgànics presents a l'aigua, entre ells alguns contaminants emergents o els seus metabòlits secundaris, es caracteritzen per la seva baixa o nul·la biodegradabilitat i/o pel seu caràcter tòxic o inhibidor per als microorganismes que s'utilitzen en el tractament biològic convencional. Conseqüentment, el tractament biològic de fangs activats no és efectiu per a aquest tipus d'aigües residuals ja que no eliminen aquestes substàncies del sistema aquàtic i poden provocar la inactivitat del tractament (Beltrán de Heredia i Domínguez 2002). En són exemples les aigües residuals provinents de la indústria paperera, de les indústries agroquímiques com la del suro, la de l'oliva, la vinícola, d'algunes farmacèutiques, etc. En aquests casos, es requereixen tecnologies i mètodes alternatius per a la depuració de l'aigua, els quals poden ser utilitzats com a etapa de pretractament a un sistema de depuració biològica. Els mètodes més efectius es basen en l'ús d'espècies oxidants que aconsegueixin *mineralitzar* la matèria orgànica, és a dir, transformar-la en diòxid de carboni, aigua i ions inorgànics, o com a mínim, en compostos intermedis biodegradables i innocus.

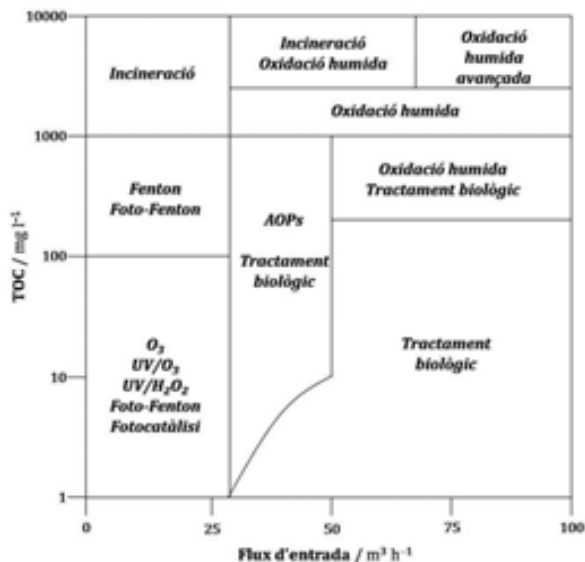
L'*oxidació química* convencional utilitza reactius com ara el clor, l'ozó, el permanganat de potassi o els peròxids. En els darrers vint anys, l'oxidació química s'ha millorat amb l'ús de nous reactius, catalitzadors i/o una font lluminosa, donant lloc a una major eficiència, i en alguns casos, a un procés més sostenible ambientalment. Aquests nous mètodes d'oxidació s'anomenen *Processos d'Oxidació Avançada (AOPs, sigles en anglès)*.

### 1.3. PROCESSOS QUÍMICS I ELECTROQUÍMICS D'OXIDACIÓ AVANÇADA (AOP/AEOPs)

#### 1.3.1. PROCESSOS QUÍMICS D'OXIDACIÓ AVANÇADA (AOPs)

Els processos químics d'oxidació avançada han estat proposats en els últims anys com alternativa a la depuració d'aigües residuals (Farré 2007; García-Montaño 2007), a la depuració de sòls (Flotron et al. 2005), atmosferes interiors i exteriors (Monneyron et al. 2003), neteja de superfícies tèxtils impregnades de brutícia orgànica (Mejía et al 2009; Bozzi et al. 2005), etc. Es caracteritzen per la generació d'espècies radicalàries d'elevat poder oxidant, fonamentalment el radical hidroxil  $\cdot\text{OH}$  que es caracteritza per ser un poderós oxidant no selectiu capaç de mineralitzar completament la matèria orgànica de naturalesa diversa. Donat que les espècies oxidants radicalàries són poc estables s'han de generar *in situ* gràcies a l'ús d'activadors, com per exemple catalitzadors de ferro, l'aplicació d'una font de radiació, sistemes de cavitació, etc. (Calpe 2003).

En aquests processos s'acostuma a treballar en medi aquós i a temperatura i pressió ambient. Tanmateix els reactius utilitzats per dur-los a terme ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.) encareixen el procés comparativament parlant amb els tractaments biològics.



**Figura 1.2.** Diagrama de les tecnologies existents pel tractament d'aigua residual en el rang de càrrega orgànica i volum a tractar pels que són més eficients (adaptat de Bacardit 2007).

S'apliquen a aigües residuals amb una càrrega de contaminant relativament baixa ( $\text{TOC} \leq 1 \text{ g l}^{-1}$ ) i per a volums a tractar inferiors a  $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  (Figura 1.2). Per a càrregues i volums d'aigua superiors, el consum de reactius seria excessiu. En aquests darrers casos ( $\text{TOC} > 1 \text{ g l}^{-1}$ ), es pot utilitzar l'oxidació humida i/o la incineració per a un ampli rang de volum d'aigua a tractar. El tractament biològic és viable per a elevats volums d'aigua residual però que presentin valors de TOC inferior a  $1 \text{ g l}^{-1}$  (Bacardit 2007).



Aquests sistemes de tractament han estat suggerits com a processos químicament verds (Muñoz 2006), és a dir, processos amb baix impacte ambiental associat com a conseqüència dels següents fets: la seva capacitat d'assolir una mineralització completa; la possibilitat d'aplicar-los a compostos orgànics de diverses naturaleses; la innocuïtat que presenten els compostos en els que es degraden els reactius emprats; el fet que treballin en dissolució aquosa i no usin dissolvents orgànics o altres tipus de substàncies auxiliars; l'eficiència energètica si es treballa amb radiació solar; l'ús de matèries primeres renovables, com l'oxigen; l'ús de catalitzadors; etc. És a dir, compleixen la major part dels dotze principis de la química verda.

A la Taula 1.5 s'esmenten els principals tipus d'AOPs. Els utilitzats en aquesta tesi doctoral pel tractament d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat seran descrits posteriorment.

**Taula 1.5.** *Classificació dels principals tipus d'AOPs.*

<b>Tipus d'AOP</b>	<b>Fonaments</b>
Processos d'ozonització	O <sub>3</sub> /UVB O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVB
Fotocatàlisi heterogènia	Semiconductor/UVA-vis/H <sub>2</sub> O
(Foto)catàlisi homogènia	Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> ) Foto-Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV-vis)
Processos fotoquímics	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVB
Tècniques de cavitació	Ultrasons/H <sub>2</sub> O Ultrasons/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ultrasons/ O <sub>3</sub>
Irradiació amb ultraviolat de buit (VUV)	H <sub>2</sub> O/UVC/en condicions de buit

### **1.3.1.1. RADICAL HIDROXIL**

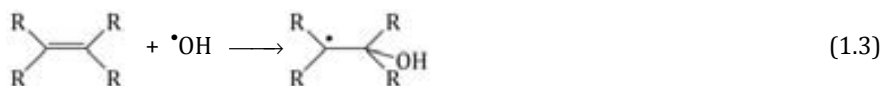
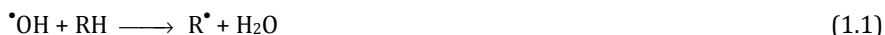
Després del fluor, el radical hidroxil és la segona espècie amb un major poder oxidant (2,80 V vs. NHE, Taula 1.6), la qual cosa li confereix la capacitat d'oxidar, amb un baix grau de selectivitat, la matèria orgànica. Les constants de velocitat obtingudes per l'atac del radical hidroxil a diversos tipus de substàncies orgàniques en medi aquós i a 25°C es troben en un rang de 10<sup>6</sup>-10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Monod et al. 2005; Andreozzi et al. 1999), fet que indica que aquesta espècie radicalària presenta un temps de vida curt.

La base conjugada del radical hidroxil (<sup>•</sup>OH) és l'anió radical oxigen (O<sup>•-</sup>), i presenta un pK<sub>a</sub> = 11,9.

**Taula 1.6.** Potencial de reducció estàndard de les principals espècies oxidatives (Vanysek 2004; Hager 1990).

<i>Espècie</i>	$E^{\circ}_{NHE} / V (25\text{ }^{\circ}\text{C})$
Fluor: $F_2/F^-$	2,87
Radical hidroxil: $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	2,80
Oxigen atòmic: $\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	2,42
Ozó: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	2,07
Peròxid d'hidrogen: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,77
Radical hidroperoxil: $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{H}_2\text{O}$	1,70
Permanganat: $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	1,68
Àcid hipocloric: $\text{HClO}/\text{Cl}_2$	1,61
Àcid hipobromic: $\text{HBrO}/\text{Br}_{2(\text{aq})}$	1,57
Àcid hipoiòdic: $\text{HIO}/\text{I}_2$	1,45
Clor: $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	1,36
Oxigen: $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,23
Brom: $\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}^-$	1,09
Iode: $\text{I}_2/\text{I}^-$	0,54

S'han descrit diverses vies d'atac del radical hidroxil sobre la matèria orgànica. La principal, és l'abstracció d'hidrogen per part d'aquesta espècie (reacció 1.1) generant espècies orgàniques radicalàries que poden evolucionar a un radical peroxil orgànic ( $\text{ROO}^{\cdot}$ ). Altres vies d'atac proposades són la transferència electrònica de la matèria orgànica al radical hidroxil (reacció 1.2) i l'addició electrofílica d'aquest a enllaços insaturats (reacció 1.3), sent aquesta darrera similar a una substitució electrofílica aromàtica, que pot ser alentida pels substituents electro-acceptors ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ), i accelerada pels electro-donadors ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) (Legrini et al. 1993):

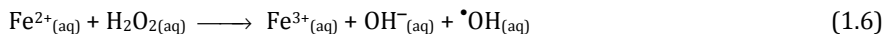


En concentracions locals relativament elevades de radical hidroxil, aquesta espècie pot dimeritzar generant peròxid d'hidrogen (reacció 1.4). Així mateix, també pot reaccionar amb el peròxid d'hidrogen produint el radical hidroperoxil ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ , reacció 1.5), espècie amb un grau de reactivitat menyspreable quan es compara amb el del radical hidroxil i que sembla no contribuir significativament a l'oxidació de la matèria orgànica (Legrini et al. 1993):



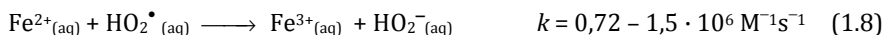
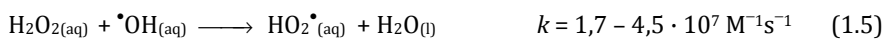
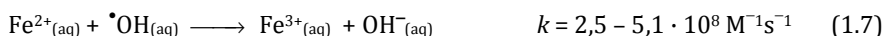
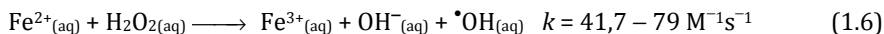
### 1.3.1.2. PROCÉS DE FENTON

La mescla de peròxid d'hidrogen amb quantitats catalítiques de ferro (II) es coneix com a *reactiu de Fenton*. Aquesta dissolució presenta una elevada capacitat oxidativa degut a la generació del radical hidroxil a partir de la següent reacció:

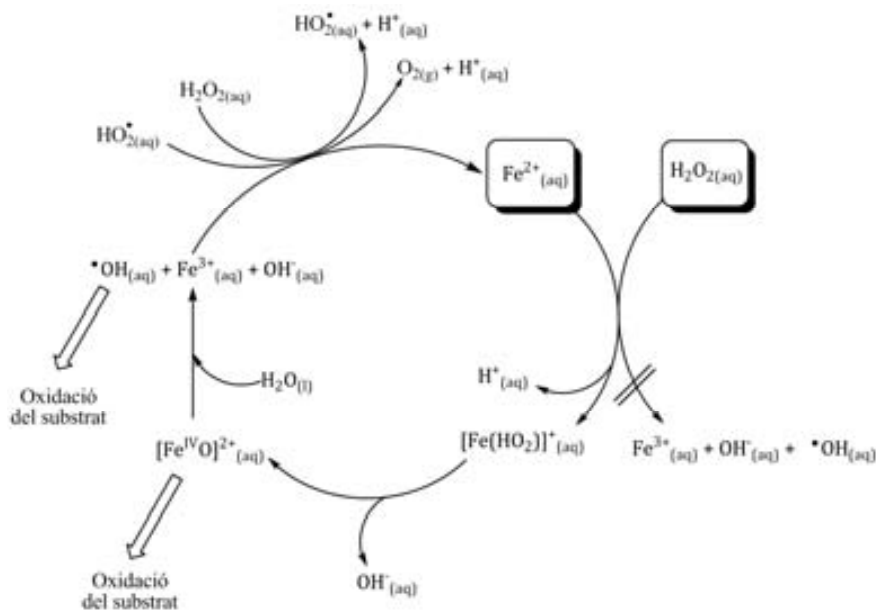


Les propietats oxidatives d'aquesta dissolució foren descobertes per Henry John Horstman Fenton (Fenton 1894). Actualment, el procés basat en el reactiu de Fenton és considerat un dels principals AOPs pel tractament d'aigües o sòls contaminats (Bossmann et al. 1998) ja que és un atractiu sistema oxidatiu que no requereix reactius complexos (el  $\text{H}_2\text{O}_2$  és un oxidant disponible comercialment, relativament estable tèrmicament, de fàcil emmagatzematge, i soluble en aigua; les sals de Fe(II) són emprades en quantitats catalítiques). A més a més, requereix una mínima inversió de capital (sistema operacional senzill). És, per tant, una font de radical hidroxil de relativament baix cost, comparat amb altres processos d'oxidació avançada (Legrini et al. 1993).

El mecanisme de la *reacció de Fenton* encara està sota discussió. El proposat per Harber i Weiss (1934) i ratificat/ampliat posteriorment per Walling (1975), en medi aquós, es mostra a continuació. Els valors de les constants de velocitat i d'equilibri han estat extretes del recull de referències bibliogràfiques dut a terme per Sychev i Isak (1995).

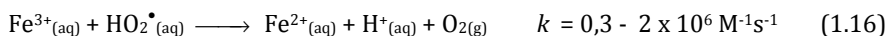
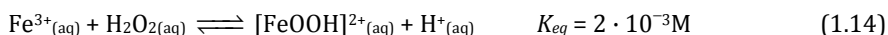


Alguns científics (Sychev i Isak 1995) postulen que quan la reacció de Fenton té lloc a pH neutre o bàsic la reacció 1.6 no té lloc directament sinó a través de dos complexos de transició que apareixen de forma seqüencial:  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)]^+$ , i un complex intermedi de ferro en estat d'oxidació IV (ferril),  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ , essent aquest últim significatiu per a l'oxidació de la matèria orgànica en determinades condicions (Figura 1.3). Aquesta hipòtesi està basada en càlculs quàntics sobre els nivells energètics de les espècies químiques que intervenen en la reacció de Fenton.



**Figura 1.3.** Esquema del mecanisme alternatiu involucrat en la reacció de Fenton (adaptat de Bossmann et al. 1998; Sychev i Isak 1995).

La regeneració del catalitzador,  $\text{Fe}^{2+}$ , té lloc principalment a través de la reacció del  $\text{Fe}^{3+}$  amb  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *reaccions de Fenton-like* (reaccions 1.14 i 1.15). Altres vies de regeneració del catalitzador són les reaccions 1.16 i 1.17, tot i que tenen lloc en menor grau com a conseqüència del baix poder oxidant del peroxil i hidroperoxil front al del peròxid d'hidrogen.



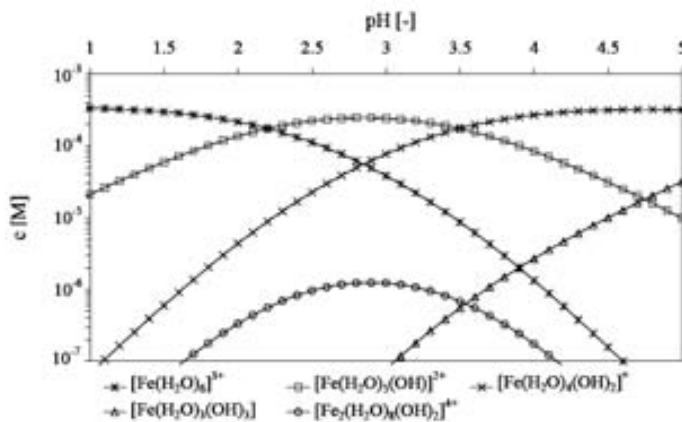
Adicionalment, els radicals orgànics generats a partir de l'oxidació del radical hidroxil (reaccions 1.1–1.3) es poden novament oxidar o reduir amb els ions fèrric (reacció 1.18) i ferrós (reacció 1.19), respectivament, o bé polimeritzar (reacció 1.20):



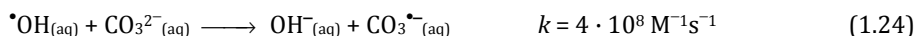
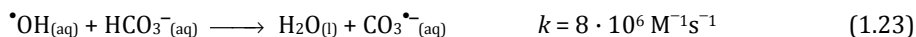
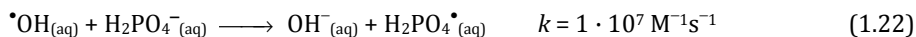
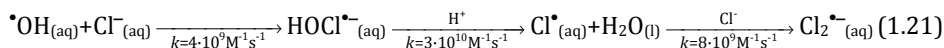
El *procés de Fenton* engloba les anteriors reaccions (1.1–1.20), sent la 1.6 la principal. La regeneració del catalitzador a través de les *reaccions de Fenton-like* és l'etapa determinant de la velocitat d'aquest procés ja que, tenint en compte els valors de les constants de velocitat, presenten velocitats de reacció d'entre quatre i cinc ordres de magnitud inferiors a la *reacció de Fenton*.

Diversos estudis (Pignatelo 1992; Wu et al. 1999) han comprovat que el pH més favorable per al procés de Fenton es troba entre 2,8–3,0. Al voltant d'aquest pH, els ions predominants de ferro, el ferrós i el fèrric, es troben dissolts en forma d'aqua-complexes, destacant com a principals els següents:  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (expressat en aquesta tesi com a  $\text{Fe}^{2+}$ ), el  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  i  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (expressats com a  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivament) i, en menor quantitat,  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$  (expressat om a  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ) (Faust i Hoigné 1990; Gallard et al. 1999). La predominança dels aqua-complexes de ferro(III) en funció del pH es representa a la Figura 1.4 (Gernjak 2006). Quan el pH és superior a 3, esdevé ràpidament la formació de precipitats d'òxids/hidròxids fèrric i ferrós, sent funció de la temperatura i la concentració de dites espècies.

**Figura 1.4.** Evolució en funció del pH dels aqua-complexos de Fe(III), a una concentració de  $20 \text{ mg l}^{-1}$  i  $20^\circ\text{C}$  (Gernjak 2006).

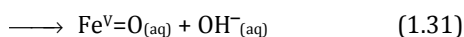
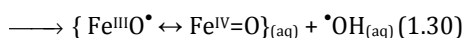
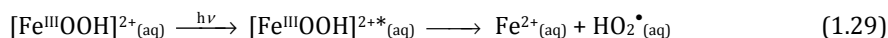
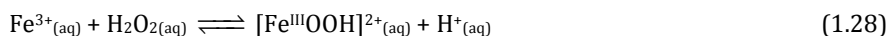
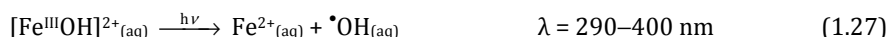
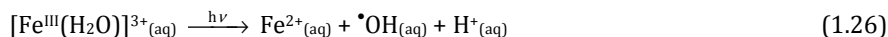
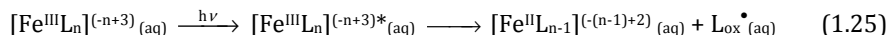


El *procés de Fenton* també es veu afectat per la salinitat de l'aigua a tractar. Alguns anions ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , etc.), o l'elevada quantitat d'aquests en dissolució, poden actuar d'*scavengers* (competidors de la reacció d'oxidació de la matèria orgànica) ja que reaccionen amb el  $\bullet\text{OH}$  i l'eliminen del medi generant espècies amb un poder oxidant menor; també és destacable la complexació d'algun dels anteriors anions amb el  $\text{Fe}^{2+}$  i/o  $\text{Fe}^{3+}$ . La velocitat de reacció del radical hidroxil amb els *scavengers* depèn de l'espècie iònica pròpiament dita i de la seva concentració, del pH de la dissolució i de la presència simultània d'altres *scavengers* en el medi de reacció (Pignatello 1992). Tanmateix, per a les mateixes condicions, alguns autors (Siedlecka et al. 2007; Staehelin i Hoigné 1985) han postulat que l'hidrogen/dihidrogenfosfat i el carbonat/hidrogen-carbonat són els que presenten un efecte *scavenger* més important. Les reaccions 1.21 (Pignatello 1992), 1.22 (Boncz et al. 2005), 1.23 i 1.24 (Zhao et al. 2009) són alguns exemples representatius:



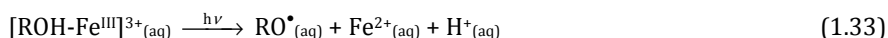
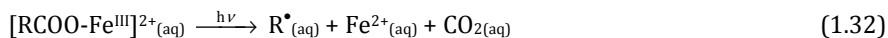
### 1.3.1.3. PROCÉS DE FOTO-FENTON (FF)

La combinació del *reactiu Fenton* amb radiació UV/visible dóna lloc al *procés de foto-Fenton*, responsable de l'increment de la velocitat d'oxidació de la matèria orgànica com a conseqüència de la major velocitat de regeneració del catalitzador,  $\text{Fe}^{2+}$ , a través de les *reaccions de foto-Fenton* (1.26 i 1.27) (Zuo i Hoigné 1992; Andreozzi et al. 1999) i *foto-Fenton-like* (1.28-1.31) (Pignatello et al. 1999) que permeten que es dugui a terme contínuament la *reacció de Fenton* (1.6), i que s'obtingui una major generació de  $\bullet\text{OH}$ . Les anteriors reaccions es fonamenten en la transferència de càrrega del lligand al metall (TCLM), expressada de forma general en la reacció 1.25.



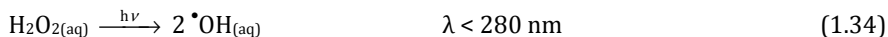
Es postula que la *reacció de foto-Fenton-like* pot generar un compost on el ferro està formalment en estat d'oxidació IV (ferril) o V (perferril), i que pot oxidar directament la matèria orgànica, paral·lelament a l'actuació del  $\bullet\text{OH}$ , seguint una transferència electrònica o d'oxigen amb aquesta (Pignatello et al. 1999).

La fotòlisi per la transferència de càrrega del lligand al metall (TCLM) també té lloc en alguns complexos de l'ió fèrric amb intermedis orgànics que posseeixen grups carboxil i hidroxil (oxalat, citrat, etc.), regenerant, paral·lelament, el  $\text{Fe}^{2+}$  (Hislop i Bolton 1999):



Alguns estudis recents (Ma et al. 2005) publiquen que la transferència electrònica dels lligands orgànics cap al  $\text{Fe}^{3+}$  és més efectiva sota radiació UV/visible entre el rang de longitud d'ona de 290–570 nm. Per tant, aquestes reaccions es poden dur a terme utilitzant l'energia solar com a recurs renovable, reduint, *a priori*, les despeses energètiques, l'impacte ambiental, i millorant l'eficiència del tractament. En aquestes condicions, el procés s'anomena *foto-Fenton solar* (SFF).

A longituds d'ona inferiors a 280 nm, és possible la fotòlisi del  $\text{H}_2\text{O}_2$  generant radical hidroxil (reacció 1.34):



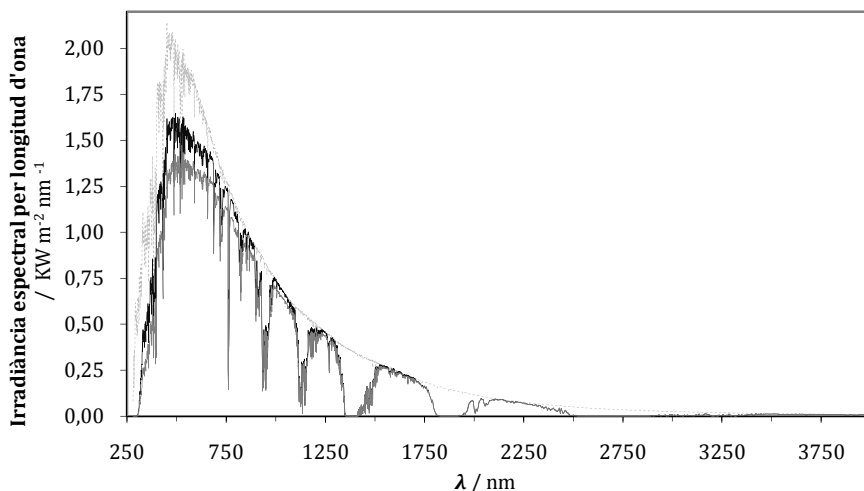
Tanmateix la velocitat d'aquesta reacció depèn del pH del medi, augmentant amb l'alcalinitat, probablement degut al major coeficient d'absorció molar de l'aníon peròxid,  $\text{HO}_2^-$  ( $\epsilon = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) respecte al del peròxid d'hidrogen ( $\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) a 253,7 nm (Legrini et al. 1993). Per tant, si el procés de foto-Fenton es duu a terme a pH àcid i s'utilitza la radiació solar per al procés de foto-Fenton (la radiació de longituds d'ona inferiors a 280 nm que arriba a la superfície terrestre és relativament baixa, veure Figura 1.5) es pot esperar que aquest procés sigui poc significatiu.

#### 1.3.1.4. RADIACIÓ SOLAR

En aquesta tesi doctoral, la font de radiació utilitzada per dur a terme el procés de foto-Fenton i fotoelectro-Fenton és la llum solar, font d'energia renovable.

La radiació electromagnètica emesa pel Sol, com a conseqüència de les reaccions de fusió que es produeixen al seu nucli, arriba a l'atmosfera terrestre on és parcialment dispersada, reflexada, absorbida, etc. per alguns gasos que la componen i per partícules d'aerosol, principalment.

Conseqüentment, a la superfície terrestre arriben principalment les ones electromagnètiques de longituds d'ona compreses entre uns 280–4000nm: la corresponent a l'UVB (280-320 nm), UVA (320-380 nm), visible (380-720 nm) i IR (720-4000 nm). A la Figura 1.5 es presenta l'espectre solar terrestre resultant de les mesures a 48 estats contigus dels Estats Units d'Amèrica en un període d'un any, per a dies assolats, i sota les condicions ambientals especificades al peu de la figura. L'angle d'inclinació seleccionat per fer les mesures (37°) és aproximadament la latitud mitjana dels estats contigus en els que s'ha mesurat la radiació (ASTM 2003).



**Figura 1.5.** Espectre de radiació solar total (amb les següents condicions atmosfèriques: massa d'aire absoluta (AM) = 1,5; columna de vapor d'aigua equivalent a 1,42 cm; columna d'ozó de 0,34 cm) (ASTM 2003): (.....) radiació extraterrestre; (—) radiació solar global; (—) radiació solar directa mesurades amb una inclinació de 37° de l'aparell de mesura.

La radiació solar extraterrestre correspon a la incident al límit de l'atmosfera. La radiació solar global és el flux d'energia que incideix sobre la superfície terrestre i està formada per la radiació directa més la difusa (radiació directa dispersada a través de la interacció amb les partícules en suspensió de l'atmosfera i els núvols). Per tant, la quantitat de radiació directa i difusa varia diàriament en funció de l'estat del temps, com per exemple, de les partícules en suspensió i del grau de nubulositat.

La radiació solar emesa en una zona i dia concrets depèn de varis factors: astronòmic (distància Terra-Sol i inclinació del Sol), geogràfics (latitud, altitud i orografia) i meteorològics (estat del cel). Els dos primeres són previsibles, ja que són aproximadament constants en un període determinat; per contra, els factors meteorològics són canviants, de



manera que les dades d'irradiància afectades per aquest factor (irradiància directa i difusa, per exemple), en general, són tractades des d'un punt de vista estadístic (Cuevas 2009).

Percentualment, tenint en compte la Figura 1.5, la distribució de la irradiància en funció de la zona espectral és mostra a la Taula 1.7. Tot i que aquests percentatges poden variar en funció dels factors anomenats anteriorment, en termes generals les radiacions UVA i UVB són les que es veuen més afectades pel seu pas per l'atmosfera, reduint-se aproximadament a la meitat del seu valor (del 12 al 6,5%). El percentatge d'aquestes components també és significatiu en la radiació difusa.

La component visible i la IR són les majoritàries en la radiació solar, destacant les longituds d'ona del visible en quant a major valor absolut d'irradiància.

**Taula 1.7.** Distribució percentual de la irradiància solar en funció de la zona espectral.

	UVB i UVA (%)	Visible (%)	IR(%)
<b>Irradiància extraterrestre</b>	12,0	44,5	44,0
<b>Irradiància global</b>	6,5	48,0	45,5
<b>Irradiància directa</b>	4,5	47,0	48,5

Tenint en compte que les reaccions de foto-Fenton tenen lloc per absorció de radiació compresa entre la zona de l'UV i del visible, la radiació solar serà una font energèticament eficient i sostenible per dur a terme aquests tipus de processos.

### 1.3.2. PROCESSOS ELECTROQUÍMICS D'OXIDACIÓ AVANÇADA (AEOPs)

El tractament d'aigües residuals per via electroquímica ha estat significativament impulsat durant els darrers deu/quinze anys gràcies al desenvolupament de la tecnologia electroquímica (Martínez-Huitle i Brillas 2009). Podem classificar aquests tipus de tractaments en *processos electroquímics clàssic* i *avançats*.

Els principals processos electroquímics clàssics són els següents: l'*electrodeposició*, procés de recuperació de metalls; *processos de membrana per gradient de concentració*, basats en la diferència de potencial químic entre els dos costats d'una membrana d'intercanvi iònic; *processos de membrana per gradient elèctric*, que és una electrodiàlisi, basada en la diàlisi tradicional, i que permet la desmineralització d'aigües salobres, i l'eliminació i el reciclatge d'àcids i àlcalis; *mètodes de separació de fase*, com l'electroflotació, l'elctrofluoculació i l'electrocoagulació; etc. (Sauleda 1998).

Els *Processos Electroquímics d'Oxidació Avançada (AEOPs)*, en anglès) es basen en l'oxidació directa i/o en la indirecta, a través d'espècies actives electrogenerades, de la matèria

orgànica arribant a la mineralització total (combustió) o parcial (conversió) dels compostos orgànics.

Els AEOPs són processos versàtils, ambientalment compatibles (el reactiu principal, l'electró, és considerat un reactiu net), energèticament eficients (al treballar en condicions properes a la temperatura ambient i pressió atmosfèrica) i segurs, ja que s'afegeixen pocs reactius químics i s'evita, conseqüentment, la perillositat associada a la manipulació i transport d'aquests (Martínez-Huitle i Brillas 2009).

Segons Fryda i els seus col·laboradors (2003), els AEOPs són aplicables a aigües contaminades amb càrregues inferiors a 100 g l<sup>-1</sup> DQO sent el rang òptim, en quan a economia i eficiència, entre els 0,1-25 g l<sup>-1</sup> DQO. Fet que situa aquests processos en avantatge front els AOPs, que només són aplicables quan el rang de DQO es troba entre 0,1-5 g l<sup>-1</sup> (Andreozzi et al. 1999).

Els tipus d'elèctrodes utilitzats en els AEOPs es detallen a continuació.

### 1.3.2.1. ÀNODE

S'utilitzen ànodes d'elevat sobrepotencial d'oxigen que afavoreixen la generació *in situ* del radical hidroxil (o d'altres espècies oxidants) per via electroquímica, i a través de l'oxidació de l'aigua.

En medi aquós, l'oxidació de l'aigua condueix a l'alliberament d'oxigen (reacció 1.37), sent la suma de dues reaccions (1.35 i 1.36):

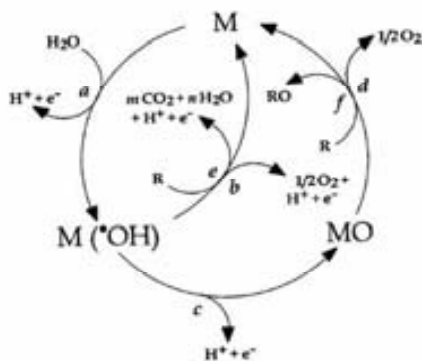


Com a conseqüència de treballar amb ànodes d'elevat sobrepotencial d'oxigen, la reacció 1.36 és més lenta, aconseguint una significativa generació de  $\bullet\text{OH}$ . Cal remarcar que la major part d'aquest radical es troba adsorbit a la superfície de l'ànode i que, per tant, la seva reactivitat depèn fortament de la naturalesa del material de l'elèctrode. Tenint en compte el fet anterior, alguns autors com Comninellis (Marselli et al. 2003) han postulat que es poden definir dos classes extremes d'elèctrodes: els *actius* i els *no actius*.

- Elèctrodes actius (Pt, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>): selectius, de baixa *activitat química* (pobre oxidació de la matèria orgànica via radical hidroxil) i d'elevada *activitat electroquímica* o electrocatalítics (afavoreixen l'evolució de l'aigua a oxigen) com a conseqüència de la

fora interacció del radical hidroxil a la superfície de l'elèctrode,  $M(^{\bullet}OH)$ ; es podria dir que aquesta espècie està quimioadsorbida. Aquest fet fa probable l'oxidació del radical hidroxil a oxigen a la superfície anòdica, formant el superòxid  $MO$  (Figura 1.6, reacció c); en aquest cas, el parell redox  $MO/M$  actua com a mediador en l'oxidació de la matèria orgànica (Figura 1.6, reacció f). Tanmateix l'anterior reacció està en competència amb la descomposició del  $MO$  a  $O_2$  (Figura 1.6, reacció d).

- Elèctrodes no actius ( $SnO_2$ ,  $PbO_2$ , BDD): hi ha una interacció feble entre el radical hidroxil i la superfície de l'elèctrode, trobant-se físicadsorbit. Conseqüentment, l'activitat química d'aquest radical és més elevada (Figura 1.6, reacció e) ja que es minimitza la seva oxidació a  $O_2$  (Figura 1.6, reacció b). Presenten una baixa *activitat electroquímica*.



**Figura 1.6.** Esquema de l'oxidació indirecta de compostos orgànics en un ànode d'elevat sobrepotencial d'oxigen (Marselli et al. 2003): a) oxidació de l'aigua a radical hidroxil; b) oxidació electroquímica del  $^{\bullet}OH$  a  $O_2$ ; c) formació del metall superòxid ( $MO$ ); d) formació d' $O_2$  a través de la descomposició del  $MO$ ; e) oxidació de la matèria orgànica ( $R$ ) via radical hidroxil; f) oxidació de la matèria orgànica via metall superòxid.

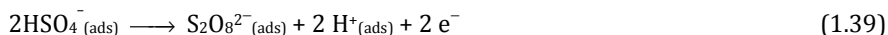
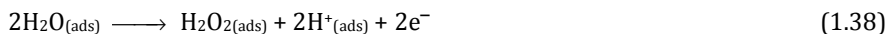
Per als processos electroquímics, s'empren ànodes de diferents materials, com per exemple de platí sense dopar o dopat amb  $PbO_2$ ,  $SnO_2$  o  $IrO_2$ ; de  $Ti/PbO_2$ ; de  $Pb/PbO_2$ ; de  $Ti/SnO_2$ ; etc. No obstant, el principal problema associat a aquests materials és la poca estabilitat de l'ànode i/o la baixa eficiència de corrent (Montilla et al. 2002).

Des de finals dels anys 80 del segle XX, s'estan utilitzant exitosament els elèctrodes de *diamant dopat amb bor* (BDD, sigles en anglès). Pleskov i els seus col·laboradors (1987) realitzaren els primers estudis sobre el comportament electroquímico del diamant. Actualment, les aplicacions per aquest tipus d'ànode són diverses: electrosíntesi, aparells acumuladors d'energia, electroanàlisi, tractament d'aigües residuals (Zhi et al. 2003; Sirés 2005; Flox et al. 2006).

El fet de dopar el diamant amb bor confereix millores significatives als AEOPs, ja que aquest tipus de material presenta propietats útils (Marselli et al. 2003; Kraft et al. 2003):

- Estabilitat química.
- Elevada resistència a la corrosió.
- Elevada estabilitat tèrmica.
- Duresa.
- Conductivitat elèctrica acceptable.
- Poca adsorptivitat.
- Àmplia finestra electroquímica (de 3 V aproximadament a densitats de corrent inferiors a 1 mA cm<sup>-2</sup>): l'evolució de l'hidrogen comença a -1,3 V respecte NHE i l'evolució d'oxigen als 2,3V respecte NHE.
- Elevat sobrepotencial d'evolució d'oxigen: el potencial d'evolució d'oxigen pel BDD és d'aproximadament 1 V superior al potencial redox estàndard de la reacció d'evolució a oxigen (1,23 V respecte NHE).
- Febles corrents residuals.

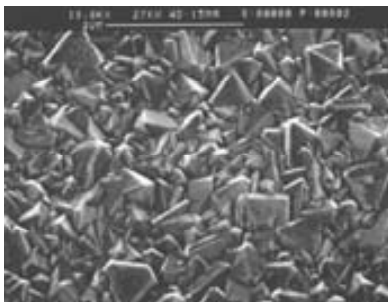
Es considera un elèctrode no actiu pel què fa a la dèbil adsorció del radical hidroxil a la seva superfície, donant lloc a una elevada *reactivitat química* vers els compostos orgànics; paral·lelament, s'ha comprovat que la *combustió electroquímica directa* de matèria orgànica a la superfície anòdica té un important paper en alguns casos, gràcies a l'estructura tridimensional i rugosa (Figura 1.7) i l'elevat sobrepotencial que presenta aquest elèctrode. També és destacable l'oxidació de la matèria orgànica, accelerada a elevades temperatures, mitjançant oxidants dèbils electrogenerats a l'ànode de BDD com el peròxid d'hidrogen (reacció 1.38), o bé el peroxodisulfat (reacció 1.39) quan es treballa en un medi en presència d'ions sulfat (Flox et al. 2006):



Dependent del nivell de dopatge amb bor, el diamant mostra un comportament semi-metàl·lic (elevat dopatge) o semiconductor (baix dopatge) (Sirés 2006).

Actualment, la tècnica més utilitzada per sintetitzar els films de diamant sintètic dopat amb bor és la de HF CVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition). A grans trets, en aquesta tècnica el gas reactiu (format principalment per hidrogen i, en menor percentatge, per metà) i el gas dopant (trimetilbor o bé diborà) són introduïts en una cambra on s'hi troba un filament de tungstè o tàntal a una temperatura d'entre 2200-2600°C. La pressió aplicada a la fase gasosa es situa entre 10–50 mbar. En contacte amb el filament, l'hidrogen s'atomitza i condueix a una sèrie de reaccions radicalàries que donen lloc a que el carboni del metà es dopi i es dipositi en forma de diamant (dopat amb bor) a la superfície d'un substrat que es manté entre 700-925°C (Michaud 2002).

Les condicions detallades en les que té lloc la síntesis dels films de BDD Diachem<sup>®</sup> (pretractament del substrat, deposició del diamant, caracterització del material) es pot consultar a Fryda et al. (2003). Com a substrats s'utilitzen el silici, el molibdè i el tungstè; els valors típics de dopatge varien entre 500-8000 mg l<sup>-1</sup> bor; s'obtenen pel·lícules de BDD d'entre 1–5 µm d'estructura policristal·lina tridimensional i en les que la superfície presenta grups C-H que li confereixen propietats hidròfobes i que influeixen en la velocitat de transferència electrònica.

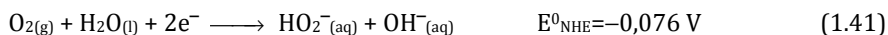


**Figura 1.7.** Estructura microscòpica tridimensional d'una capa de BDD dipositada sobre p-Si obtinguda per HF CVD (Michaud et al. 2000).

### 1.3.2.2. CÀTODE

El càtode emprat en els AEOPs pot ser de naturaleses diferents en funció de la utilitat que se li vulgui donar. Alguns exemples destacables són el càtode d'acer, de grafit, de carboni vitri reticulat, de fons de mercuri, de teixits tridimensionals de carbó, etc. (Sirés et al. 2006).

Concretament, per a l'electrogeneració de peròxid d'hidrogen s'utilitzen càtodes de carboni degut a la baixa toxicitat i el baix cost que presenten quan es comparen amb altres elèctrodes (Hg o Au, respectivament). Un dels emprats és el *càtode de difusió d'oxigen*. El seu ús es remunta al 1930, quan el Japó i els Estats Units d'Amèrica començaren a usar diferents tipus de teles de carbó amb porositats diverses per electrogenerar el peròxid d'hidrogen a partir d'oxigen o aire sintètic. L'utilitzat en aquesta tesi es basa en una tela de carbó-tefló (*Cblack*-PTFE) en la que té lloc la següent reacció redox, a pH àcid (1.40), o bàsic (1.41):

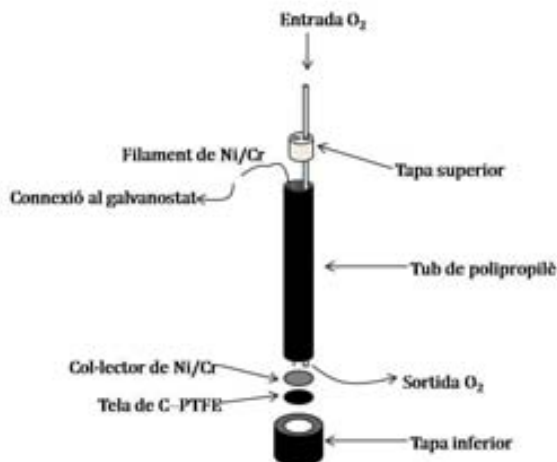


El mecanisme proposat per a la generació de peròxid d'hidrogen es mostra a continuació (Calpe 2003):



El carbó també s'ha usat àmpliament com a material catòdic per a l'electrogeneració de peròxid d'hidrogen com a conseqüència de tenir un elevat sobrepotencial per a l'evolució d'hidrogen i una baixa activitat catalítica per a la descomposició del peròxid d'hidrogen (Panizza i Cerisola 2001).

A la Figura 1.8 es mostren els diferents components d'un càtode de difusió d'oxigen.



**Figura 1.8.** Esquema d'un càtode de difusió d'oxigen.

A la Taula 1.8 es resumeixen els principals tipus d'AEOPs. Els utilitzats en aquesta tesi pel tractament d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat seran descrits més a bastament.

**Taula 1.8.** Classificació dels principals tipus d'AEOPs.

Tipus d'AEOP	Fonaments
Oxidació anòdica	H <sub>2</sub> O (ànode)/H <sub>2</sub> O (càtode) H <sub>2</sub> O (ànode)/O <sub>2</sub> (càtode)
Electro-Fenton	H <sub>2</sub> O (ànode)/O <sub>2</sub> (càtode)/Fe <sup>2+</sup>
Fotoelectro-Fenton	H <sub>2</sub> O (ànode)/O <sub>2</sub> (càtode)/Fe <sup>2+</sup> /UV-vis
Peroxi-coagulació	Fe (ànode)/O <sub>2</sub> (càtode)
Foto peroxi-coagulació	Fe (ànode)/O <sub>2</sub> (càtode)/UV-vis

### 1.3.2.3. PROCÉS D'ELECTRO-FENTON (EF)

El *procés d'electro-Fenton* (EF) es caracteritza per la generació *in situ* de peròxid d'hidrogen, em medi àcid, a partir de l'oxigen subministrat en forma d'oxigen molecular gasós pur o d'aire sintètic a un càtode de difusió d'oxigen. A l'aigua contaminada que es vol tractar s'hi addiciona una quantitat catalítica d'una sal de ferro(II), de manera que el peròxid d'hidrogen generat reacciona amb el Fe(II) donant lloc a la *reacció de Fenton* (reacció 1.6) i generant el radical hidroxil.

Si s'utilitza un ànode de BDD, la generació de radical hidroxil es veu incrementada, seguint la reacció 1.35.



Tanmateix, en l'ànode de BDD també poden tenir lloc reaccions parasitàries, com per exemple la reacció 1.48 que comporta l'oxidació del peròxid d'hidrogen electrogenerat:



La regeneració del catalitzador, Fe(II), té lloc majoritàriament a través de les *reaccions de Fenton-like* (1.14–1.15) i a través de la reducció del Fe(III) al càtode. Paral·lelament, el Fe(III) es regenera a l'ànode a partir de l'oxidació del Fe(II).

Les avantatges aportades pel procés d'electro-Fenton respecte al d'oxidació anòdica, així com les millores en eficiència introduïdes per l'ús de l'ànode de BDD respecte a altres tipus d'ànodes, com el de platí o el de ferro, ha estat evidenciat experimentalment a través de diversos estudis (Boye et al. 2006; Sirés et al. 2006; Guinea et al. 2008).

### 1.3.2.4. PROCÉS DE FOTOELECTRO-FENTON (FEF)

El *procés de fotoelectro-Fenton* (FEF) es caracteritza per la combinació dels avantatges que presenta l'EF (generació *in situ* de peròxid d'hidrogen i generació de radical hidroxil a través de la *reacció de Fenton* i de l'ànode de BDD) i dels del foto-Fenton (major velocitat de regeneració del Fe(II) i fotòlisi directa de la matèria orgànica o dels complexos que formen alguns compostos amb el Fe (III), seguint les reaccions 1.25–1.31).

Quan s'utilitza l'energia solar com a font de radiació, el procés s'anomena *fotoelectro-Fenton solar* (SFEF).

El procés de fotoelectro-Fenton utilitzant una làmpada o radiació solar com a font lluminosa ha estat a bastament estudiat pel grup del Catedràtic Brillas (Guinea et al. 2010; Skoumal et al. 2009), destacant, concretament, estudis recents sobre el procés de SFEF duts a terme a escala pilot (Flox et al. 2007).

## 1.4. FOTOCATÀLISI HETEROGÈNIA

### 1.4.1. SEMICONDUCTORS

En general, els fotocatalitzadors utilitzats a la fotocatàlisi heterogènia són semiconductors en estat sòlid formats per una xarxa tridimensional d'àtoms units covalentment. L'estructura de bandes proposada per aquests sòlids és la següent: els nivells energètics dels àtoms constituents de la xarxa cristal·lina són agrupats en bandes energètiques, cadascuna de les quals té definit un límit superior i inferior anomenats límits de la banda. Entre la banda electrònica ocupada més energètica (banda de valència, BV) que presenta una energia  $E_v$ , i la banda desocupada menys energètica (banda de conducció, BC),  $E_c$ , s'hi troba una zona desproveïda de nivells energètics, anomenada *bandgap* (Flinkea 1983). Com major és el valor energètic del bandgap ( $E_{bg}$ ), major és el caràcter aïllant del sòlid. Per a que un compost sigui semiconductor ha de presentar uns valors d' $E_{bg}$  inferiors a 5 eV (Cornell i Schwertmann 1996).

La conductivitat elèctrica en un semiconductor, fonament de la fotocatàlisi heterogènia, està relacionada directament amb l'existència de portadors de càrrega. La promoció d'alguns electrons de la banda de valència a la banda de conducció (així com l'addició d'electrons externs a la banda de conducció o l'eliminació d'alguns d'ells de la banda de valència), genera portadors de càrrega: electrons a la banda de conducció ( $e_{BC}^-$ ) amb capacitat reductora i/o forats a la banda de valència ( $h_{BV}^+$ ) amb capacitat oxidant. Aquests poden ser generats a través de l'excitació tèrmica (només quan  $E_{bg} < 0,5$  eV), de la fotoexcitació (absorció d'un fotó amb longitud d'ona superior a l' $E_{bg}$  corresponent) o amb dopatge (una de les teories sobre el dopatge es basa en la introducció de nous nivells energètics al bandgap; diferenciant el dopatge tipus *n*, en el que es creen nivells energètics ocupats propers a la banda de conducció, i el dopatge tipus *p*, nivells energètics buits propers a la banda de valència).

Els defectes en el material sòlid, com per exemple les vacants, també introdueixen estats localitzats ionitzables. Alguns òxids semiconductors, com el diòxid de titani i alguns òxids de ferro, són termodinàmicament estables en deficiència aniònica (compostos no estequiomètrics) ja que aquesta deficiència de càrrega és compensada formalment pel catió que actua com a donant d'electrons (es podria assimilar a un semiconductor tipus *n*) (Candal et al. 2001a).

Els semiconductors utilitzats en la fotocatàlisi heterogènia haurien de complir les cinc característiques següents (Mills i Le Hunte 1997):



- Fotoactius.
- Amb capacitat d'aprofitament de la radiació visible i/o UV (preferentment, UVA).
- Químicament i biològicament inerts.
- Fotoestables (exempt de la fotocorrosió anòdica o catòdica).
- Econòmic i fàcilment disponible.

A continuació, es descriuran les propietats de dos tipus de semiconductors utilitzats com a fotocatalitzadors en aquesta tesi: el diòxid de titani ( $\text{TiO}_2$ ) i els òxids/hidròxids de ferro, concretament, l'akaganéita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ).

#### **1.4.1.1. DIÒXID DE TITANI**

El diòxid de titani és el fotocatalitzador més utilitzat actualment. És químicament estable, relativament econòmic i resistent a la fotocorrosió catòdica i anòdica si es treballa en medi aquós (Candal et al. 2001a).

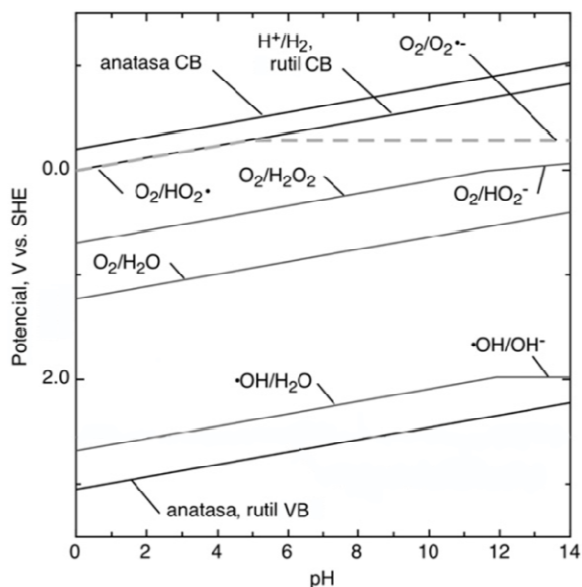
Presenta tres estructures cristal·lines diferenciades: el *rutil* (tetragonal), l'*anatasa* (tetragonal) i la *brookita* (ortoròmbica).

El rutil és la fase més estable a totes les temperatures; mentre que l'anatasa i la brookita són metastables. Tanmateix l'estabilitat de cada fase pot variar en funció de la mida de la partícula, sent el rutil la més estable per a partícules superiors als 35 nm, i l'anatasa per a nanopartícules inferiors als 11 nm; la controvèrsia rau entre els 11-35 nm, en que alguns estudis especulen que la fase més estable podria ser la brookita, mentre altres han trobat que és l'anatasa (Fujishima et al. 2008).

S'especula que la fase cristal·lina que presenta una activitat fotocatalítica major és l'anatasa, degut a la seva major capacitat de fotoabsorció, la relativament baixa velocitat de recombinació forat-electró, la posició absoluta que ocupen les seves bandes de valència i de conducció, i l'energia del bandgap (Blanco et al. 2001). En referència a aquest últim aspecte, el rutil presenta una  $E_{bg} = 3,0$  eV, mentre la de l'anatasa és de 3,2 eV. La banda de valència coincideix aproximadament en ambdós casos (3 V vs. NHE, a pH = 0). La banda de conducció del rutil es troba a aproximadament un potencial de 0 V vs. NHE, mentre que la de l'anatasa es troba a -0,2 V vs. NHE (a pH = 0), la qual cosa confereix una capacitat reductora lleugerament més ampla a l'anatasa. No obstant, cal tenir en compte que tot i que el valor d' $E_{bg}$  es manté constant en tot el rang de pH, la posició de la banda de valència i de conducció és funció del pH (Figura 1.9). L'energia de les bandes determinarà el tipus de reaccions en que poden estar involucrats els portadors de càrrega.

Teòricament, la longitud d'ona corresponent al valor d' $E_{bg, \text{rutil}}$  i  $E_{bg, \text{anatasa}}$  és de 413 i 388 nm, respectivament. Conseqüentment, longituds d'ona inferiors als valors anteriors provoquen promocions electròniques en aquestes estructures cristal·lines. Aquest fet implica que ambdues fases absorbeixen radiació de la regió de l'UV proper, amb absorcions residuals al visible per part del rutil. Tanmateix els anteriors valors d' $E_{bg}$ , i per tant les seves propietats òptiques, poden estar sotmesos a variacions experimentals com per exemple, a la mida de la partícula del  $\text{TiO}_2$  i al tipus de mètode sintètic (Luca 2009).

Un dels fotocatalitzadors més eficients és el  $\text{TiO}_2$  *P25-Degussa*. És manufacturat mitjançant un procés anomenat *Aerosil®* o *hidròlisi en flama*. Es prepara  $\text{TiCl}_4$  a partir de la cloració de l'òxid de titani natural impur. La hidròlisi posterior d'aquest a elevades temperatures (superiors als  $1000^\circ\text{C}$ ) dóna lloc al producte en qüestió. Poseeix una puresa del 99,5% i un *punt de càrrega zero, PCZ* (pH al qual la càrrega total de la superfície del semiconductor és nul·la) al voltant d'un pH de 6,5. Les dimensions de partícula no són uniformes (la mitjana és de 21 nm) i presenta una àrea superficial específica relativament baixa ( $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (Mills i Le Hunte 1997). Freqüentment, s'ha descrit que el  $\text{TiO}_2$  *P25-Degussa* està compost per anatasa:rutil amb una relació situada entre (70:30 – 80:20)%; tanmateix, estudis recents permeten una determinació més precisa del contingut cristal·lí i amorf, sent la relació anatasa:rutil:fase amorfa de 78:14:8 (Ohtani 2008).



**Figura 1.9.** Bandes energètiques per al rutil i l'anatasa en funció del pH. La línia de la BC del rutil es superposa en tot el rang del pH amb el potencial d'evolució d'hidrogen,  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (Fujishima et al. 2008).

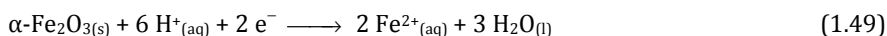
### 1.4.1.2. ÒXIDS/HIDRÒXIDS DE FERRO

Els òxids/hidròxids de ferro presentats a la Taula 1.9 són semiconductors, excepte la magnetita que presenta propietats metàl·liques. En aquets casos, la promoció electrònica de la banda de valència a la de conducció és aconseguida a través de l'absorció de radiació visible, la qual cosa confereix una avantatge d'aquests respecte al TiO<sub>2</sub> sense dopar ja que es pot dur a terme la fotocatalisi heterogènia amb radiació solar, on el percentatge d'irradiància global corresponent al visible és del 48% front al 6,5% de l'UVB i UVA (Taula 1.7). A la Taula 1.9 es pot consultar la longitud d'ona associada al bandgap per cada semiconductor, calculada a partir de l'equació 1.1, i el punt de càrrega zero per alguns òxids/hidròxids de ferro. Es dona un rang de PCZ ja que s'engloben diversos valors referenciats extrets de Cornell i Schwertmann (1996).

$$\lambda = \frac{hc}{E_{bg}} \quad (\text{equació 1.1}) \quad \text{On: } h \text{ (constant de Plank)} = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$$

$$c \text{ (velocitat de la llum)} = 2,998 \cdot 10^{18} \text{ m s}^{-1}$$

A diferència del TiO<sub>2</sub>, la majoria d'òxids/hidròxids de ferro es caracteritzen per presentar velocitats de recombinació forat/electró elevades, la qual cosa disminueix la fotoactivitat del sòlid. Un altre inconvenient és el fet que poden dissoldre's en medi àcid com a conseqüència de la reducció del ferro en presència d'espècies reductores com el tiosulfat, l'àcid oxàlic, l'hydroquinona, etc., seguint la reacció de reducció 1.49 pel cas de l'hematita; o bé fotoreduir-se a través de l'actuació d'un complex adsorbit en superfície que prèviament ha absorbit radiació (Cornell i Schwertmann 1996).



**Taula 1.9.** Propietats electròniques dels òxids de ferro (Cornell i Schwertmann 1996).

Òxid	Tipus de semiconductor	Bandgap (eV)	$\lambda$ corresponent al bandgap(nm)	Punt de càrrega zero (PCZ)
Goetita, $\alpha$ -FeOOH		2,10	590	7,5–9,4
Lepidocrocita, $\gamma$ -FeOOH		2,06	602	6,7–7,5
Akaganéita, $\beta$ -FeOOH		2,12	585	7,2
Feroxihita, $\delta$ -FeOOH		1,94	639	–
Hematita, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>n</i>	2,20	564	7,5–9,5
Maghemita, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>n</i>	2,03	611	–
Magnetita, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		0,1	–	6,4–7,1
Wüstita, Fe <sub>1-x</sub> O	<i>p</i>	2,3	539	–

Concretament, el semiconductor de ferro sintetitzat en aquesta tesi podria correspondre a l'akaganéita, de manera que es descriuran les seves característiques més rellevants.

L'akaganéita presenta un tipus d'estructura cristal·lina tetragonal que conté cavitats en forma de túnels. Generalment, aquests estan ocupats pel clorur, que els estabilitza, provinent de la sal de Fe(III) utilitzada per a llur preparació.

L'akaganéita es prepara per hidròlisi àcida d'una sal de Fe(III). La precipitació de l'òxid/hidròxid de ferro depèn del tipus de sal de Fe(III), de la seva concentració, del pH del medi, de la presència d'agents complexants, de la temperatura i del temps de reacció (Musić et al. 2003). En l'anterior article es duen a terme 17 hidròlisis de FeCl<sub>3</sub> a 90°C, estudiant l'efecte de la concentració de la sal (0,1–0,01 M), el pH (1–2,3) i el temps de reacció (1–7 dies). Es treballa en condicions d'hidròlisi forçada, especialment per la temperatura i el temps d'hidròlisi, però sense addició d'agents precipitants. Treballar en condicions més suaus implica, en general, l'addició d'agents precipitants (Parida 1988).

### **1.4.2. FOTOCATÀLISI HETEROGÈNIA**

En termes generals, la fotocatàlisi heterogènia es podria considerar com un procés fotoquímic que té lloc, en primera instància, a la superfície catalítica d'un sòlid, el fotocatalitzador (espècie semiconductora).

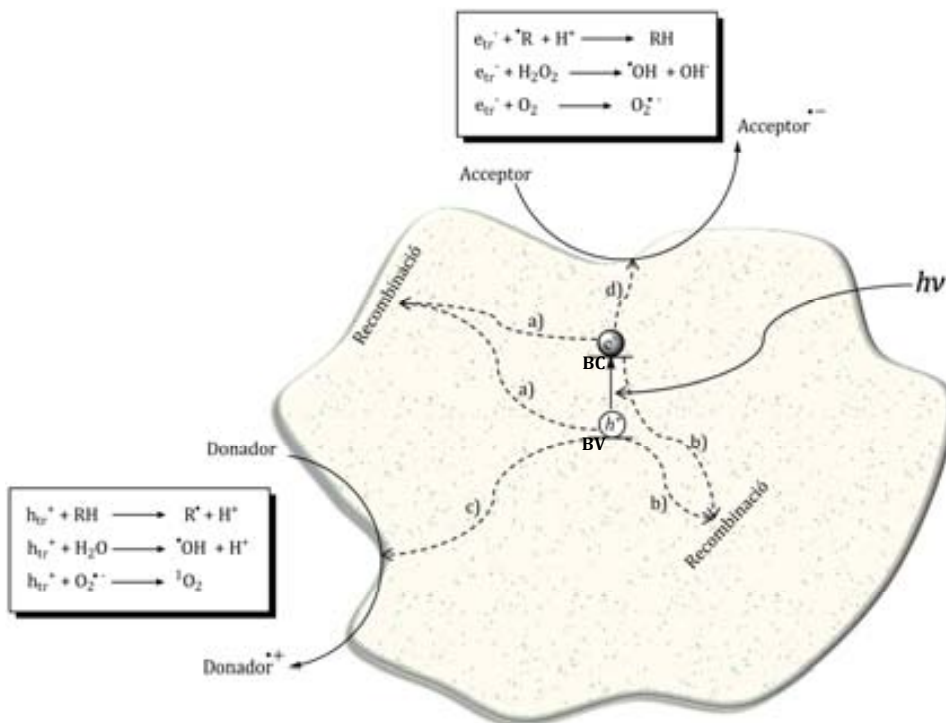
Es caracteritza per involucrar, com a mínim, dues reaccions: l'oxidació per part dels forats fotogenerats, i la reducció duta a terme pels electrons fotoexcitats.

El primer treball que s'ha trobat relacionat amb la fotocatàlisi data del 1921 (Renz 1921). En aquest, el titani (IV) del TiO<sub>2</sub> era parcialment reduït a titani (III) o (II) durant la seva il·luminació amb radiació solar, i en presència d'un compost orgànic, el glicerol, passant del color blanc típic del diòxid de titani a un color fosc (gris, blau o negre).

Els primers en proposar que el diòxid de titani il·luminat podia ésser usat per a la purificació de l'aigua a través de la descomposició fotocatalítica dels contaminants foren Frank i Bard (1977a, 1977b).

Des d'aleshores ençà, el nombre de publicacions en aquest camp ha tingut un creixement significatiu, situant-se per sobre de les 1300 l'any 2008 (Malato et al. 2009); les aplicacions d'aquests tipus de processos també s'han vist incrementades (neteja i esterilització de superfícies amb llum UV, tractament d'aigües contaminades amb substàncies persistents, purificació de l'aire, cobertura anticorrosiva, etc. (Fujishima et al. 2008)).

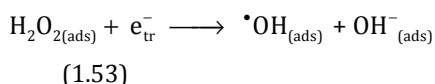
Actualment, s'accepta que els processos i reaccions que tenen lloc en la fotocàlisi heterogènia, en medi aquós i condicions aeròbiques, després de l'absorció d'un fotó d'energia superior a l'energia del bandgap d'un semiconductor, són els esquematitzats a la Figura 1.10. Tanmateix cal destacar que les primeres etapes del mecanisme de generació del radical hidroxil en els fotocatalitzadors encara estan en controvèrsia (Salvador 2007).



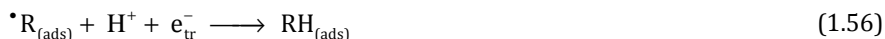
**Figura 1.10.** Processos que tenen lloc en una partícula de semiconductor després de l'absorció de radiació, en presència d'aigua contaminada amb matèria orgànica (adaptat de Fujishima et al. 2008; Malato et al. 2009).

En el cas concret del  $\text{TiO}_2$ , després de l'absorció d'un fotó, la formació del parell forat–electró té lloc en fs ( $10^{-15}$  s). Aquests es separen i alguns d'ells migren a la superfície on queden atrapats en els àtoms superficials (temps inferiors a 200 fs) i d'altres migren a l'interior del fotocatalitzador. En ambdós casos, la recombinació (pas a i b Figura 1.10) és un fet habitual que es dona en l'ordre de  $\mu\text{s}$  i amb l'alliberament de calor. Altrament, el forat ( $h_{tr}^+$ ) i l'electró ( $e_{tr}^-$ ) superficials poden reaccionar amb una molècula donadora (pas c, Figura 1.10) i acceptora (pas d, Figura 1.10), respectivament. Les reaccions d'oxidació per part dels forats presenten un rang de temps entre els  $10^{-10}$ – $10^{-6}$  s, mentre que la de reducció dels electrons és de l'ordre de  $\mu\text{s}$  (Fujishima et al. 2008).

Actualment, les reaccions acceptades científicament per explicar la generació d'espècies radicalàries amb capacitat oxidativa ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $^1\text{O}_2$ , entre altres) són les 1.50–1.54. Tanmateix cal tenir present el mecanisme alternatiu proposat per Salvador basat en la generació de radical hidroxil a través de l'oxidació de l'oxigen superficial de la xarxa de  $\text{TiO}_2$  i no a través de l'oxidació de l'aigua adsorbida al  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  (per qüestions termodinàmiques) (Salvador 2007).



Si en dissolució aquosa s'hi troben dissoltes substàncies orgàniques, aquestes poden patir una oxidació *indirecta* (a través de les espècies amb capacitat oxidativa generades en les reaccions 1.50–1.54) o bé adsorbir-se a la superfície del semiconductor i ésser oxidades o reduïdes *directament* pels forats o electrons superficials, respectivament (reaccions 1.55 i 1.56).



Per a cada tipus de semiconductor tindran lloc unes reaccions concretes, ja que aquestes depenen de l'energia absoluta de les bandes de valència i de conducció del fotocatalitzador respecte als potencials d'oxidació o de reducció d'una determinada semireacció redox.

Un dels paràmetres que més afecta a les propietats del semiconductors és el pH, ja que en funció d'aquest varia la seva especiació superficial i la capacitat d'agregació de les seves partícules: per al  $\text{TiO}_2$ , quan el pH es llunyà al seu punt de càrrega zero (PCZ), la mida de la partícula és inferior a l'obtingut quan el pH està al voltant d'aquest ja que en aquest darrer cas, al tenir una càrrega superficial nul·la, les partícules de  $\text{TiO}_2$  perden la seva estabilitat, i tendeixen a formar agregats i a sedimentar després d'un temps determinat (Fernández-Ibáñez 2004). Per contra, l'augment de temperatura no produeix cap efecte addicional en l'activació del fotocatalitzador.

En referència a l'ús de la fotocatalisi heterogènia per al tractament de determinats tipus d'aigües residuals, els fotocatalitzadors poden ser utilitzats en forma de dispersió col·loïdal o bé suportats en un material inert. En el primer cas, al tenir una dispersió de partícules, es treballa amb una àrea superficial major per massa de semiconductor; no obstant, cal un post tractament per tal de recuperar el catalitzador (filtració, centrifugació, etc.), fet que podria incrementar el cost econòmic del procés global i reduir l'eficiència posterior del fotocatalitzador depenent de les condicions en que es recuperi. Contràriament, quan el semiconductor està suportat, s'elimina l'etapa de post tractament però el procés es realitza amb una àrea superficial útil menor per la mateixa massa de fotocatalitzador i amb un cost addicional degut al material de suport. *A priori*, s'hauria d'utilitzar un suport inert química, biològica i fotoquímicament, i que presentés una bona adherència amb el fotocatalitzador (s'han utilitzat suports de SiO<sub>2</sub>, d'acer inoxidable, d'alumini, zeolites, etc.) (Candal et al. 2001b); tanmateix els resultats no sempre han estat satisfactoris. Actualment, s'està avaluant l'activitat fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> suportat en materials reutilitzables, com per exemple les ampolles de PET, per a determinats tractaments d'aigua (Fostier et al. 2008). Si s'obtinguessin resultats satisfactoris, podria ésser un dels remeis al sanejament de l'aigua en alguns territoris que no disposen d'infraestructures per al seu tractament.

### **1.4.3. FUNCIONALITZACIÓ DE LA SUPERFÍCIE POLIMÈRICA**

Treballar amb un fotocatalitzador suportat implica la prèvia adsorció físico-química al material de suport per tal d'assegurar una bona adherència entre ells. Aquest pretractament s'anomena *funcionalització* i consisteix en la introducció o l'augment de grups funcionals polars en la superfície del suport (grups hidroxil, cetona, carboxílics, etc.). Com a conseqüència, s'incrementen els ponts d'hidrogen i les forces de Van der Waals (fisioadsorció), i, en alguns casos, té lloc l'enllaç químic (químioadsorció) entre el fotocatalitzador i el suport; també es modifica morfològicament la seva superfície i s'eliminen les possibles impureses superficials (Terlingen 2004).

La funcionalització és possible a través d'un ampli espectre de mètodes, sent els principals els següents: els *mètodes convencionals* (mecànics i químics), que presenten limitacions d'impacte ambiental degut a que utilitzen dissolucions fortament àcides o oxidants (àcid cròmic, sulfúric, permanganat, etc.); *plasma o làser*, tècniques poc econòmiques; i *processos d'oxidació avançada*, que presenten baixos costos econòmics i ambientals (Kim et al. 2006). Tanmateix, realitzar la funcionalització des d'un punt de vista de la química verda i obtenir una bona adherència entre ambdós materials, no sempre resulta satisfactori.

Concretament, l'últim tipus de funcionalització és la proposada en aquesta tesi: fotocàlisi heterogènia utilitzant  $\text{TiO}_2$  i radiació solar per funcionalitzar un suport polimèric. El procés és iniciat per la fotoexcitació del diòxid de titani; les espècies radicalàries produïdes posteriorment atacaran el material polimèric, donant lloc a la generació/augment d'espècies oxigenades en la seva superfície amb capacitat d'induir-li propietats hidrofíliques. Utilitzant el  $\text{TiO}_2$  s'aconsegueix, *a priori*, un doble objectiu: iniciar la funcionalització i dipositar aquest fotocatalitzador a la superfície polimèrica.

### **1.4.4. COMBINACIÓ DEL PROCÉS DE FOTOCATÀLISI HETEROGÈNIA I DE FOTOFENTON HETEROGENI**

*A priori*, els efectes sinèrgics de combinar la fotocàlisi heterogènia amb el foto-Fenton heterogeni és una opció potencial per augmentar l'eficiència del tractament d'aigües contaminades amb substàncies persistents. Una via per estudiar aquests processos simultanis és dipositar sobre un mateix suport partícules de diòxid de titani i òxid/hidròxid de ferro.

Cal destacar que el procés de foto-Fenton heterogeni comporta les següents millores respecte al procés homogeni: *eliminació del post tractament de recuperació del catalitzador*, com a conseqüència de que, en el procés heterogeni, el ferro es troba suportat; i *ser factible treballar a un pH proper a la neutralitat*, ja que el procés homogeni ha de tenir lloc a pH àcid per assegurar que el ferro es troba majoritàriament dissolt.

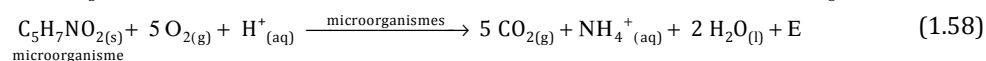
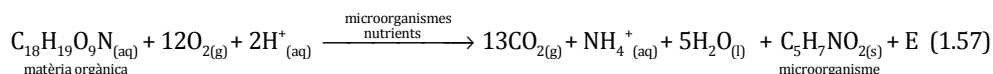
La deposició d'ambdós fotocatalitzadors (òxid/hidròxid de ferro i diòxid de titani) en un mateix suport, i l'avaluació de les sinèrgies aportades, *a priori*, pel fet de dur a terme simultàniament el procés de foto-Fenton heterogeni i el de fotocàlisi heterogènia, han estat estudiades en aquesta tesi, seguint els passos iniciats pel grup de recerca del Dr. Pulgarín (Mazille et al. 2009).



## 1.5. TRACTAMENT BIOLÒGIC DE FANGS ACTIVATS

El tractament biològic de fangs activats fou desenvolupat al voltant de 1913 per Clark i Gage a la *Lawrence Experiment Station* de Massachusetts (Metcalf & Eddy 2003). Deu el seu nom a la producció d'una massa activa de microorganismes capaç d'estabilitzar els residus sota condicions aeròbies. Actualment, és un dels tractaments més utilitzats a les EDARs com a tractament secundari, ja que combina uns costos econòmics acceptables amb una bona eficiència per a determinades càrregues de matèria orgànica i volum d'aigua a tractar (veure Figura 1.2).

Es fonamenta en la *hidròlisi* de les molècules orgàniques més grans, particulades o dissoltes; en el *consum aeròbic de matèria orgànica per part d'una determinada concentració de biomassa activada* per obtenir energia, creixement cel·lular i síntesi de nous microorganismes (reacció 1.57); en el seu *consum endogen* (reacció 1.58); i en la *lisi cel·lular*. En general, la hidròlisi és el procés limitant de la velocitat del procés global (Henze et al. 1997).



A partir d'aquestes reaccions, i sota determinades condicions, la biomassa activada mineralitza la matèria orgànica que és biodegradable i no presenta toxicitat o inhibició per aquesta. Tanmateix, després d'un determinat temps d'aclimatació a un mateix tipus d'aigua residual, la biomassa pot adaptar-s'hi i arribar a oxidar-ne la matèria orgànica que, *a priori*, presenta una elevada persistència i/o efectes tòxics/inhibidors (Suárez-Ojeda et al. 2007a).

La població de microorganismes que compona la biomassa en un sistema de fangs activats és heterogènia. Pot ésser dividida en els següents grups: bacteris, fongs, algues, protozous i metazous. Els més nombrosos és el dels bacteris, amb un contingut d'aquests de  $10^{10}$ – $10^{12}$  per litre de fang activat (Henze et al. 1997). La composició de la biomassa varia contínuament en funció de la composició de l'aigua residual i de les condicions ambientals (Ramalho 2003). Els microorganismes que duen a terme l'oxidació aeròbia de la matèria orgànica són els heteròtrofs (la seva font d'energia i de carboni prové de la matèria orgànica).

La configuració del sistema de fangs activats pot ésser discontinu (*reactor seqüencial discontinu, SBR*) basat en funcionament per cicles; o bé continu (*mescla completa, flux pistó*

convencional, reactor continu de tanc agitat (RCTA), etc.) basat en un reactor biològic, un tanc sedimentador i un sistema de purga. Cadascun d'ells pot subdividir-se en tres categories en funció de la disposició de la biomassa: *suspensa* en el sí de la dissolució, *immobilitzada* o bé una *combinació d'ambdós*. El tractament biològic de fangs activats més comú a nivell industrial és el que treballa en continu amb la biomassa suspensa en el sí de la dissolució mitjançant l'ús d'aeració mecànica o per difusió (Bacardit 2007).

El disseny del reactor biològic ve influenciat principalment pel *cabal*, la *concentració del substrat a tractar* i la *concentració de biomassa*, entre altres paràmetres operacionals detallats a continuació:

- *temps de residència cel·lular (TRC)*: període de temps mitjà en el que els fangs activats són mantinguts en el sistema.

És el paràmetre més crític en el disseny d'un reactor de fangs activats degut a que afecta al procés en sí, al volum del tanc, a la producció de nous microorganismes, i als requeriments d'oxigen. El temps escollit ha de ser una solució de compromís entre dos factors amb objectius temporals oposats: suficientment elevat per a que la biomassa desenvolupi polímers extracel·lulars i s'agregui en forma de flocs; i no massa elevat per evitar la reproducció excessiva del fang (Metcalf & Eddy 2003).

Es veu afectat per la temperatura, el tipus de compostos que formen l'aigua residual i la quantitat d'aquests. En relació amb aquest últim aspecte, a la Taula 1.10 es recullen els valors típics de TRC en funció de la càrrega massica.

- *Càrrega massica*: concentració de matèria orgànica per unitat de biomassa i de temps. Els valors típics de càrrega massica a l'afluent en funció del TRC són especificats a la Taula 1.10 (Baeza i Gabriel 2006).

**Taula 1.10.** Classificació de la càrrega massica i llur relació amb el TRC.

<b>Tipus de càrrega</b>	<b>Càrrega massica / <math>g_{\text{substrat}} g_{\text{biomassa}}^{-1} \text{ dia}^{-1}</math></b>	<b>TRC / dies</b>
Elevada	0,4–1,5	3–5
Mitjana	0,2–0,4	5–15
Baixa	0,05–0,2	15–30

- *Producció de fangs*: la quantitat de biomassa (o *sòlids en suspensió volàtils, SSV*) s'hauria de mantenir aproximadament constant al llarg del tractament per tal de mantenir les condicions operacionals dissenyades. És per aquest motiu que el reactor del sistema biològic de fangs activats va acoblat a un sistema de purga per on té lloc l'eliminació de la biomassa neta produïda (la velocitat de generació neta de biomassa és la diferència entre la seva velocitat de creixement i la de lisi cel·lular).

- *Cabal d'aire aportat*: s'han de satisfer els requeriments d'oxigen per aconseguir la biodegradació de la matèria orgànica i la respiració endògena; és, doncs, imprescindible mantenir el nivell mínim d'oxigen dissolt al reactor. Com a aproximació, l'oxigen requerit per a l'eliminació de la matèria orgànica pot variar entre 0,9–1,3 kg O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> DBO eliminada per TRC d'entre 5–20 dies (Metcalf & Eddy 2003). També és important proporcionar una mescla adequada, mitjançant difusors, turbines o rotors.

- *Temps de retenció hidràulic (TRH)*: temps de funcionament del reactor en que es tracta un volum d'aigua residual igual al volum total del reactor. És directament proporcional al volum del tanc de reacció i inversament proporcional al flux volumètric (equació 1.2). És important dissenyar el reactor per aconseguir la màxima eliminació de matèria orgànica en el mínim temps de retenció hidràulic ja que, d'aquesta manera, és possible tractar majors cabals volumètrics.

$$TRH = \frac{V_{\text{reactor}}}{\text{Flux}_{\text{volumètric}}} \quad (\text{equació 1.2})$$

- *Temperatura*: en termes generals, la dependència de la velocitat d'eliminació de la matèria orgànica amb la temperatura en un procés biològic de fangs activats pot ésser descrita amb una expressió exponencial dels 0–32°C. Per al rang dels 32–40°C, la velocitat d'eliminació de la matèria orgànica és aproximadament constant. Per a temperatures superiors, aquesta decreix fins a valors propers a zero al voltant dels 45°C (Henze et al. 1997).

Tanmateix el rang de temperatures òptim de creixement cel·lular depèn del tipus de microorganismes. El valor màxim de creixement pels mesòfils té lloc entre els 25–40°C, els termòfils presenten un rang òptim entre 55–65°C, mentre que els criòfils, entre els 12–18°C (García-Montaño 2007).

En general, és un paràmetre que no es controla a nivell industrial.

- *pH*: les reaccions metabòliques tenen lloc a una major velocitat quan el rang de pH es troba entre 6–8. Normalment, valors de pH inferiors a 5 i superiors a 9 poden causar problemes en els processos que tenen lloc en un tractament biològic (Henze et al. 1997).

Comparat amb els sistemes en continu, el reactor seqüencial discontinu (SBR) amb la biomassa en suspensió presenta una major flexibilitat operacional (TRH i TRC escollits i modificats en funció del tipus d'afluent a tractar; possibilitat de seleccionar el tipus de microorganismes com a biomassa activada) i uns costos econòmics menors (principalment

perquè s'utilitza un sol tanc de reacció) (Vives 2004). Conseqüentment, ha estat el reactor escollit en aquesta tesi.

Els processos implicats en un SBR es duen a terme en un mateix tanc (sense necessitat d'un sedimentador). Cada cicle està format per quatre o cinc etapes seqüencials: ompliment, reacció, sedimentació, evacuació i fase inactiva, descrites a la Taula 1.11. Tot i que per al tractament biològic de fangs activats es treballa en condicions d'aeració, l'SBR pot ésser aplicat per altres tipus de tractaments que treballin en condicions anòxiques o anaeròbies.

**Taula 1.11.** Descripció de les diferents etapes de funcionament d'un reactor SBR.

<i>Etapa del SBR</i>	<i>Descripció</i>
<i>Ompliment</i>	Adició de l'aigua residual al reactor i mescla amb la biomassa que s'hi troba present. Aquesta fase permet omplir al 100% la capacitat del reactor. Pot tenir lloc en condicions estàtiques, mitjançant agitació, o bé amb aeració.
<i>Reacció</i>	La mescla és mantinguda en agitació (i sota aeració, si és el cas). La biomassa consumeix el substrat, completant les reaccions biològiques començades a la fase d'ompliment. Pot tenir lloc en condicions aeròbies, anòxiques (no hi ha oxigen molecular a l'aigua però s'hi troben presents espècies oxigenades inorgàniques com el nitrat, nitrit, fosfat, sulfat, etc.) o anaeròbies (sense la presència d'oxigen molecular ni espècies oxigenades inorgàniques).
<i>Sedimentació</i>	L'agitació (i l'aeració, si és el cas) s'aturen. Conseqüentment, els sòlids més pesats sedimenten per gravetat, aconseguint un líquid sobrenedant clarificat.
<i>Evacuació</i>	Extracció d'un determinat volum d'aigua clarificada (efluent).
<i>Fase inactiva</i>	És el temps entre la fase d'evacuació i la d'ompliment. La purga del fang activat té lloc en aquesta fase. Al no ser una fase estrictament necessària, en alguns casos s'omet.

Les condicions típiques de disseny i d'operació per al tractament biològic de fangs activats desenvolupat en un SBR s'especifiquen a la Taula 1.12 (Metcalf & Eddy 2003).

**Taula 1.12.** Condicions operacionals típiques per a un SBR.

	<i>TRC / dies</i>	<i>Càrrega màssica / g<sub>substrat</sub> g<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup></i>	<i>[SSV] / mg l<sup>-1</sup></i>	<i>TRH / h</i>
<b>SBR</b>	10–30	0,04–0,1	2000–5000	15–40

La quantitat i freqüència de purga del fang depèn de la configuració de l'SBR i del tipus d'afluent a tractar. És necessari un control periòdic per mesurar la quantitat de biomassa i actuar en conseqüència per mantenir-la aproximadament constant.

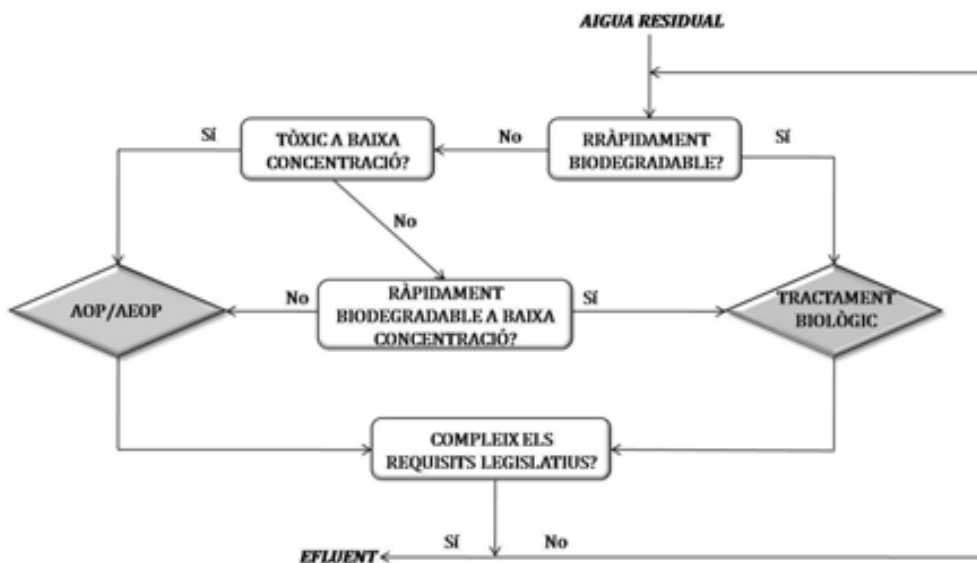
## 1.6. ACOBLAMENT QUÍMIC–BIOLÒGIC

Com s'ha introduït en la secció 1.2, el tractament biològic convencional de determinades aigües residuals no sempre és eficaç. Hi ha varis factors que determinen aquest fet:

- *Baixa biodegradabilitat* de l'aigua a tractar: la biomassa utilitzada per al tractament no disposa d'enzims capaços d'oxidar determinades substàncies; principalment, és funció de la naturalesa de les molècules dissoltes i de la mida d'aquestes.
- *Toxicitat* de l'aigua a tractar sobre la biomassa: en funció de la seva concentració, determinades substàncies causen la mort d'alguns microorganismes que componen la biomassa o bé provoquen un efecte irreversible sobre les funcions vitals d'aquests.
- *Efecte inhibidor* de l'aigua a tractar sobre la biomassa: en funció de la seva concentració, determinades substàncies causen efectes negatius reversibles sobre alguns microorganismes que componen la biomassa (aturar temporalment la funció enzimàtica, per exemple). Quan aquestes substàncies han estat eliminades de l'aigua, els microorganismes afectats poden recuperar la seva activitat.

Tenint en compte l'existència d'aigües residuals que presenten les característiques esmentades anteriorment, l'acoblament químic–biològic s'ha proposat en els darrers quinze anys com una solució potencial per al seu tractament, des d'un punt de vista ambiental (García-Montaño et al. 2006b) i d'eficiència de mineralització (García-Montaño et al. 2006a; Farré et al. 2007; Suárez-Ojeda et al. 2007a). L'opció plantejada ha estat combinar un procés químic que presenti un baix impacte ambiental, com els AOP/AEOPs, amb un posterior tractament biològic convencional. L'objectiu del procés d'(electro)oxidació avançada serà augmentar la biodegradabilitat de l'aigua en qüestió i reduir-ne els efectes tòxics/inhibidors. Quan aquests requisits han estat acomplerts, i si la quantitat de matèria orgànica present a l'aigua és relativament elevada, es duu a terme un tractament biològic posterior. Com a conseqüència de l'acoblament, s'obtenen simultàniament dos avantatges: obtenir una aigua apta per al tractament biològic de fangs activats; i disminuir els costos econòmics que suposaria dur a terme l'eliminació total de la matèria orgànica exclusivament amb un AOP/AEOP.

L'estratègia seguida per determinar si és necessari un acoblament químic–biològic d'aquestes característiques s'esquematitza a la Figura 1.11.



**Figura 1.11.** Estratègia general per al tractament d'una aigua residual, considerant els AOP/AEOPs com a processos alternatius a la depuració convencional (adaptat de Sarria et al. 2002).

La biodegradabilitat i/o els efectes tòxics/inhibidors d'una aigua residual es poden determinar utilitzant diverses tècniques, especificades a continuació:

- $DBO_5$  (Demanda Bioquímica d'Oxigen en 5 dies). La  $DBO$  ha estat àmpliament utilitzada com a mesura de la biodegradabilitat aeròbica. La relació entre la demanda bioquímica d'oxigen en 5 dies i la demanda química d'oxigen ( $DBO_5/DQO$ ) ha estat considerada com un indicador de la biodegradabilitat d'una aigua residual, classificant-la segons el valor obtingut a partir del quocient anterior (Bacardit 2007):

$DBO_5/DQO > 0,59$ : contingut orgànic ràpidament biodegradable.

$0,1 < DBO_5/DQO < 0,59$ : biodegradació incompleta.

$DBO_5/DQO < 0,1$ : aigua no biodegradable.

Altres autors (Metcalf & Eddy 2003) han suggerit que una aigua residual urbana ja pot ésser considerada fàcilment tractable biològicament quan la  $DBO/DQO$  és igual o superior a 0,5. Mentre que quan aquesta relació és inferior a 0,3, l'aigua podria contenir determinades substàncies tòxiques/inhibidores.

Cal tenir present que el valor de la  $DBO_5$  es la suma de tres factors: la  $DBO_5$  corresponent al consum endogen, la corresponent a la matèria orgànica ràpidament biodegradable i la corresponent a un percentatge de matèria orgànica lentament biodegradable. Per extensió, a la  $DBO_{21}$  (Demanda Bioquímica d'Oxigen en 21 dies), el percentatge de matèria lentament biodegradable haurà augmentat, incrementant el valor de la  $DBO_{21}$  respecte al de la  $DBO_5$ .

Tot i que la classificació de Bacardit permetria distingir, *a priori*, una aigua residual ràpidament biodegradable ( $DBO_5/DQO > 0,59$ ) d'una que no ho és ( $DBO_5/DQO < 0,59$ ), cal tenir presents les limitacions d'aquesta metodologia:

- Es treballa sense aeració.
- Per a un tractament biològic de fangs activats, un temps de retenció hidràulic de 5 dies (temps per al que es duu a terme la mesura de la  $DBO_5$ ) és un valor elevat (en general, els valors típics pel TRH són inferiors a 40 hores (Metcalf & Eddy 2003)); conseqüentment, el valor obtingut a partir de la  $DBO_5$ , i per extensió el de la relació  $DBO_5/DQO$ , poden estar sobreestimats (es té en compte una fracció de la matèria orgànica lentament biodegradable que potser en el TRH d'un tractament biològic no seria biodegradada i sí que l'és en 5 dies).

Per tant, seria més exacte treballar amb una tècnica que permetés diferenciar l'aigua que presenta un contingut orgànic ràpidament biodegradable de la que presenta valors de biodegradabilitat menors en condicions d'oxigenació. Una de les tècniques proposades és la *respirometria*.

- *Zahn-Wellens*. És un test de biodegradabilitat en que una determinada quantitat de biomassa és alimentada amb una mostra aquosa i és mantinguda durant 28 dies sota unes determinades condicions de temperatura, aeració i pH. La diferència entre el contingut inicial de carboni orgànic total (TOC, sigles en anglès) en la mostra aquosa i el mesurat als 28 dies es pot relacionar amb la biodegradabilitat.

Seguint la discussió anterior, temps de reacció excessivament llargs, 28 dies, comporten un possible augment de la quantitat de matèria orgànica lentament biodegradable que pot ésser consumida per la biomassa; per tant, el valor de biodegradabilitat de l'aigua residual obtingut estaria novament sobreestimat. No obstant, a diferència de la  $DBO$ , es treballa sota aeració.

Un inconvenient remarcable d'aquesta tècnica és que es recomana que es dugui a terme a concentracions de TOC relativament altes:  $50 \text{ mg l}^{-1} < \text{TOC} < 400 \text{ mg l}^{-1}$  (Oller et al. 2007b).

- *Microtox*<sup>®</sup>. És un mètode que permet avaluar la toxicitat associada a un tipus d'aigua a partir de la mesura de la luminescència associada a uns bacteris anomenats *Vibrio Fischeri*. La reducció del grau de luminescència és conseqüència de l'efecte tòxic o inhibidor de l'aigua residual sobre els *Vibrio Fischeri*. Els valors obtinguts amb aquesta tècnica també poden estar sobreestimats com a conseqüència de que el tipus de bacteri utilitzat és un microorganisme marí altament sensible, l'hàbitat del qual pot ser significativament diferent del que es troba a les EDARs (Suárez-Ojeda et al. 2007a). També cal tenir en compte que la biomassa utilitzada als tractaments biològics convencionals presenta una heterogeneïtat de microorganismes que no es veu representada per aquests tipus de bacteris. Com a alternativa, es proposa la *respirometria*.
- *Respirometria*. És una tècnica que permet establir la biodegradabilitat, l'efecte tòxic, i/o l'efecte inhibidor d'una determinada aigua residual mitjançant l'ús de biomassa no aclimatada provinent d'una EDAR.

A grans trets, es basa en la mesura i interpretació de la velocitat de respiració aeròbia d'una població microbiana quan s'afegeix un determinat pols de matèria orgànica o d'aigua residual sota unes condicions operacionals ben determinades. En funció del tipus de respiròmetre utilitzat i del procediment seguit, es poden obtenir mesures del grau de biodegradabilitat d'una aigua residual i diferenciar relativament l'efecte tòxic de l'inhibidor. És un mètode alternatiu i potencialment millorat als tres anteriors. Les condicions operacionals es poden consultar en diverses referències: Guisasola 2003; Suárez-Ojeda et al. 2007a; Suárez-Ojeda et al. 2007b.

Concretament, per a aquesta tesi doctoral s'ha escollit la respirometria com a tècnica per avaluar la biodegradabilitat i toxicitat/inhibició vinculada a una aigua residual, per les avantatges anomenades anteriorment. Addicionalment, s'ha avaluat la DBO<sub>5</sub> i DQO per obtenir la relació DBO<sub>5</sub>/DQO i comparar els resultats obtinguts mitjançant aquesta relació amb els de la respirometria.



## 1.7. ANÀLISI DE CICLE DE VIDA (ACV)

Des d'un punt de vista de la química verda, és interessant acompanyar els resultats d'eficiència depurativa obtinguts per als diferents processos experimentals sota diverses condicions amb una anàlisi comparativa de l'impacte ambiental associat a cadascun d'ells, i poder escollir un determinat procés tenint en compte ambdós conceptes: major eficiència depurativa i menor impacte ambiental. Addicionalment, l'estudi s'hauria de completar amb una vessant econòmica i social, tanmateix aquestes últimes escapen de l'abast d'aquesta tesi doctoral.

Per tal d'avaluar i comparar els impactes ambientals associats a un determinat procés, activitat o producte, i conseqüentment dur a terme estratègies de millora ambiental, cal disposar d'una metodologia objectiva quantitativa que es fonamenti en el concepte de *cicle de vida*, és a dir, que tingui en compte els impactes ambientals generats en totes les etapes que formen part de la vida completa d'aquests: obtenció i processament de matèries primeres i recursos energètics, producció dels compostos químics utilitzats, distribució d'aquests, ús/manteniment, i post consum (reutilització, reciclatge, abocament del residu, etc). L'eina d'avaluació ambiental que porta associada objectivitat i rigor és l'*Anàlisi de Cicle de Vida (ACV)* (Domènech 2005).

Els orígens de l'ACV es remunten a finals dels anys 60 i principis dels 70 del segle XX, amb la crisi econòmica mundial d'aquella època que comportava la recerca de majors eficiències energètiques per part del sector industrial (Assies 1991). Tanmateix no és fins al llarg dels anys 90 que se'n desenvolupa una metodologia i llur aplicació, i s'estandarditza. Són dues les organitzacions que l'impulsen: la SETAC (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*) que, a través del consens de 50 experts internacionals, l'any 1993 va definir els principis metodològics per l'ACV al document *Guidelines for Life-Cycle Assessment: A "Code of Practise"* (Perriman 1993); i la ISO (*International Standard Organization*) a través del desenvolupament de les normes 1404X, a nivell internacional.

En referència amb aquestes últimes, les primeres normes ISO designades per l'aplicació de l'ACV eren quatre:

*ISO 14040: Principles and framework* (ISO 1997).

*ISO 14041: Goal and scope definition and inventory analysis* (ISO 1998).

*ISO 14042: Life cycle impact assessment* (ISO 2000a).

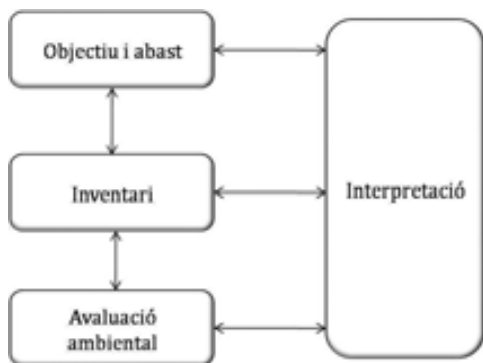
*ISO 14043: Life cycle impact interpretation* (ISO 2000b).

Posteriorment, foren substituïdes per dues noves normes que engloben les quatre anteriors, sent la ISO 14044 la que ajunta les ISO 14041–14043.

*ISO 14040: Principles and framework* (ISO 2006a).

*ISO 14044: Requirements and guidelines* (ISO 2006b).

### 1.7.1. METODOLOGIA



La ISO 14040 estableix quatre etapes interrelacionades per dur a terme una ACV, esquematitzades a la Figura 1.12: objectiu i abast; inventari; avaluació ambiental; i interpretació.

**Figura 1.12.** Etapes en una metodologia d'ACV.

#### 1.7.1.1. OBJECTIU I ABAST

En primer lloc, aquesta etapa inclou la definició de l'*objectiu* de l'estudi a realitzar, a qui va dirigit i la seva possible aplicació.

Posteriorment, cal definir l'*abast del sistema*, és a dir, caracteritzar el sistema amb el que es treballa (conjunt de processos implicats en l'obtenció d'un determinat producte, procés o activitat), la qualitat de les dades utilitzades (cobertura tecnològica, temporal i geogràfica), les principals hipòtesis que s'assumeixen, els límits del sistema (definició clara del que es queda dins i fora del sistema des d'un punt de vista conceptual, temporal i geogràfic) i les seves limitacions.

Un aspecte clau en l'abast del sistema és la definició d'una *unitat funcional*: unitat de referència d'un producte, procés o servei els impactes ambientals de la qual seran avaluats i comparats (Muñoz et al. 2005). És útil per tal de poder comparar equivalentment els diferents subsistemes que poden integrar el sistema.

#### 1.7.1.2. INVENTARI

Inclou la recollida de les dades associades al sistema. Es quantifiquen les entrades (energia consumida, productes consumits, matèria primera, etc.) i sortides (emissions a l'aire, a l'aigua i al sòl, etc.) de cada sistema o subsistema tenint en compte la unitat

funcional definida en l'apartat anterior. En general, per facilitar l'anàlisi, es divideix el sistema en diversos subsistemes i/o unitats funcionals (Muñoz 2006).

### **1.7.1.3. AVALUACIÓ AMBIENTAL**

Consisteix en la gestió de les dades obtingudes en l'inventari per tal d'assignar uns impactes ambientals concrets als diversos subsistemes. Està subdividida en tres o quatre etapes:

- *Classificació.* Les entrades i sortides del sistema definides a l'etapa anterior són agrupades en diverses *categories d'impacte* o indicadors (potencial d'escalfament global, per exemple) d'acord amb els efectes ambientals potencials que porten associats.
- *Caracterització.* Es quantifiquen les contribucions aportades per diverses entrades/sortides del sistema en una mateixa categoria d'impacte. Per a cada categoria d'impacte s'utilitza una unitat determinada (kg de CO<sub>2</sub>, per exemple), a la qual són referenciats tots els valors obtinguts per aquesta categoria.
- *Normalització.* És una etapa optativa. Consisteix en la normalització dels valors obtinguts per a cada categoria d'impacte respecte als valors corresponents a una zona geogràfica determinada, període temporal concret, etc.
- *Valoració.* Consisteix en avaluar l'impacte global associat a un producte, procés o servei. Implica ponderar les diferents categories d'impacte per a aquell determinat producte/procés/servei i sumar-les per tenir un sol impacte numèric (índex ambiental) comparable amb altres. D'aquesta manera, es pot realitzar una anàlisi ambiental global quantitativa i comparativa. Tanmateix aquesta etapa és la que està menys desenvolupada, doncs la ponderació de les categories d'impacte no és del tot objectiva (Domènech 2005).

### **1.7.1.4. INTERPRETACIÓ**

Consisteix en la interpretació dels resultats obtinguts. Es duu a terme una valoració global de l'estudi, provant la consistència de les hipòtesis assumides i la qualitat de les dades, tot definint els punts més febles o millorables (els que presenten un major impacte ambiental), proposant possibles alternatives, i les conclusions a les que s'arriben.

Aquesta etapa també hauria d'incloure una *anàlisi de sensibilitat* (Domènech 2005): tenir en compte el possible efecte sobre l'ACV al canviar un determinat paràmetre; o bé els resultats que podria tenir l'estudi en altres zones geogràfiques on es basen en recursos energètics i materials diferents al de la zona on s'ha realitzat l'ACV, per exemple.

### **1.7.2. LIMITACIONS**

Dur a terme una anàlisi rigorosa de l'impacte ambiental i realitzar-ho en termes quantitius no sempre és fàcil. Per tant, tot i que l'ACV és una eina adequada per dur a terme avaluacions ambientals, presenta algunes limitacions assumibles. Conseqüentment, és millor parlar de l'ACV en termes d'aproximació o estimació a l'impacte ambiental.

Les limitacions que presenta s'esmenten a continuació (Muñoz 2006):

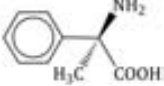
- En l'ACV els impactes no estan especificats en l'espai ni en el temps. Depenent de la zona geogràfica on es produeixi un determinat producte/activitat/procés, llur impacte ambiental associat pot ser diferent en funció la sensibilitat de la regió. Igualment, en l'aspecte temporal, tampoc prediu en quin escenari temporal tindran lloc els impactes. Addicionalment, no té en compte la difusió temporal ni espacial dels contaminants en diferents compartiments.  
És per aquest motiu que aquesta eina es dirigeix als impactes ambientals potencials; no prediu els impactes reals, ni avalua el risc ambiental si se superen determinats límits.
- Té un comportament lineal. És a dir, si, per exemple, es dobla l'ús d'un determinat producte, seguint el criteri de l'ACV, l'impacte ambiental d'aquest serà el doble.  
Tot i que s'està treballant per superar aquesta limitació, encara no és un fet tangible.
- La natura holística de l'ACV és al mateix temps un inconvenient ja que no és possible abastar tots els camps interrelacionats amb el cicle de vida d'un producte/procés/servei. Conseqüentment, es duu a terme un elevat nombre d'hipòtesis i suposicions que podrien comportar un risc en el rigor del treball. És per aquest motiu que la informació detallada sobre tots els aspectes metodològics de l'ACV és necessària.
- La disponibilitat de les dades és una altra limitació. Pot ser que per avaluar impactes ambientals associats a determinats processos/productes/serveis encara no hi hagi bases de dades relacionades amb aquests.  
Freqüentment, aquestes es queden ràpidament obsoletes com a conseqüència del canvi constant al que estan sotmesos els països més desenvolupats a nivell tecnològic i econòmic; i, a més a més, en determinades ocasions, les bases de dades entre diferents països o ubicacions geogràfiques no són comparables.
- Com ja s'ha comentat anteriorment, l'ACV es focalitza en els aspectes ambientals d'un determinat producte/procés/servei sense tenir en compte els aspectes econòmics i socials.

## 1.8. CONTAMINANT MODEL

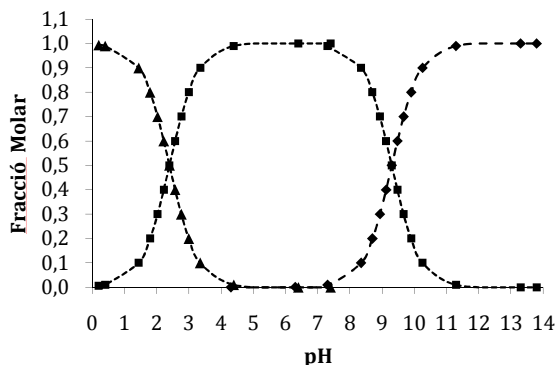
El contaminant model objecte d'estudi d'aquesta tesi,  $\alpha$ -metil-fenilglicina ( $\alpha$ -MPG, sigles en anglès), és un producte desenvolupat per la indústria farmacèutica DSM Pharma Chemicals Venlo B.V. És utilitzat com a intermedi per a la producció d'agroquímics (Muñoz 2006) i potencialment present a les seves aigües residuals.

La Taula 1.13 conté l'estructura química del contaminant model, llurs propietats físico-químiques i les dades toxicològiques i ambientals.

**Taula 1.13.** Dades de l' $\alpha$ -MPG.

<b>DADES GENERALS DEL PRODUCTE</b>	
Nom	$\alpha$ -metil-fenilglicina ( $\alpha$ -MPG, en anglès) Àcid S-2-amino-2-fenil-propioníc Femac (nom comercial)
Estructura molecular	
Formula empírica	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Pes molecular (g mol <sup>-1</sup> )	165,19
Número CAS	13398-26-0
Puresa	> 97%
<b>PROPIETATS FÍSICO-QUÍMIQUES</b>	
Estat físic	Sòlid
Color	Blanc
Punt de fusió	Sublimació a T > 250-300°C
Punt d'ebullició	Sublimació a T > 250-300°C
Solubilitat en aigua (g l <sup>-1</sup> )	33,4 (a 20°C)
Pressió de vapor (Pa)	12,7 ± 0,4 (a 20°C)
Coefficient de partició octanol-aigua (K <sub>ow</sub> )	Log K <sub>ow</sub> ≤ - 1,5 (a 20°C)
<b>DADES TOXICOLÒGIQUES</b>	
Toxicitat aguda :Oral	DL <sub>50</sub> rata > 2000 mg kg <sup>-1</sup>
Dèrmica	DL <sub>50</sub> rata > 2000 mg kg <sup>-1</sup>
Toxicitat crònica: Oral	NOAEL rata > 1000 mg kg <sup>-1</sup>
Toxicitat reproductiva	Informació no disponible
Carcinogenicitat	Informació no disponible
<b>DADES ECOLÒGIQUES</b>	
Ecotoxicitat	Microbis per a la purificació d'aigües residuals: EC <sub>50</sub> >100 mg l <sup>-1</sup> Peix: CL <sub>50</sub> (96 hores) > 100 mg l <sup>-1</sup> Daphnia magna: EC <sub>50</sub> (48 hores) >100 mg l <sup>-1</sup> Algues: EC <sub>50</sub> (72 hores) >100 mg l <sup>-1</sup>
Biodegradabilitat	0 %
Persistència	t <sub>1/2</sub> (hidròlisis) > 1 any (25°C, pH = 4, 7 i 9).

L'α-MPG és un aminoàcid, sòlid a temperatura ambient. En dissolució aquosa, presenta un  $pK_{a1} \sim 2,5$  i  $pK_{a2} \sim 9,5$  (Figura 1.13). Més del 50% de la substància es presenta en forma de zwitterió entre un rang de pH de 2,5 – 9,5. El seu punt isoelèctric és a  $pH \sim 6$ .



**Figura 1.13.** Especiació de l'α-MPG en funció del pH: (---▲---) α-MPG protonat; (—■—) α-MPG zwitterió; (---◆---) α-MPG carboxilat.

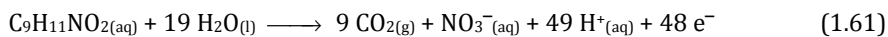
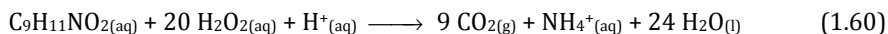
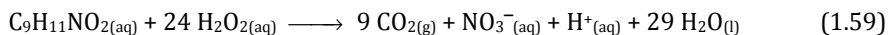
Aquest compost ha estat escollit com a contaminant industrial model com a conseqüència de la seva relativament alta solubilitat en aigua i la seva baixa biodegradabilitat (Taula 1.3). Les seves característiques intrínseques permeten estudiar l'eficiència de determinats processos d'oxidació avançada en la degradació de substàncies no biodegradables. Al mateix temps, permet efectuar l'acoblament d'un procés d'oxidació avançada a un tractament biològic posterior, ja que la seva solubilitat en medi aquós fa possible treballar a concentracions relativament elevades, parlant en termes comparatius amb altres substàncies no biodegradables.

Una comparació de les dades toxicològiques de l'α-MPG amb el rang de valors establerts per organismes oficials (com el *Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo* i el *Ministerio de Trabajo y Asuntos Exteriores* de l'Estat espanyol) per classificar les substàncies com a tòxiques, nocives o innòcues per a la salut humana, permet caracteritzar l'α-MPG com una substància nociva, però no tòxica: una substància es considera nociva quan el  $DL_{50}$  oral en rates es troba comprès entre  $200\text{--}2000\text{ mg Kg}^{-1}$  i el  $DL_{50}$  cutània en rates o conills, entre  $400\text{--}2000\text{ mg Kg}^{-1}$  (Berenguer i Gadea, 2004).

L'estudi d'aquest contaminant model mitjançant processos d'oxidació avançada s'ha emmarcat en el projecte europeu de recerca *CADOX* (Malato i Maldonado 2004). Paral·lelament a la recerca duta a terme en aquesta tesi doctoral, des de la Plataforma Solar de Almeria (PSA) i el Departament d'Enginyeria Química de la Universidad de Almeria s'ha treballat amb aquest contaminant a escala pilot (mitjançant CPCs (Compound

Parabolic Colectors)); focalitzant-se amb l'ozonització i el procés de foto-Fenton (Maldonado et al. 2006; Oller et al. 2007a); desenvolupant una anàlisi posterior de la toxicitat i biodegradabilitat del sistema (Oller et al. 2007b) i l'acoblament amb un reactor biològic de biomassa immobilitzada (Oller et al. 2007c, 2007d). En el nostre grup de recerca, el tractament és dut a terme a escala de laboratori introduint processos químics i electroquímics d'oxidació avançada basats en el procés de Fenton, realitzant una anàlisi de la biodegradabilitat i de la toxicitat/inhibició del sistema basada en la respirometria, un acoblament posterior amb un reactor discontinu seqüencial (SBR) i l'avaluació dels impactes ambientals del procés (mitjançant l'ACV).

Teòricament, la mineralització de l' $\alpha$ -MPG pot generar amoni i/o nitrat com a ions inorgànics nitrogenats. Les reaccions estequiomètriques de mineralització química (1.59 i 1.60) i l'electroquímica (1.61 i 1.62) basades en la reacció de Fenton, i que generen o bé amoni o bé nitrat s'especifiquen a continuació:



## 1.9. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- Anastas, P.T.; Warner, J.C. *Green chemistry: theory and practice*. Oxford: Oxford University Press, 1998. 135p. ISBN: 978-0-19-850698-0.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*, 1999, vol. 53, p. 51-59.
- Assies, J.A. "State of art". A: *Report of worksop on Life Cycle Assessment organised by SETAC-Europe*. Leiden: SETAC-Europe, 1991, vol. 2-3, p. 1-20.
- ASTM. *ASTM G173-03 Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. 2003.
- Bacardit, J. *Coupled photochemical-biological system to treat bioreclacitrant wastewater* [en línea]. Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 2007. [Consulta: 1 de març de 2010]. Disponible a: <[http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UB/AVAILABLE/TDX-0719107-132020/](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0719107-132020/)>.
- Baeza, J.; Gabriel, D. *Disseny i gestió d'EDARs*. Assignatura del programa de Doctorat de Ciències Ambientals de l'Institut de Ciència i Tecnologia Ambiental de la Universitat Autònoma de Barcelona, 2006. [Document no publicat].
- Barceló, D. "Emerging pollutants in water analysis". *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, vol. 22, núm. 10, p. XIV-XVI.
- Beltrán de Heredia, J.; Domínguez, J.R.; Peres, J.A. "Eliminación de compuestos fenólicos por oxidación avanzada". *Ingeniería Química*, 2002, vol. 386, p. 142-146.
- Berenguer, M.J.; Gadea, E. *NTP 635 Clasificación, envasado y etiquetado de las sustancias peligrosas* [en línia]. Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2004. [Consulta: 13 de gener de 2010]. Disponible a: <[http://fete.ugt.org/PRL/p\\_preventivo/pdf\\_ntp/ntp\\_635.pdf](http://fete.ugt.org/PRL/p_preventivo/pdf_ntp/ntp_635.pdf)>.
- Blanco, J.; Malato, S.; Estrada, C.; Bandala, E.R.; Gelover, S.; Leal, T. "Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte". A: Blesa, M.A. (ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*. La Plata: CYTED, 2001. ISBN: 987-43-3809-1.
- Boncz, M.A.; Bruning, H.; Rulkens, W.H.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. "The Effect of Salts on Ozone Oxidation Processes". *Ozone: Science and Engineering*, 2005, vol. 27, p. 287-292.
- Bossmann, S.H.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.P.; Payawan, L.; Straub, M.; Wörner, M.; Braun, A.M. "New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the



- thermal and photochemically enhanced Fenton reactions". *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, vol. 102, núm. 28, p. 5542-5550.
- Boye, B.; Brillas, E.; Buso, A.; Farnia, G.; Flox, C.; Giomo, M.; Sandonà, G. "Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions". *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, p. 256-262.
- Bozzi, A.; Yuranova, T.; Guasaquillo, I.; Laub, D.; Kiwi, J. "Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> at low temperatures under daylight irradiation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, vol. 174, p. 156-164.
- Calpe, J.C. *Degradació de l'herbicide 2,4-D mitjançant Processos d'Oxidació Avançats*. Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 2003. [Biblioteca de Física i Química de la UB].
- Candal, R.J.; Biles, S.A.; Blesa, M.A. "Semiconductores con actividad fotocatalítica". A: Blesa, M.A. (ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. La Plata: CYTED, 2001a. ISBN: 987-43-3809-1.
- Candal, R.J.; Rodríguez, J.; Colón, G.; Gelover, S.; Vigil, E.; Jiménez, A.; Blesa, M.A. "Materiales para la fotocatalisis y electrofotocatalisis". A: Blesa, M.A. (ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. La Plata: CYTED, 2001b. ISBN: 987-43-3809-1.
- Catalunya. DECRET 130/2003, de 13 de maig, pel qual s'aprova el Reglament dels serveis públics de sanejament. *Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya*, 29 de maig de 2003, núm. 3894, p. 11143-11158.
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The iron oxides. Structures, properties, reactions, occurrence and uses*. Weinheim: Wiley-VCH, 1996. 573p. ISBN: 3-527-28576-8.
- Cuevas, P. *Instal·lació de plaques fotovoltaïques a l'EPSEM* [en línia]. Treball de Final de Carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, 2009. [Consulta: 17 de febrer de 2010]. Disponible a: <<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/7247/1/MEM%C3%92RIA.pdf>>.
- Domènech, X. *Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes*. 4ª ed. Madrid: Miraguano S.A. Ediciones, 2008. 174p. ISBN: 978-84-7813-146-4.
- Domènech, X. *Química Verda*. Barcelona: Rubes Editorial, 2005. 138p. ISBN: 84-497-0191-0.
- Estat espanyol. REAL DECRETO 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano [en línia]. *Boletín Oficial del Estado*, 21 de febrero de 2003, núm. 45, p. 7228-7245. [Consulta: 17 de febrer de 2010]. Disponible a: <<http://www.aqualia.es/sanlucar/pdfs/RD140-03.pdf>>

- Farré, M.J. *Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides*. Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2007. [Biblioteca de Ciències i Enginyeries de la UAB].
- Farré, M.J.; Domènech, X.; Peral, J. "Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid". *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, núm. 1-2, p. 167-174.
- Faust, B.C.; Hoigné, J. "Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as source of OH radical in clouds, fog and rain". *Atmospheric Environment*, 1990, vol. 24A, num 1, p. 79-89.
- Fenton, H.J.H. "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron". *Journal of the Chemical Society*, 1894, vol. 65, p. 899-910.
- Fernández-Ibáñez, P. *Propiedades coloidales de las partículas de TiO<sub>2</sub>: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas* [en línea]. Tesis doctoral, Universidad de Granada. Madrid: CIEMAT, 2004. ISBN: 84-7834-467-5. [Consulta: 18 de gener de 2010]. Disponible a: <[http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/Tesis\\_Pilar\\_Fernandez.pdf](http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/Tesis_Pilar_Fernandez.pdf)>.
- Finklea, H.O. "Photoelectrochemistry: Introductory Concepts". *Photochemical Energy Conversion*, 1983, vol. 60, núm. 4, p. 325-327.
- Flotron, V.; Delteil, C.; Padellec, Y.; Camel, V. "Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process". *Chemosphere*, 2005, vol. 59, p. 1427-1437.
- Flox, C.; Cabot, P.Ll.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Brillas, E. "Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chemosphere*, 2006, vol. 64, p. 892-902.
- Flox, C.; Cabot, P.Ll.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Brillas, E. "Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, vol. 75, núm. 1-2, p. 17-28.
- Fostier, A.H.; Silva, M.S.; Rath, S.; Guimaraes, J.R. "Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> immobilized in PET bottles". *Chemosphere*, 2008, vol. 72, p. 319-324.
- Frank, S.N.; Bard, A.J. "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders". *Journal of Physical Chemistry*, 1977a, vol. 81, núm. 15, p. 1484-1488.

- FranK, S.N.; Bard, A.J. "Semiconductor Electrodes. 12. Photoassisted Oxidations and Photoelectrosynthesis at Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes". *Journal of the American Chemistry Society*, 1977b, vol. 99, núm. 14, p. 4667-4675.
- Fryda, M.; Matthée, Th.; Mulcahy, S.; Höfer, M.; Schäfer, L.; Tröster, I. "Applications of DIACHEM® Electrodes in Electrolytic Water Treatment". *The Electrochemical Society Interface*, Spring 2003, p. 40-44.
- Fujishima, A.; Zhangb, X.; Tryk, D.A. "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena". *Surface Science Reports*, 2008, vol. 63, p. 515-582.
- Gallard, H.; De Laat, J.; Legube, B. "Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions". *Water Research*, 1999, vol. 33, núm. 13, p. 2929-2936.
- García-Montaña, J.; Torrades, F.; García-Hortal, J.A.; Domènech, X.; Peral, J. "Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006a, vol. 67, p. 86-92.
- García-Montaña, J.; Ruiz, N.; Muñoz, I.; Domènech, X.; García-Hortal, J.A.; Torrades, F.; Peral, J. "Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal". *Journal of Hazardous Materials A*, 2006b, vol. 138, p. 218-225.
- García-Montaña, J. *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal*. Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2007. [Biblioteca de Ciències i Enginyeries de la UAB].
- Gernjak, W. *Solar photo-Fenton treatment of EU priority substances – Process, parameters and control strategies* [en línea]. Tesis doctoral, University of Natural Resources and Applied Life Sciences, 2006. [Consulta: 24 de març de 2010]. Disponible a: <[http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/Tesis\\_Wolfgang\\_Gernjak.pdf](http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/Tesis_Wolfgang_Gernjak.pdf)>.
- Guinea, E.; Arias, C.; Cabot, P.Ll.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Centellas, F.; Brillas, E. "Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide". *Water Research*, 2008, vol. 42, p. 499-511.
- Guinea, E.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Cabot, P.Ll.; Arias, C.; Centellas, F.; Brillas, E. "Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration". *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, núm. 6, p. 2101-2115.

- Haber, F.; Weiss, J. "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts". *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Science*, 1934, vol. 147, p. 332-51.
- Hager, D.G. A; Freeman, H.M. (ed). *Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series- Volume 2, Physical/Chemical Processes*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1990. p. 143-154.
- Henze, M.; Harremoës, P.; la Cour Jansen, J.; Arvin, E. *Wastewater treatment. Biological and chemical processes*. 2<sup>a</sup> ed. Berlin [etc.]: Springer, 1997. 383p. ISBN: 3-540-62701-2.
- Hislop, K.A.; Bolton, J.R. "The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-Vis/Ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System". *Environmental Science & Technology*, 1999, vol. 33, p. 3119-3126.
- ISO. *ISO 14040: Environmental Management -Life Cycle Assessment- Principles and framework*. Genève: ISO, 1997.
- ISO. *ISO 14040: Environmental Management -Life Cycle Assessment- Principles and framework*. Genève: ISO, 2006a.
- ISO. *ISO 14041: Environmental Management -Life Cycle Assessment- Goal and scope definition and inventory analysis*. Genève: ISO, 1998.
- ISO. *ISO 14042: Environmental Management -Life Cycle Assessment- Life cycle impact assessment*. Genève: ISO, 2000a.
- ISO. *ISO 14043: Environmental Management -Life Cycle Assessment- Life cycle impact interpretation*. Genève: ISO, 2000b.
- ISO. *ISO 14044: Environmental Management -Life Cycle Assessment- Requirements and guidelines*. Genève: ISO, 2006b.
- Kim, G.G.; Kang, J.A.; Kim, J.H.; Kim, S.J.; Lee, N.H.; Kim, S.J. "Metallization of polymer through a novel surface modification applying a photocatalytic reaction". *Surface & Coatings Technology*, 2006, vol. 201, p. 3761-3766.
- Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M. "Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process". *Journal of Hazardous Materials*, 2003, vol. B103, p. 247-261.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chemical Reviews*, 1993, vol. 93, p. 671-698.

- Luca, V. "Comparison of Size-Dependent Structural and Electronic Properties of Anatase and Rutile Nanoparticles". *The Journal of Physical Chemistry*, 2009, vol. 113, p. 6367-6380.
- Ma, J.; Song, W.; Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J.; Tang, Y. "Fenton Degradation of Organic Compounds Promoted by Dyes under Visible Irradiation". *Environmental Science & Technology*, 2005, vol. 39, p. 5810-5815.
- Malato, S.; Maldonado, M.I. "The "CADOX" Project: A coupled advanced oxidation-biological process for recycling of industrial wastewater containing persistent organic contaminants". *Applied Catalysis B: Environmental (News Brief)*, 2004, vol. 54, núm. 1, N2-N5.
- Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Banco, J.; Gernjak, W. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overviews and trends". *Catalysis Today*, 2009, vol. 147, p. 1-59.
- Maldonado, M.I.; Malato, S.; Pérez-Estrada, L.A.; Gernjak, W.; Oller, I.; Domènech, X.; Peral, J. "Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor". *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B138, p. 363-369.
- Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P-A.; Rodrigo, M.A.; Comninellis, Ch. "Electrogeneration of hydroxyl radical on boron-doped diamond electrodes". *Journal of Environmental Science*, 2003, vol. 150, núm. 3, p. D79- D83.
- Martínez-Huitle, C.A.; Brillas, E. "Decontamination of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 87, núm. 3-4, p. 105-145.
- Mazille, F.; Schoettl, T.; Pulgarin, C. "Synergistic effect of TiO<sub>2</sub> and iron oxides supported on fluorocarbon films. Part 1: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutants at neutral pH". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 89, p. 635-644.
- Mejía, M.I.; Marín, J.M.; Restrepo, G.; Pulgarín, C.; Mielczarski, E.; Mielczarski, J.; Arroyo, Y.; Lavanchy, J.C.; Kiwi, J. "Self-cleaning modified TiO<sub>2</sub>-cotton pretreated by UVC-light (185 nm) and RF-plasma in vacuum and also under atmospheric pressure". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 91, p. 481-488.
- Metcalf & Eddy, Incorporated. *Wastewater engineering. Treatment and reuse*. Tchobanoglous, G.; Burton, F.L.; Stensel, H.D. (revisors). 4<sup>a</sup> ed. International Edition. Boston [etc.]: Mc Graw Hill, 2003. 1819p. ISBN: 0-07-112250-8.

Michaud, P.A. *Comportement anodique du diamant synthétique dopé au bore* [en línea]. Tesi doctoral, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002 [Consulta: 24 de març de 2010]. Disponible a: <[http://biblion.epfl.ch/EPFL/theses/2002/2595/2595\\_abs.pdf](http://biblion.epfl.ch/EPFL/theses/2002/2595/2595_abs.pdf)>.

Michaud, P.A.; Mahé, E.; Haenni, W; Perret, A.; Comninellis, Ch. "Preparation of Peroxodisulfuric Acid Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, vol. 3, núm. 2, p.77-79.

Mills, A.; Le Hunte, S. "An overview of semiconductor photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, vol. 108, p. 1-35.

Monneyron, P.; De La Guardia, A.; Manero, M.H.; Oliveros, E.; Maurette, M.T.; Benoit-Marquié, F. "Co-treatment of industrial air streams using AOP and adsorption processes". *International Journal of Photoenergy*, 2003, vol. 5, núm. 3, p. 167-174.

Monod, A.; Poulain, L; Grubert, S.; Voisin, D.; Wortham, H. "Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications". *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 7667-7688.

Montilla, F.; Michaud, P.A.; Morallón, E.; Vázquez, J.L.; Comninellis, Ch. "Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes". *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 45, p. 3509-3513.

Muñoz, I. *Life Cycle Assessment as a tool for green chemistry: application to different advanced oxidation processes for wastewater treatment* [en línia]. Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona. Madrid: CIEMAT, 2006. ISBN: 84-7834-520-5. [Consulta: 19 de gener de 2010]. Disponible a: <[http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UAB/AVAILABLE/TDX-0809106-132830/imo1de1.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-0809106-132830/imo1de1.pdf)>.

Muñoz, I.; Rieradevall, J.; Torrades, F.; Peral, J.; Domènech, X. "Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes". *Solar Energy*, 2005, vol. 79, núm. 4, p. 369-375.

Musić, S.; Krehula, S.; Popović, S.; Skoko, Ž. "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions". *Materials Letters*, 2003, vol. 57, p. 1096-1102.

Ohtani, B. "Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation". *Chemistry Letters*, 2008, vol. 37, núm. 3, p. 217-229.

Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A.; Maldonado, M.I.; Gernjak, W.; Pérez-Estrada, L.A. "Advanced oxidation process-biological system for wastewater containing a recalcitrant pollutant". *Water Science & Technology*, 2007a, vol. 55, núm. 12, p. 229-235.

- Oller, I.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Pérez-Estrada, L.A.; Gernjak, W.; Pulgarín, C.; Passarinho, P.C.; Malato, S. "Solar heterogeneous and homogeneous photocatalysis as a pre-treatment option for biotreatment". *Research on Chemical Intermediates*, 2007b, vol. 33, núm. 3-5, p. 407-420.
- Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A.; Gernjak, W.; Maldonado, M.I.; Pérez-Estrada, L.A.; Pulgarín, C. "A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale". *Catalysis Today*, 2007c, vol. 122, p. 150-159.
- Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A.; Maldonado, M.I.; Gernjak, W.; Pérez-Estrada, L.A.; Muñoz, J.A.; Ramos, C.; Pulgarín, C. "Pre-industrial-scale combined solar photo-Fenton and immobilized biomass activated-sludge biotreatment". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007d, vol. 46, p. 7467-7475.
- OMS. "Relación del agua, el saneamiento y la higiene con la salud. Hechos y cifras". A: *Agua, saneamiento y salud* [en línea]. Gènevè: OMS, 2004. [Consulta: 24 de març de 2010]. Disponible a: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/facts2004/es/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/facts2004/es/index.html)>
- OMS. *Guidelines for Drinking-Water Quality: incorporating the first and second addenda, Vol. 1, Recommendations* [en línea]. 3ª ed. Gènevè: OMS, 2008. [Consulta: 22 d'abril de 2010]. Disponible a: <<http://www.emro.who.int/ceha/pdf/DWQG.pdf>>
- Panizza, M.; Cerisola, G. "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent". *Water Research*, 2001, vol. 35, núm. 16, p. 3987-3992.
- Parida, K.M. "Studies on  $\beta$ -FeOOH. Part 2. Physico-chemical characteristics on thermally treated akaganéite ( $\beta$ -FeOOH)". *Journal of Material Science*, 1988, vol. 23, p. 1201-1205.
- Perriman, R.J. "A summary of SETAC guidelines for life cycle assessment". *Journal of Cleaner Production*, 1993, vol. 1, núm. 3-4, p. 209-212.
- Pignatello, J.J. "Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide". *Environmental Science & Technology*, 1992, vol. 26, p. 944-951.
- Pignatello, J.J.; Liu D.; Huston P. "Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction". *Environmental Science & Technology*, 1999, vol. 33, p. 1832-1839.
- Pleskov, Y.V.; Sakharova, A.Y.; Krotova, M.D.; Bouilov, L.L.; Spitsyn, B.V. "Photochemical properties of semiconductor diamond". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, vol. 228, núm. 1-2, p. 19-27.
- Ramallo, R.S. "Tratamiento de aguas residuales". Jiménez, D.; de Lora, F. (trad.). 2ª ed. Barcelona: Editorial Reverté, S.A., 2003. ISBN: 84-291-7975-5.

Renz, C. "Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren". *Helvetica Chimica Acta*, 1921, vol. 4, núm. 1, p. 961-968.

Salvador, P. "On the nature of photogenerated radical species active in the oxidative degradation of dissolved pollutants with TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions: a revision in the light of the electronic structure of adsorbed water". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, p. 17038-17043.

Sarria, V.; Parra, S.; Adler, N.; Péringer, P.; Benitez, N.; Pulgarin, C. "Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds". *Catalysis Today*, 2002, vol. 76, p. 301-315

Sauleda, R. *Destrucció electroquímica de l'anilina i del 4-clorofenol mitjançant processos d'oxidació avançada*. Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 1998. [Biblioteca de Física i Química de la UB].

Schwarzenbach, R.P.; Escher, B.I.; Fenner, K.; Hofstetter, T.B.; Johnson, C.A.; von Gunten, U.; Wehrli, B. "The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems". *Science*, 2006, vol. 313, p. 1072-1077.

Siedlecka, E.M.; Wieckowska, A.; Stepnowski, P. "Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent". *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, p. 497-502.

Sirés, I. *Electrochemical advanced oxidation processes for the removal of the drugs paracetamol, clofibric acid and chlorophene from waters*. Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 2006. [Biblioteca de Física i Química de la UB].

Sirés, I.; Cabot, P.LL.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Brillas, E. "Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation. Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes". *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, p.75-85.

Skoumal, M.; Rodríguez, R.M.; Cabot, P.LL., Centellas, F.; Garrido, J.A.; Arias, C.; Brillas, E. "Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes". *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, núm. 7, p. 2077-2085.

Staehehn, J.; Hoigné, J. "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions". *Environmental Science & Technology*, 1985, vol. 19, p. 1206-1213.

Suárez-Ojeda, M.E.; Guisasola, A.; Baeza, J.A.; Fabregat, A.; Stüber, F.; Fortuny, A.; Font, J.; Carrera, J. "Integrated catalytic wet air oxidation and aerobic biological treatment in a



- municipal WWWT of a high-strength o-cresol wastewater". *Chemosphere*, 2007a, vol. 66, p. 2096-2105.
- Suárez-Ojeda, M.E.; Fabregat, A.; Stüber, F.; Fortuny, A.; Carrera, J.; Font, J. "Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalytic preservation and biodegradability enhancement". *Chemical Engineering Journal*, 2007b, vol. 132, p. 105-115.
- Sychev, A. Y.; Isak, V. G. "Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of the oxidation of organic substrates". *Russian Chemical Review*, 1995, vol. 64, núm. 12, p. 1105-1129.
- Terlingen, J.G.A. "Introduction of functional groups at polymer surfaces by Glow discharge techniques". A: *Europlasma Technical Paper*, 2004, 29p.
- UE. Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment. *Official Journal of European Union*, 30 de maig de 1991, núm. L 135, p. 40-52.
- UE. Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 Relativa a la Calidad de las Aguas Destinadas al Consumo Humano. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* [en línea], 5 de diciembre de 1998, núm. L 330, p. 32-54. [Consulta: 24 març de 2010]. Disponible a: <[http://www.belt.es/legislacion/vigente/seg\\_ind/prl/higiene/cont\\_biolo/pdf/Dir\\_98\\_83.PDF](http://www.belt.es/legislacion/vigente/seg_ind/prl/higiene/cont_biolo/pdf/Dir_98_83.PDF)>.
- UE. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario oficial de la Unión Europea*, 22 de diciembre del 2000, núm. L 327, p. 1-73.
- UE. *COM (2004) 248 final: Implementation of Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment, as amended by Commission Directive 98/15/EC of 27 February 1998* [en línea]. Brussel·les, 2004. [Consulta: 16 d'abril de 2010]. Disponible a: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2004:0248:FIN:EN:PDF>>.
- Vives, M.T. *SBR technology for wastewater treatment: suitable operational conditions for a nutrient removal* [en línea]. Tesi doctoral, Universitat de Girona, 2004. [Consulta: 9 març 2010]. Disponible a: <[http://www.tesisenxarxa.net/TDX/TDX\\_UdG/TESIS/AVAILABLE/TDX-0201105-182136/ttvf.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TDX/TDX_UdG/TESIS/AVAILABLE/TDX-0201105-182136/ttvf.pdf)>.
- Vanysek, P. "Electrochemical series". A: Lide, D.R. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2004, 2712p. ISBN: 0-8493-0485-7.
- Walling, C. "Fenton's reagent revisited". *Accounts of Chemical Research*, 1975, vol. 8, p.125-131.

Wu, K.; Xie, Y.; Zhao, J.; Hidaka, H. "Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, vol. 144, p. 77-84.

Zhao, B.; Mele, G.; Pio, I.; Palmisano, L.; Vasapollo, G. "Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO<sub>2</sub> as heterogeneous photo-Fenton catalyst". *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 176, p. 569-574.

Zhi, J-F.; Wang, H-B.; Nakashima, T.; Rao, T.N.; Fujishima, A. "Electrochemical Incineration of organic pollutants on boron-doped diamond electrode. Evidence for direct electrochemical oxidation pathway". *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, p. 13389-13395.

Zuo, Y.; Hoigné, J. "Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of Iron (III)-oxalato complexes". *Environmental Science & Technology*, 1992, vol. 26, p. 1014-1022.

# CAPÍTOL 2

---

*OBJECTIUS*



L'objectiu principal d'aquesta tesi és dur a terme un estudi comparatiu, a escala de laboratori, del tractament d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat contaminada amb un producte secundari provinent de la indústria farmacèutica, anomenat  $\alpha$ -metil-fenilglicina ( $\alpha$ -MPG), mitjançant processos d'oxidació avançada, que són alternatius a la depuració convencional. Aquest objectiu global es pot desglossar en diversos:

- Avaluar el tractament depuratiu mitjançant processos químics i electroquímics d'oxidació avançada (AOP/AEOPs) basats en la reacció de Fenton, sota diverses condicions experimentals. Es proposa la comparació entre els processos de Fenton, de foto-Fenton solar, d'electro-Fenton, i de fotoelectro-Fenton solar, en els següents registres:
  - Anàlisi del tractament depuratiu: eficiència de mineralització, productes resultants de la depuració, proposta de via degradativa per l' $\alpha$ -MPG, avantatges aportades per l'ús de la radiació solar com a font d'energia renovable en el tractament depuratiu, etc.
  - Avaluació de l'impacte ambiental associat als diversos AOP/AEOPs sota unes determinades condicions, utilitzant com a eina l'anàlisi de cicle de vida (ACV).
- Dur a terme un acoblament químic-biològic entre els processos d'oxidació avançada que suposen una estratègia de tractament més sostenible ambientalment i un tractament biològic de fangs activats, utilitzant un reactor seqüencial discontinu (SBR).
- Estudi de la variació del grau de biodegradabilitat o de l'efecte tòxic/inhibidor de l'aigua residual al llarg del tractament químic o electroquímic, a través de la respirometria i de l'evolució temporal de la relació DBO<sub>5</sub>/DQO.
- Estudi comparatiu, des del punt de vista d'eficàcia depurativa i de sostenibilitat ambiental, del tractament de l'aigua residual de baixa biodegradabilitat mitjançant exclusivament un procés químic o electroquímic d'oxidació avançada, i mitjançant un acoblament químic-biològic.
- Elecció del tipus de tractament i condicions de treball més idònies respecte als criteris comparatius anteriors per a la depuració d'aigües de baixa biodegradabilitat i/o tòxiques/inhibidores, a escala de laboratori.

Alternativament, es pretén dur a terme el tractament d'una aigua residual mitjançant el procés de foto-Fenton amb ferro suportat (foto-Fenton heterogeni), juntament amb el de fotocatalisi heterogènia amb diòxid de titani. En aquest àmbit, els objectius a desenvolupar són els següents:

- Síntesi d'un semiconductor de ferro que absorbeixi radiació en el rang del visible per completar l'activitat del diòxid de titani en el procés de fotocàlisi heterogènia quan s'utilitza com a font de radiació la llum solar.
- Deposició del semiconductor de ferro sintetitzat, juntament amb diòxid de titani, en un film polimèric flexible. Estudi del procés de funcionalització de la superfície polimèrica en presència de radiació solar. Síntesi de *composites*.
- Utilització dels fotocatalitzadors dipositats en films polimèric per dur a terme la depuració d'una aigua residual contaminada amb hidroquinona, en presència de radiació solar simulada i peròxid d'hidrogen. Estudi dels processos que s'hi desenvolupen, de la variació de diversos paràmetres analítics al llarg de les reutilitzacions dels fotocatalitzadors, i avaluació de les sinèrgies entre el procés de fotocàlisi i el de foto-Fenton heterogeni.
- Caracterització dels fotocatalitzadors a partir de les tècniques de difracció de raigs X i d'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X, principalment, per identificar la cristal·linitat i el tipus de semiconductor de ferro sintetitzat.
- Valoració de les avantatges aportades, *a priori*, pel procés de foto-Fenton heterogeni en sinèrgia amb el de fotocàlisi heterogènia. Si els resultats són positius, extensió de l'ús d'aquests tipus de fotocatalitzadors en el tractament de l'aigua residual contaminada amb  $\alpha$ -MPG.

Finalment, es pretén realitzar una anàlisi global dels resultats i extreure'n les principals conclusions i recomanacions.

# CAPÍTOL 3

---

*EXPERIMENTAL*



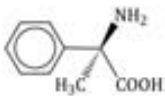

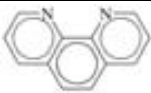
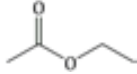
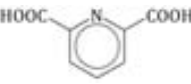
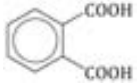
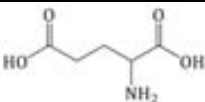


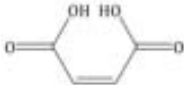
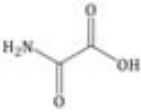
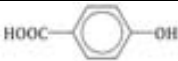
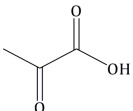
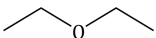
### 3.1. PRODUCTES QUÍMICS I BIOMASSA UTILITZADA

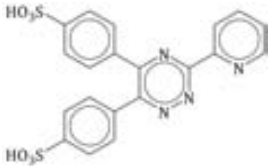
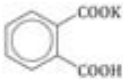

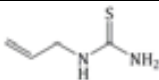
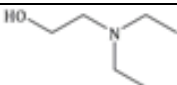
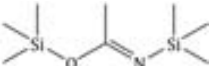
#### 3.1.1. PRODUCTES QUÍMICS

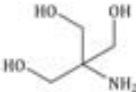
Els productes químics principals utilitzats al llarg de la tesi es detallen a la Taula 3.1.

**Taula 3.1.** Taula de productes químics utilitzats.

Producte químic	Característiques	Fabricant
$\alpha$ -metil-fenilglicina	 PM = 165,19 g mol <sup>-1</sup> Puresa > 97 %	DSM Pharma Chemicals Venlo B.V.
18-corona-6-èter	 PM = 264,32 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 99 %	Sigma Aldrich
1,10- fenantrolina	 PM = 198,23 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99 %	Fluka
Acetat d'etil	 PM = 88,11 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99,7 %	Fluka
Acetonitril	CH <sub>3</sub> CN PM = 41,05 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99,9 %	Fluka
Àcid acètic	H <sub>3</sub> C -COOH PM = 65,05 g mol <sup>-1</sup> Densitat = 1,05 g ml <sup>-1</sup>	Merck
Àcid acètic/acetat de sodi (solució tampó)	H <sub>3</sub> C -COOH / H <sub>3</sub> C -COONa Densitat = 1,00 g ml <sup>-1</sup>	Riedel-de Haën
Àcid bòric	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> PM= 61,83 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 99,99%	Sigma Aldrich
Àcid dipicolínic	 PM = 167,12 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 99%	Sigma Aldrich
Àcid fòrmic	H-COOH Dissolució al 98-100 % PM = 46,03 g mol <sup>-1</sup> Densitat = 1,22 g ml <sup>-1</sup>	Merck
Àcid ftàlic	 PM = 166,14 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99,5%	Panreac
Àcid L-glutàmic	 PM = 147,13 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99%	Panreac

Producte químic		Característiques	Fabricant
Àcid maleic		PM = 116,07 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99 %	Panreac
Àcid nítric	HNO <sub>3</sub>	Dissolució al 65 % PM = 63,01 g mol <sup>-1</sup> Densitat = 1,39 g ml <sup>-1</sup>	Merck
Àcid orto-fosfòric	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Dissolució al 85 % PM = 98,00 g mol <sup>-1</sup> Densitat = 1,71 g ml <sup>-1</sup>	Merck
Àcid oxàlic dihidratat	(COOH) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	PM = 126,07 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99 %	Probus
Àcid oxàmic		PM = 89,05 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 98 %	Panreac
Àcid p-hidroxibenzoic		PM = 138,12 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99%	Fluka
Àcid pirúvic		Dissolució al 98 % PM = 88,06 g mol <sup>-1</sup> Densitat = 1,26 g ml <sup>-1</sup>	Panreac
Àcid sulfúric	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PM = 98,08 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 96%	Panreac
Carbonat de sodi	NaCO <sub>3</sub>	PM = 105,99 g mol <sup>-1</sup>	Nacalai Tesque, Inc.
Clorhidrat d'hidroxilamina	NH <sub>2</sub> OH·HCl	PM = 69,50 g mol <sup>-1</sup>	Fluka
Clorur d'amoni	NH <sub>4</sub> Cl	PM = 53,50 g mol <sup>-1</sup>	Probus.
Clorur de calci dihidratat	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	PM = 147,02 g mol <sup>-1</sup>	Panreac..
Clorur de ferro (III)	FeCl <sub>3</sub>	PM = 162,20 g mol <sup>-1</sup>	Fluka
Clorur de manganès tetrahidratat	MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	PM = 197,91 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99%	RPE (Carlo Ebra)
Clorur de níquel hexahidratat	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PM = 237,71 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 98%	Panreac
Clorur de sodi	NaCl	PM = 58,44 g mol <sup>-1</sup>	Aldrich.
Dietil èter		PM = 74,12 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99%	Sigma Aldrich
D(+)-Glucosa monohidratada	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O	PM = 198,17 g mol <sup>-1</sup>	Panreac.
Dihidrogen fosfat de potassi	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	PM = 136,09 g mol <sup>-1</sup>	Panreac.

<b>Producte químic</b>		<b>Característiques</b>	<b>Fabricant</b>
Dihidrogen fosfat de sodi dihidratat	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PM = 156,01 g mol <sup>-1</sup>	<i>Sigma-Aldrich.</i>
Diòxid de titani	$\text{TiO}_2$	PM = 79,87 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 99,5%	<i>Degussa P-25</i>
Etanol absolut	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	PM = 46,07 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 99,5%	<i>Panreac</i>
Ferrozina		PM = 492,46 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 97%	<i>Sigma-Aldrich</i>
Hidrogencarbonat de sodi	$\text{NaHCO}_3$	PM = 84,01 g mol <sup>-1</sup>	<i>Nacalai Tesque, Inc.</i>
Hidrogenftalat de potassi		PM = 204,22 g mol <sup>-1</sup>	<i>Nacalai Tesque, Inc.</i>
Hidrogenfosfat de potassi	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	PM = 174,18 g mol <sup>-1</sup>	<i>Panreac</i>
Hidrogenfosfat de sodi	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	PM = 141,98 g mol <sup>-1</sup>	<i>Aldrich</i>
Hidroquinona		PM = 110,11 g mol <sup>-1</sup>	<i>Fluka</i>
Hidròxid de sodi	$\text{NaOH}$	PM = 40,00 g mol <sup>-1</sup>	<i>Merck</i>
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	PM = 32,04 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99%	<i>Sigma-Aldrich</i>
Molibdat de sodi dihidratat	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PM = 241,95 g mol <sup>-1</sup>	<i>Panreac</i>
<i>N</i> -al·litiourea		PM = 116,18 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 98 %	<i>Aldrich</i>
<i>N,N</i> -dietiletanolamina		PM = 117,19 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99 %	<i>Fluka</i>
<i>N,O</i> -Bis-(trimetilsilil)-acetamida (BSA)		PM = 203,43 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 90 %	<i>Merck</i>
Nitrat de cobalt hexahidratat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PM = 291,03 g mol <sup>-1</sup>	<i>Aldrich</i>
Nitrat de coure (II) trihidratat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PM = 241,60 g mol <sup>-1</sup>	<i>Panreac</i>
Oxalat de sodi	$\text{NaOOC-COONa}$	PM = 134,00 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 99,8 %	<i>Merck</i>

Producte químic		Característiques	Fabricant
Permanganat potàssic	$\text{KMnO}_4$	PM = 158,04 g mol <sup>-1</sup> Puresa = 98 %	Panreac
Oxigen sintètic	$\text{O}_{2(g)}$	Qualitat industria Puresa > 99%	Carbuross metàlics
Oxisulfat de titani (IV) hidratat	$\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot x \text{H}_2\text{O}$	PM = 159,94 g mol <sup>-1</sup>	Riedel-de Haën
Peròxid d'hidrogen	$\text{H}_2\text{O}_2$	PM = 34,01 g mol <sup>-1</sup> 33 % p/v	Panreac
Sulfat amònic ferrós hexahidratat	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	PM = 392,14 g mol <sup>-1</sup>	Panreac
Sulfat de zinc heptahidratat	$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	PM = 287,56 g mol <sup>-1</sup>	Probus
Sulfat fèrric pentahidratat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	PM = 489,96 g mol <sup>-1</sup> Puresa= 97 %	Panreac
Sulfat ferrós heptahidratat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	PM = 278,02 g mol <sup>-1</sup> Puresa= 99,5 %	Merck
Sulfat magnèsic heptahidratat	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	PM = 246,48 g mol <sup>-1</sup>	Panreac.
Sulfat sòdic anhidre	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	PM = 142,04 g mol <sup>-1</sup>	Fluka
Sulfit de sodi anhidre	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	PM = 126,04 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 98,0 %	Panreac
Tiocianat de sodi	$\text{NaSCN}$	PM = 81,07 g mol <sup>-1</sup> Puresa ≥ 98,0 %	Panreac
tris(hidroximetil)aminometà (TRIS)		PM = 121,14 g mol <sup>-1</sup>	Panreac

Totes les dissolucions han estat preparades amb aigua purificada per filtres Millipore-Milli-Q, amb una resistivitat superior als 18 MΩ cm a 25°C.

Les fases mòbils han estat prèviament filtrades amb un filtre Waters de PTFE n° 5.

### 3.1.2. CARACTERÍSTIQUES DE L'EDAR I DE LA BIOMASSA NO ACLIMATADA

Al llarg dels experiments biològics es treballa amb biomassa no aclimatada obtinguda de la zona de recirculació de l'EDAR de Manresa, on es treballa amb sistemes d'una etapa (*single-sludge*). El valor d'alguns paràmetres operacionals de l'EDAR, corresponents a l'any 2009, es recullen a la Taula 3.2.

**Taula 3.2.** Paràmetres característics de l'EDAR de Manresa per l'any 2009.

	<b>Cabal</b>	<b>DQO<sub>entrada</sub></b>	<b>DQO<sub>sortida</sub></b>	<b>SST</b>	<b>SSV</b>	<b>Càrrega màssica</b>	<b>TRH</b>	<b>TRC</b>
	m <sup>3</sup> dia <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	mg l <sup>-1</sup>	%	kg <sub>DBO</sub> kg <sub>SSV</sub> <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	h	dies
Gener	27.686	648	36	3.223	77,8	0,10	19,4	33,2
Febrer	27.425	609	21	3.995	76,0	0,07	19,5	24,1
Març	27.523	707	48	3.501	72,4	0,09	19,5	28,7
Abril	29.577	540	31	3.550	72,9	0,09	18,1	26,3
Maig	27.632	574	38	3.628	73,0	0,07	19,4	27,5
Juny	27.169	563	34	3.119	72,9	0,08	19,7	30,5
Juliol	25.703	520	31	2.821	68,6	0,08	20,8	38,7
Agost	23.087	514	36	3.123	67,5	0,06	23,2	42,6
Setembre	25.991	537	33	2.667	66,7	0,09	20,6	43,6
Octubre	26.408	492	32	3.527	61,4	0,07	20,3	31,1

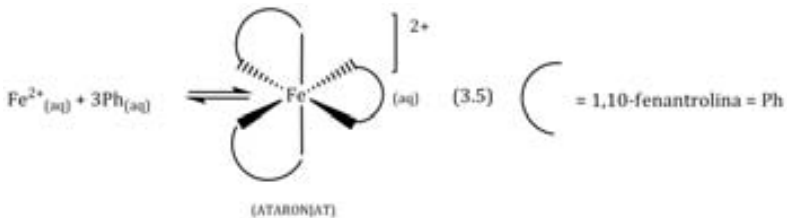
### 3.2. TÈCNiques, MÈTODES I PARÀMETRES ANALÍTICS

Les tècniques i mètodes analítics aplicats per determinar diversos paràmetres analítics, juntament amb l'equipament (analitzador/instrument/aparell/dispositiu) utilitzat, són esquematitzats a la Taula 3.3. Per alguns dels paràmetres analítics s'ha considerat que era oportú descriure detalladament el procediment analític seguit per tal de facilitar la reproducció d'aquest i, al mateix temps, informar de les limitacions que alguns d'ells presenten.

**Taula 3.3.** Tècniques i mètodes analítics aplicats i equipament utilitzat per a la determinació de varis paràmetres analítics.

Paràmetres analítics	Tècniques i mètodes analítics	Equipaments analítics
pH	Mesures puntuals. El pH s'ajusta amb NaOH 1M o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	- pH-metre <i>Crison</i> model 2000 - pH-metre <i>Crison</i> BASIC 20+
Temperatura	Els reactors venen proveïts d'una camisa que permet la recirculació d'aigua termostatitzada i el control de la temperatura de la dissolució	Termostat <i>Haake F3</i> Termostat <i>Haake D1</i>
Intensitat de corrent	Es treballa amb una intensitat de corrent constant en els AEOPs	Potenciostat-galvanostat <i>AMEL</i> Model 2051
Potencial elèctric	Es mesura el potencial de cel·la corresponent a una intensitat determinada en els AEOPs	Voltímetre <i>Kontron</i> DMM 665
Carboni Orgànic Total (TOC)	Determinació de la quantitat de matèria orgànica present a una mostra per diferència entre el carboni total (TC) i el carboni total inorgànic (TIC)	Analitzador de Carboni Orgànic Total SHIMADZU TOC-V <sub>CSH/CSN</sub>
Demanda Química d'Oxigen (DQO)	Determinació de la quantitat de matèria potencialment oxidable pel K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Vials de DQO comercials: 0 – 150 mg l <sup>-1</sup> DQO, <i>Aqualitic</i> <sup>®</sup>	- Digestor <i>Lovibond</i> <sup>®</sup> . COD-Reactor ET 108 - Espectofotòmetre <i>Lovibond</i> <sup>®</sup> PC <i>CHECKIT</i> <sup>®</sup> COD Vario
Demanda Bioquímica d'Oxigen en 5 dies (DBO <sub>5</sub> )	Determinació del consum d'oxigen per part d'una quantitat de biomassa determinada en 5 dies a través de la diferència de pressió d'una ampolla hermèticament tancada via sensors electrònics, a (20 ± 1)°C	- Termostat de DBO <i>WTW 2000 OxiTop</i> <sup>®</sup> <i>Box/115</i> - Sensors manomètric <i>WTW OxiTop</i> <sup>®</sup>
Oxigen dissolt (OD)	Mesura de l'oxigen dissolt en una dissolució utilitzant un elèctrode selectiu d'oxigen	Mesurador d'oxigen dissolt <i>EXTECH</i> model 407510
Sòlid en Suspensió Totals (SST)	Determinació dels sòlids orgànics i inorgànics en suspensió presents al sistema per filtració i escalfament a 103-105°C	Estufa <i>Memmert</i> ULM 400
Sòlid en Suspensió Volàtils (SSV)	Determinació de la biomassa present al sistema per combustió a 550°C	Mufla <i>Herotec</i> HE 27

Paràmetres analítics	Tècniques i mètodes analítics	Equipaments analítics
Radiació solar simulada	-	CPS ATLAS GmbH Sistema que emet radiació UV/vis a una potència mitjana de 550 W m <sup>-2</sup> . Presenta un espectre d'emissió semblant a l'espectre solar entre els 400 - 800nm. Entre 300 - 400nm ofereix una distribució espectral del 7% dels fotons emesos per la radiació solar. A longituds d'ona inferiors a 300nm, és del 0,5%.
Caracterització dels fotocatalitzadors suportats	XPS - Condicions d'ultra buit (< 10 <sup>-9</sup> Torr) - Font de Raigs X: Al K <sub>α</sub> (1486,6 eV) - Potència de treball: 150 W (10mA, 15 kV)	Analitzador XPS Kratos model Axis Ultra
	XRD - Font de Raigs X: Cu K <sub>α1</sub> (1,54056 Å) - Rang d'escaneig per a 2θ: 5 - 80° - Mida de pas d'escaneig: 0,0167°	Analitzador PANalytical X'Pert PRO MPD
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Valoració estàndard Determinació de la concentració de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> per ser utilitzat com a patró en la recta de calibratge. Aquest és valorat amb una dissolució de KMnO <sub>4</sub> que prèviament ha estat estandarditzada amb Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , patró primari. Reaccions 3.1 i 3.2: $2\text{MnO}_4^- \text{(VIOLETA)} + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{(aq)} + 16\text{H}^+ \text{(aq)} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} 10\text{CO}_2 \text{(g)} + 2\text{Mn}^{2+} \text{(INCOLOR)} \text{(aq)} + 8\text{H}_2\text{O} \text{(l)} \quad (3.1)$ $2\text{MnO}_4^- \text{(VIOLETA)} \text{(aq)} + 5\text{H}_2\text{O}_2 \text{(aq)} + 6\text{H}^+ \text{(aq)} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} 5\text{O}_2 \text{(g)} + 2\text{Mn}^{2+} \text{(INCOLOR)} \text{(aq)} + 8\text{H}_2\text{O} \text{(l)} \quad (3.2)$	-
	Espectroscòpia d'absorció UV/visible - Cel·les de quars d'1cm de longitud òptica - Escombrat espectral: 350 a 500 nm - Absorció del peroxocomplex de Ti(IV) (groc), a λ=408 nm i 25°C - Reacció 3.3: $\text{H}_2\text{O}_2 \text{(aq)} + \text{Ti}^{4+} \text{(aq)} + 2\text{SO}_4^{2-} \text{(aq)} \longrightarrow [\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-} \text{(aq)} + 2\text{H}^+ \text{(aq)} \quad (3.3)$ (GROC)	Espectrofotòmetre Unicam UV4 Prisma de doble feix.

Paràmetres analítics	Tècniques i mètodes analítics	Equipaments analítics
[Fe <sup>3+</sup> ]	<p><i>Espectroscòpia d'absorció UV/visible. Mètode del tiocianat</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cel·les de quars d'1cm de longitud òptica</li> <li>- Escombrat espectral: 450 a 550 nm</li> <li>- Absorció del complex [Fe(SCN)]<sup>2+</sup> (vermell), a λ=482 nm i 25°C</li> <li>- Reacció 3.4:</li> </ul> $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} \longrightarrow \underset{\text{(VERMELL)}}{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{(\text{aq})}} \quad (3.4)$	Espectrofotòmetre <i>Unicam</i> UV4 Prisma de doble feix.
[Fe <sup>2+</sup> ]	<p><i>Espectroscòpia d'absorció UV/visible. Mètode de la 1,10-fenantrolina</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cel·les de quars d'1cm de longitud òptica</li> <li>- Escombrat espectral: 450 a 550 nm</li> <li>- Absorció del complex [FePh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (ataronjat), a λ=508 nm i 25°C</li> <li>- Reacció 3.5:</li> </ul> 	Espectrofotòmetre <i>Unicam</i> UV4 Prisma de doble feix.
[Fe] <sub>total dissolt</sub>	<p><i>Espectroscòpia d'absorció UV/Vis. Mètode de la Ferrozina</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cel·les d'1cm de longitud òptica</li> <li>- Absorció del complex [Fe(Ferrozina)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (magenta), a una λ=562 nm i 25°C</li> <li>- Reaccions 3.6 i 3.7 (Sharpe 1996):</li> </ul> $4\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}_{(\text{aq})} \longrightarrow 4\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{N}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 6\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} \quad (3.6)$ <p style="text-align: center;">(clorhidrat d'hidroxilamina)</p> $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 3 \text{ Ferrozina}_{(\text{aq})} \xrightarrow[\text{pH}\sim 4,6]{\text{Tampó acètic/acetat}} [\text{Fe}(\text{Ferrozina})_3]^{2+}_{(\text{aq})} \quad (3.7)$ <p style="text-align: center;">(MAGENTA)</p>	Espectrofotòmetre <i>SHIMADZU UV-1601</i>



<i>Paràmetres analítics</i>	<i>Tècniques i mètodes analítics</i>	<i>Equipaments analítics</i>
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	<p><i>Cromatografia iònica</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Detector conductimètric <i>CDD-10AVP</i></li> <li>- Columna catiònica <i>Shodex IC KY-421</i> (125 mm x 4,6mm) Material d'empaquetament: sílice gel unida a grups carboxílics</li> <li>- Fase mòbil pel Fenton i SFF: 5 mM àcid tartàric, 2 mM àcid dipicolínic, 1,5 g l<sup>-1</sup> àcid bòric</li> <li>- Fase mòbil pel EF i SFEF: 5 mM àcid tartàric, 2 mM àcid dipicolínic, 1,5 g l<sup>-1</sup> àcid bòric, 1,5 mM 18-crown-6-ether</li> <li>- Flux = 1,0 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- T = 40°C</li> <li>- t<sub>R</sub> (Fenton i SFF) ≈ 3,9 minuts / t<sub>R</sub> (EF i SFEF) ≈ 4,4 minuts</li> </ul>	<i>SHIMADZU VP Series</i>
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	<p><i>Cromatografia iònica</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Detector conductimètric <i>CDD-10AVP</i></li> <li>- Columna aniònica <i>SHIM-PACK IC-A1</i> (10µm, 100 mm x 4,6mm) Resina d'intercanvi aniònic amb un suport de metacrilat Incorpora com a grups funcionals amonis quaternaris</li> <li>- Fase mòbil<sub>A</sub>: 1,0 mM àcid <i>p</i>-hidroxibenzoic, 1,1 mM <i>N,N</i>-dietiletanolamina; pH ≈ 8</li> <li>- Fase mòbil<sub>B</sub>: 2,5 mM àcid ftàlic, 2,4 mM TRIS; pH ≈ 4</li> <li>- Flux = 1,5 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- T = 40°C</li> <li>- t<sub>R</sub> (fase mòbil<sub>A</sub>) ≈ 6,1 minuts / t<sub>R</sub> (fase mòbil<sub>B</sub>) ≈ 4,0 minuts</li> </ul>	<i>SHIMADZU VP Series</i>
[α-MPG]	<p><i>HPLC</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Detector de UV/vis <i>SPD-10AVP</i>, λ=220 nm</li> <li>- Columna <i>Phenomenex C18</i> (LUNA 5 µm, 250 mm x 4,6 mm)</li> <li>- Fase mòbil: Dissolució 50 mM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ajustada a pH=2,5 amb NaOH</li> <li>- Flux = 0,7 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- T<sub>ambient</sub></li> <li>- Volum (alíquotes injectades)= 20 µl</li> <li>- t<sub>R</sub> ≈ 13,9 minuts</li> </ul>	<i>SHIMADZU VP Series (LC-10AD)</i>

Paràmetres analítics	Tècniques i mètodes analítics	Equipaments analítics
[Hidroquinona]	<p style="text-align: center;"><i>HPLC</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Detector de UV, <math>\lambda=285</math> nm</li> <li>- Columna <i>Nucleosil 100-5 C18</i> Marcherey Nagel (250 mm x 4,6 mm)</li> <li>- Fase mòbil: 60 % acetonitril : 40 % àcid acètic a l'1% (v/v)</li> <li>- Flux = 1,0 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- T<sub>ambient</sub></li> <li>- Volum (alíquotes injectades)= 10 <math>\mu</math>l</li> <li>- t<sub>R</sub> <math>\approx</math> 3,07 minuts</li> </ul>	SHIMADZU VP Series (LC-2010A)
Identificació i seguiment dels àcids carboxílics alifàtics	<p style="text-align: center;"><i>a) HPLC</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Detector de UV/vis <i>SPD-10AVP</i>, <math>\lambda=210</math> nm</li> <li>- Columna <i>Bio-Rad Aminex HPX 87H</i> (300 mm x 7,8 mm)</li> <li>- Fase mòbil: dissolució 4 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>- Flux = 0,6 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- T = 35°C</li> <li>- Volum (alíquotes injectades)= 20 <math>\mu</math>l</li> </ul>	SHIMADZU VP Series (LC-10AD)
	<p style="text-align: center;"><i>b) Liofilització–Sililació–GC-MS</i></p> <p>Condicions cromatogràfiques:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Injecció: mode <i>splitless</i></li> <li>- Columna apolar <i>HP-5MS 5%Phenyl Metyl Siloxane</i> (30m x 0,25 mm)</li> <li>- Gas portador: He</li> <li>- Flux = 1,0 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- Rampa de T: 80°C durant 1min.; 7°C min<sup>-1</sup> fins a 150°C i mantenir-la durant 5 min; 7°C min<sup>-1</sup> fins a 200°C i mantenir-la durant 5 min</li> <li>- T<sub>injector</sub> = 250°C / T<sub>detector</sub> = 290°C</li> </ul> <p>Espectrometria de masses: Ionització per impacte electrònic (EI+), a 70eV</p>	Cromatògraf de gasos <i>Hewlett-Packard 5890</i> Series II acoblat a un espectrofotòmetre de masses <i>Hewlett-Packard 5959 A</i>

Paràmetres analítics	Tècniques i mètodes analítics	Equipaments analítics
Identificació intermedis aromàtics	<p style="text-align: center;"><i>a) SPE–GC-MS</i></p> <p>Condicions cromatogràfiques:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Injecció: mode <i>split</i></li> <li>- Columna semi-polar <i>HP-Innowax</i> 25 µm(30 m x 0,25 mm)</li> <li>- Gas portador: He</li> <li>- Flux = 1,0 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- Rampa de T: 50°C durant 3min; 10°C min<sup>-1</sup> fins a 300°C i mantenir-la durant 5 min</li> <li>- T<sub>injector</sub> = 250°C / T<sub>detector</sub> = 290°C</li> </ul> <p>Espectrometria de masses:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ionització en fase gasosa per la tècnica d'impacte electrònic (EI+), a 70eV</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SPE :Oasis HLB®</li> <li>- Cromatògraf de gasos <i>Hewlett-Packard</i> 5890 Series II acoblat a un espectrofotòmetre de masses <i>Hewlett-Packard</i> 5959 A</li> </ul>
	<p style="text-align: center;"><i>b) SPE–Siliació–GC-MS</i></p> <p>Condicions cromatogràfiques:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Injecció: mode <i>splitless</i></li> <li>- Columna apolar <i>HP-5MS 5%Phenyl Metyl Siloxane</i> (30 m x 0,25 mm)</li> <li>- Gas portador: He</li> <li>- Flux = 1,0 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- Rampa de T: 50°C durant 3min; 10°C min<sup>-1</sup> fins a 300°C i mantenir-la durant 5 min</li> <li>- T<sub>injector</sub> = 250°C / T<sub>detector</sub> = 290°C</li> </ul> <p>Espectrometria de masses:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ionització en fase gasosa per la tècnica d'impacte electrònic (EI+), a 70eV</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SPE :Oasis HLB®</li> <li>- Cromatògraf de gasos <i>Hewlett-Packard</i> 5890 Series II acoblat a un espectrofotòmetre de masses <i>Hewlett-Packard</i> 5959 A</li> </ul>
	<p style="text-align: center;"><i>c) SPE–LC-MS</i></p> <p>Condicions cromatogràfiques:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Columna <i>Phenomenex</i> C18 (LUNA 5 µm, 250 mm x 4,6 mm)</li> <li>- Fase mòbil: Dissolució 0,05% àcid acètic</li> <li>- Flux = 0,4 ml min<sup>-1</sup></li> <li>- T = 40°C</li> </ul> <p>Espectrometria de masses:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ionització per la tècnica d'electroevaporització (ESI+)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SPE :Oasis MCX®</li> <li>- Cromatògraf de líquids <i>Agilent</i> 1200 Series acoblat a un espectrofotòmetre de masses de triple quadrupol <i>API 3000</i></li> </ul>

### **3.2.1. CARBONI ORGÀNIC TOTAL (TOC)**

En aquesta tesi doctoral, s'assumeix que el carboni orgànic total (TOC, sigles en anglès) equival al carboni orgànic dissolt ja que les mostres han estat filtrades prèviament a l'anàlisi corresponent amb un filtre de PTFE (Whatman) de 0,45 µm de mida de porus.

La determinació del TOC s'utilitza per avaluar l'evolució del grau de mineralització en els tractaments de l'aigua residual.

L'analitzador de TOC emprat consta de quatre parts: un sistema d'injecció, una cambra de combustió, un detector d'infraroig no dispersiu (NDIR, sigles en anglès) i un processador de dades.

La mesura del carboni total (TC, sigles en anglès) es basa en la combustió de dissolucions aquoses: s'injecta automàticament un volum determinat de mostra (20 µl o 50 µl, depenent del rang de TC en que es mesuri), que en contacte amb un flux (150 ml min<sup>-1</sup>) d'aire d'elevada puresa (lliure de CO<sub>2</sub>), és transformat en un aerosol. Aquest és conduït a la cambra de combustió on és oxidat completament, generant com a productes principals aigua i diòxid de carboni. La combustió té lloc a 680°C i està facilitada per la presència de platí (suportat sobre boles d'alúmina) com a catalitzador. Seguidament, la mostra tractada és deshumidificada i arriba al NDIR, utilitzat per determinar diòxid de carboni en mostres gasoses. El senyal analògic obtingut, que segueix una distribució normal Gaussiana, és digitalitzat i transformat al valor corresponent de TC a través de les rectes patró prèviament informatitzades mitjançant un processador de dades. En una injecció posterior (32 o 50 µl, depenent del rang de carboni inorgànic en el que es mesuri) de la mateixa mostra, s'avalua la quantitat de carboni inorgànic total (TIC, sigles en anglès). El volum injectat és acidificat mitjançant àcid fosfòric (25% p/v), transformant el carbonat i l'hidrogencarbonat a diòxid de carboni. Seguidament, es purga amb aire per eliminar el diòxid de carboni de la dissolució, el qual serà detectat posteriorment, donant la mesura de carboni inorgànic total. El TOC s'obté per diferència entre el carboni total i l'inorgànic.

Les mostres han estat quantificades per duplicat. El coeficient de variació entre ambdós valors és igual o inferior al 2%.

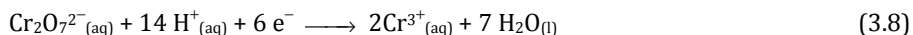
S'han realitzat dues rectes de calibratge per a les mesures de TC (0–100 mg l<sup>-1</sup>; 100–1000 mg l<sup>-1</sup>). S'ha utilitzat com a patró primari l'hidrogenftalat de potassi. La recta de TIC està compresa entre 0–100 mg l<sup>-1</sup>. S'ha utilitzat com a patró primari una dissolució de carbonat de sodi / hidrogencarbonat de sodi.

L'aparell s'ha calibrat periòdicament (3–6 mesos). Regularment, s'injecten dissolucions estàndard per comprovar el bon funcionament de l'equipament.

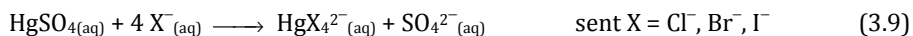
### 3.2.2. DEMANDA QUÍMICA D'OXÍGEN (DQO)

La demanda química d'oxigen és la mesura indirecta de l'oxigen necessari per oxidar completament les substàncies, orgàniques i inorgàniques, susceptibles de reaccionar amb agents químics fortament oxidants. S'utilitza per determinar el contingut de matèria orgànica d'una mostra, expressada en  $\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$ .

La demanda química d'oxigen ha estat avaluada seguint el *Mètode colorimètric, a reflux tancat* proposat per *Standard Methods 5220 D* (APHA 1992). Un determinat volum de la mostra (2 ml) és sotmès a  $150^\circ\text{C}$  durant 2 hores (en un digestor) en un medi amb excés de dicromat de potassi ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) i en condicions fortament àcides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Seguidament, la dissolució es deixa refredar a temperatura ambient. En el nostre cas, la digestió té lloc en vials de vidre segellats, subministrats per Aqualytic® amb els que es pot determinar una DQO d'entre 0–150  $\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$  i a on s'hi troben presents les quantitats adequades de cada reactiu. En aquest procés, tota substància amb capacitat per ser oxidada reacciona amb el dicromat (groc), el qual es redueix a ió cròmic (verd) (reacció 3.8). La reducció de la quantitat de dicromat comporta una reducció de la radiació absorbida per aquest compost i, conseqüentment, una reducció de l'absorbància mesurada a 430 nm. Aquesta diferència és mesurada i quantificada mitjançant un espectrofotòmetre que ha estat calibrat per donar directament el valor de la DQO.



L'interès de la determinació de la DQO rau en el fet de poder-la relacionar amb la quantitat de matèria orgànica en dissolució. La presència de substàncies potencialment oxidables, com els halurs, el peròxid d'hidrogen, el nitrit (no l'amoni), el sulfat, l'ió fèrric, etc. interfereixen en la mesura. L'eliminació prèvia de quantitats significatives d'aquests interferents és necessària per correlacionar exclusivament la DQO amb la matèria orgànica. Altres limitacions d'aquest mètode es troben en les substàncies orgàniques volàtils, que no serien quantificades mitjançant aquest procediment degut a que es trobarien en fase gasosa (ja que la temperatura de treball és de  $150^\circ\text{C}$ ). L'addició de sulfat de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) com a catalitzador dóna lloc a una major eficiència oxidativa d'aquests compostos. No obstant, el catió plata reacciona amb halurs formant un precipitat. Per minimitzar-ho, l'addició de sulfat de mercuri ( $\text{HgSO}_4$ ) és adequada, ja que aquest complexa els halurs i dóna lloc a halocomplexes de diferent grau de coordinació. Els més freqüents són  $\text{HgX}_4^{2-}$ , a excepció del  $\text{F}^-$  que forma el complex  $\text{HgF}_2^+$  (reacció 3.9) (Burriel et al. 2000):



En el nostre cas, ha estat necessària l'eliminació prèvia del peròxid d'hidrogen de la mostra. El pretractament seguit es descriu a continuació:

- 1,0 ml de la mostra a avaluar, prèviament neutralitzada amb NaOH 1M, és diluït a 5,0 ml en un matràs aforat que conté la quantitat adequada de sulfat de sodi per oxidar el peròxid d'hidrogen. La dilució és necessària per obtenir un rang de DQO de la mostra situat entre 0–150 mg l<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>.
- Oxigenació de l'anterior dissolució durant 10 minuts per tal d'eliminar l'excés de sulfat.
- 2,0 ml de la mostra diluïda es sotmeten al tractament descrit anteriorment.

Paral·lelament a la mesura de les mostres problema, es duen a terme diversos blancs amb aigua ultra pura Milli-Q. L'exactitud de les mesures subministrades per l'espectrofotòmetre ha estat corroborada periòdicament amb la preparació i mesura de dissolucions patró d'hidrogenftalat de potassi corresponents a 100 mg l<sup>-1</sup> DQO.

Les mostres han estat quantificades per duplicat. El coeficient de variació entre ambdós valors és igual o inferior al 4%.

### **3.2.3. PERÒXID D'HIDROGEN**

#### **3.2.3.1. VALORACIÓ AMB PERMANGANAT DE POTASSI**

Aquest procediment és utilitzat per determinar l'exactitud del valor experimental de peròxid d'hidrogen a l'ampolla de 33% p/v.

La valoració estàndard de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> té lloc en medi àcid, utilitzant una dissolució de KMnO<sub>4</sub> 0,02 M prèviament estandarditzada amb un patró primari, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (reacció 3.1); el KMnO<sub>4</sub> no és un patró primari degut a la tendència a reduir-se a MnO<sub>2</sub>. A partir del volum de KMnO<sub>4</sub> gastat i seguint l'estequiometria de la reacció 3.2, es pot calcular la concentració experimental de peròxid d'hidrogen.

Cal treballar en condicions fortament àcides per evitar que els protons es converteixin en el reactiu limitant de la reacció 3.2 i, alhora, afavorir la formació de Mn<sup>2+</sup> (ja que la reducció de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> a Mn<sup>2+</sup> té lloc a través de l'intermedi MnO<sub>2(s)</sub>, estable en medi bàsic). Treballar a temperatura elevada també és un factor clau per accelerar la velocitat de la reacció.

Les mostres han estat quantificades per triplicat. El coeficient de variació entre els valors és igual o inferior al 2%.

### **3.2.3.2. ESPECTROSCÒPIA D'ABSORCIÓ UV/VISIBLE DEL PEROXOCOMPLEX DE Ti(IV)**

El mètode analític utilitzat es basa en la detecció i quantificació del peròxid d'hidrogen a partir de la mesura espectrofotomètrica de l'absorbància del peroxocomplex de Ti (IV) format a partir de la reacció 3.3 entre el peròxid d'hidrogen i el titani (IV) (Welcher 1975). És un mètode més ràpid i exacte que la permanganometria, especialment perquè en aquesta última interfereixen les espècies reductores que es podrien trobar a la dissolució.

La dissolució final ha de tenir una quantitat de peròxid d'hidrogen del 3% en pes aproximadament, i una concentració d'àcid sulfúric de 0,75–1,75 M per tal d'evitar la presència de  $\text{HSO}_4^-$ , la condensació d'àcid metatitànic, i eliminar les interferències d'hidroxo-complexes.

Es prepara una dissolució de  $\text{TiO}(\text{SO}_4)$  20 mM en 1 l, pesant 3,2 g d'aquest compost prèviament deshumidificat i addicionant-lo en un vas de precipitats que conté 180 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96% en suau ebullició. Després de 10 minuts, la mescla es deixa refredar. Posteriorment, es transvasa a un matràs aforat de 1,0 l i s'enrasa.

Un volum de 0,5 ml de la mostra que conté  $\text{H}_2\text{O}_2$  s'addiciona a 4,0 ml de la dissolució de Ti (IV) i a 1,5 ml de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M, i s'enrasa a 10,0 ml. L'absorbància del complex resultant, de color groc, és mesurada a 408 nm i a 25°C. A través de la interpolació del valor d'absorbància a la recta patró (Abs vs  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ), es quantifica el valor de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$$\text{Recta patró: Abs} = 0,71 [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,01 \quad R^2 = 0,9968$$

Les mostres han estat quantificades per duplicat. El coeficient de variació entre ambdós valors és igual o inferior al 2%.

### **3.2.4. ESPÈCIES DE FERRO EN DISSOLUCIÓ ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ i $\text{Fe}_{\text{total}}$ )**

#### **3.2.4.1. CATIÓ FERRÓS. ESPECTROSCÒPIA D'ABSORCIÓ UV/VISIBLE DEL COMPLEX $\text{Fe}^{2+}$ – 1,10-fenantrolina**

L'ió ferrós present en dissolució és analitzat seguint el mètode colorimètric de la 1,10-fenantrolina (Sandell 1959; Furman 1975) en el que l'absorbància del complex format entre aquests dos reactius és mesurada per espectrofotometria a 508 nm i 25°C.

Per dur a terme aquest mètode analític, cal que el pH de la dissolució estigui comprès entre 2–9, sent el pH òptim al voltant de 3. Entre un pH 2,9–3,5 la intensitat del color del complex format depèn fortament de la concentració inicial de la 1,10-fenantrolina, de

manera que si aquesta concentració és relativament elevada, la lectura d'absorbància no es manté estable al llarg del temps.

Possibles interferents en aquest mètode són: agents oxidants que puguin oxidar l'ió ferrós a fèrric; substàncies que tinguin una major afinitat pel Fe(II) que la 1,10-fenantrolina; varis metalls que es puguin complexar amb la 1,10-fenantrolina ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), així com substàncies acolorides presents a la mostra a analitzar que absorbeixin a 508 nm.

En el nostre cas, la matriu de l'aigua residual tractada mitjançant els AOP/AEOPs, inicialment contaminada amb  $\alpha$ -MPG, és complexa i provoca que la lectura d'absorbància no sigui estable al llarg del temps i que els resultants siguin incongruents. És per aquest motiu que no s'ha pogut quantificar el Fe(II) seguint aquest mètode. Tot i així, s'han realitzat mesures de Fe(II) i Fe(III) en aigües no contaminades amb  $\alpha$ -MPG sotmeses a un AOP/AEOP per comprovar la seva relació i evolució.

Tenint en compte aquestes limitacions, el procediment acordat és el següent: addicionar 2,5 ml de la mostra problema a 0,4 ml de 1,10-fenantrolina monohidratada al 0,25 % i enrasar-ho a un matràs aforat de 5,0 ml. El temps de reacció escollit per a la lectura de l'absorbància és de 5 minuts. La temperatura de treball és de 25°C.

El pH de la mostra està al voltant de 3. A més a més, en el cas de l'EF i del SFEF, la matriu de la mostra conté 50mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Els patrons s'han de preparar en aquestes mateixes condicions.

$$\text{Recta patró: Abs} = 0,20[\text{Fe}^{2+}] - 0,00 \quad R^2 = 0,9999$$

Les mostres han estat quantificades per duplicat. El coeficient de variació entre ambdós valors és igual o inferior al 2%.

#### **3.2.4.2. CATIÓ FÈRRIC. ESPECTROSCÒPIA D'ABSORCIÓ UV/VISIBLE DEL COMPLEX $\text{Fe}^{3+}-\text{SCN}^-$**

L'ió fèrric es determina seguint el mètode analític descrit per Sandell (1959).

La presència i quantificació d'aquest ió es determina a través de la mesura d'absorbància que presenta el complex que forma amb el  $\text{SCN}^-$ , a 482 nm. Els paràmetres que interfereixen en la mesura d'absorbància són: la concentració inicial de  $\text{SCN}^-$ , ja que en funció d'aquesta es poden formar una sèrie de complexos representats per  $[\text{Fe}(\text{CNS})_n]^{3-n}$  on  $n=1-6$  (a baixes concentracions, el complex predominant és  $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$ ); el tipus d'àcid present (l'àcid sulfúric redueix la intensitat de color degut al complex entre el  $\text{Fe}^{3+}$  i el  $\text{SO}_4^{2-}$ ); el temps de reacció, sent imprescindible la mesura d'absorbància en un temps



concret, estipulat als 3 minuts; la influència de la temperatura també és notòria, de manera que s'ha de treballar a temperatura constant (25°C); l'exposició del complex a la llum pot influir en la lectura d'absorbància degut a la descomposició d'aquest; l'oxalat també és un interferent important a causa de la major tendència del Fe(III) a complexar-s'hi (  $\text{Log } K_{\text{FeSCN}^{2+}} = 2,3$ ;  $\text{Log } K_{\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}} = 6,2$ ;  $\text{Log } K_{\text{FeC}_2\text{O}_4^{+}} = 8,0$ ;  $\text{Log } K_{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}} = 18,5$  ) (Aguilar et al. 2006).

En el nostre cas, tampoc és possible la quantificació i seguiment de la concentració de Fe(III) en l'aigua tractada amb els AOP/AEOPs mitjançant aquest mètode analític com a conseqüència de l'elevat nombre d'interferències. La solució és la mateixa que la adoptada pel Fe(II). L'alternativa per determinar ambdós ions en dissolució hauria estat l'espectrometria d'absorció atòmica, per exemple.

El procediment seguit és el següent: afegir 2,0 ml de la mostra problema a 3,0 ml de NaSCN 0,5 M i enrasar-ho a un matràs aforat de 5,0 ml. El temps de reacció escollit per a la lectura de l'absorbància és de 3 minuts. La temperatura de treball és de 25°C.

$$\text{Recta patró: Abs} = 0,16[\text{Fe}^{3+}] - 0,00 \quad R^2 = 0,9992$$

Les mostres han estat quantificades per duplicat. El coeficient de variació entre ambdós valors és igual o inferior al 2%.

### 3.2.4.3. FERRO TOTAL EN DISSOLUCIÓ. MÈTODE DE LA FERROZINA

El ferro total en dissolució es determina seguint el mètode analític descrit per Stookey (1970); i millorat, posteriorment, per Gibbs C.R. (1976) i Gibbs M.M. (1979). Es basa en el mètode de la Ferrozina.

Consisteix en la mesura d'absorbància a 562 nm del complex format entre l'ió ferrós i la Ferrozina (reacció 3.7). Per tal de quantificar el ferro total en dissolució és necessari que el Fe(III) es redueixi a Fe(II), de manera que s'afegia clorhidrat d'hidroxilamina com a agent reductor (reacció 3.6). Gibbs (1979) explica que si es treballa a pH~4,5 es redueixen les interferències del coure, cobalt i níquel; és per aquest motiu que s'utilitza una dissolució tampó d'àcid acètic/acetat de sodi que manté el pH al voltant de 4,6.

La dissolució final ha de presentar quantitats de ferro total dissolt inferiors a 1 mg l<sup>-1</sup>, per tal que es compleixi la llei de Lambert-Beer.

Les quantitats de reactius utilitzades per a un volum total de 10,0 ml són: 1,6 ml de mostra; 200 µl de Ferrozina 4,9·10<sup>-3</sup> M; 100 µl de clorhidrat d'hidroxilamina 10% (p/p); 500 µl de dissolució tampó d'àcid acètic/acetat de sodi.

Recta patró:  $\text{Abs} = 0,41[\text{Fe}]_{\text{total dissolt}} - 0,00$        $R^2 = 0,9997$

Les mostres han estat quantificades per duplicat. El coeficient de variació entre ambdós valors és igual o inferior al 2%.

### **3.2.5. ÀCIDS CARBOXÍLICS ALIFÀTICS**

La detecció d'alguns àcids carboxílics alifàtics generats durant el tractament depuratiu de l'aigua residual contaminada amb  $\alpha$ -MPG s'ha realitzat per HPLC i per GC-MS (prèvia liofilització). El procediment analític seguit quan s'utilitza aquesta última tècnica es descriu detalladament en aquest apartat.

Als 40 minuts de tractament de l'aigua residual amb el procés d'EF a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 25 ml de mostra es congelen amb  $\text{N}_2$  líquid. Posteriorment, es liofilitza el sòlid (s'elimina l'aigua de la mostra per sublimació, treballant a  $-55^\circ\text{C}$  i en condicions de buit).

A la mostra liofilitzada cal eliminar el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  emprat com a electròlit de fons en els AEOPs. Per aconseguir-ho, s'addicionen 5 ml d'acetat d'etil al vas de precipitats on es troba el sòlid i, seguidament, es filtra per gravetat. El filtrat conté els àcids carboxílics alifàtics, mentre que en el filtre hi resta el sulfat de sodi.

A continuació, es procedeix a la sililació dels compostos que ho permetin: s'addicionen 200  $\mu\text{l}$  d'agent sililant *N,O*-Bis-(trimetilsilil)-acetamida (BSA) al vial on es troba el filtrat, i s'agita durant 20 minuts a  $60^\circ\text{C}$ . L'etapa de derivatització disminueix la polaritat dels compostos sililats i augmenta llur volatilitat fent-los més fàcilment cromatografiats, en aquest cas ja que s'utilitza una columna apolar.

Les condicions cromatogràfiques especificades a la Taula 3.3, apartat *Identificació i seguiment dels àcids carboxílics alifàtics b)*, han estat descrites prèviament per Andreozzi (2003).

### **3.2.6. COMPOSTOS INTERMEDIS AROMÀTICS**

El procés escollit per determinar els compostos intermedis aromàtics generats al llarg del tractament depuratiu de l'aigua residual contaminada amb  $\alpha$ -MPG ha estat el d'EF a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , entre els 10–60 minuts. Aquest tractament presenta una velocitat de mineralització lenta comparada amb la del procés de SFF i SFEF, fet que possibilita un interval de temps superior per analitzar aquests compostos.

La seva detecció s'ha dut a terme mitjançant tres procediments analítics diferents:

## a) SPE–GC(columna semi-polar)-MS

Pretractament: *extracció en fase sòlida* (SPE, sigles en anglès)

- S'utilitza un cartutx *Waters Oasis*<sup>®</sup> HLB (vàlid per a separacions de compostos àcids, bàsics i neutres com a conseqüència de que la seva fase estacionària està formada per una proporció adequada dels monòmers *N*-vinilpirrolidona (hidrofilic) i divinilbencè (lipofilic)).
- L'acondicionament de la fase estacionària es duu a terme amb 1ml de metanol/1ml d'aigua milli-Q.
- 70 ml de l'aigua residual tractada amb el procés d'EF a 100 mA cm<sup>-2</sup> entre els 10–60 minuts s'injecten a través del cartutx amb l'ajuda d'un èmbol.
- Els compostos aromàtics retinguts a la fase estacionària s'elueixen posteriorment amb la injecció successiva de dos dissolvent orgànics de diferent polaritat: metanol (1ml), amb un índex de polaritat de 5,1, i dietil èter (1ml), amb un índex de 2,8 (Byers 2003).
- Evaporació fins a sequedat del dissolvent orgànic mitjançant un corrent d'argó. Seguidament, s'hi addiciona 1 ml d'acetat d'etil.

GC-MS seguint les condicions descrites a la Taula 3.3 apartat *Identificació intermedis aromàtics a*).

## b) SPE–Sililació–GC(columna apolar)-MS

SPE

- En aquest cas, també s'utilitza un cartutx *Waters Oasis*<sup>®</sup> HLB.
- L'acondicionament de la fase estacionària es duu a terme amb 1ml de metanol/1ml d'aigua milli-Q.
- 70 ml de l'aigua residual tractada amb el procés d'EF a 100 mA cm<sup>-2</sup> entre els 10–60 minuts s'injecten a través del cartutx amb l'ajuda d'un èmbol.
- Els compostos aromàtics retinguts a la fase estacionària s'elueixen posteriorment amb 2 ml d'acetonitril o bé 2 ml de metanol.

*Sililació dels intermedis*

Evaporació fins a sequedat del dissolvent orgànic mitjançant un corrent d'argó. Addició d'1 ml d'acetat d'etil (el qual presenta un índex de polaritat de 4,4, inferior al de l'acetonitril o al del metanol, que són de 5,8 i 5,1, respectivament (Byers 2003) per tal de facilitar la sililació dels intermedis, duta a terme posteriorment). Seguidament, s'hi addicionen 200 µl de l'agent sililant BSA (*N,O*-Bis-(trimetilsilil)-acetamida). La dissolució s'agita a 60°C durant 20 minuts per a que tingui lloc la reacció.

GC-MS seguint les condicions descrites a la Taula 3.3 apartat *Identificació intermedis aromàtics b*).

c) SPE-LC-MS

SPE

- S'utilitza un cartutx *Waters Oasis*<sup>®</sup> MCX (fase estacionària polimèrica formada per grups sulfòxid que permeten un intercanvi catiònic fort).
- L'acondicionament de la fase estacionària es duu a terme amb 1ml metanol/1ml d'aigua milli-Q.
- 70 ml de l'aigua residual tractada amb el procés d'EF a 100 mA cm<sup>-2</sup> entre els 10-60 minuts s'injecten a través del cartutx amb l'ajuda d'un èmbol.
- Els compostos aromàtics retinguts a la fase estacionària s'elueixen posteriorment amb la injecció successiva de dos dissolvent orgànics de diferent polaritat: metanol (1ml) i dietil èter (1ml).
- Evaporació fins a sequedat del dissolvent orgànic mitjançant un corrent d'argó. Seguidament, s'hi addiciona 1 ml d'aigua Milli-Q.

LG-MS seguint les condicions descrites a la Taula 3.3 apartat *Identificació intermedis aromàtics c*).

És interessant descriure breument les tècniques d'ionització de la mostra utilitzades en l'espectrometria de masses:

- Impacte electrònic (EI+). La mostra volatilitzada ( $M_{\text{gas}}$ , a temperatura elevada i pressions inferiors a  $10^{-5}$  mbar) és bombardejada amb un feix d'electrons d'alta energia (70 eV). Aquesta energia és suficient per produir la ionització de la molècula del compost (formació de l'ió molecular,  $M^{\bullet+}$ ) i generar la fragmentació del mateix compost, fet que permet obtenir informació sobre l'estructura d'aquest.
- Electroevaporització (ESI+). Els ions es generen directament a la dissolució aquosa o orgànica (o la mescla d'ambdós) mitjançant la formació d'un esprai en presència d'un camp elèctric (3-8 kV). Les gotes que formen l'esprai disminueixen de mida, donant lloc a un augment de la densitat de la càrrega elèctrica en la seva superfície. Quan la repulsió entre càrregues d'igual signe és suficientment gran com per superar les forces de cohesió superficial, s'alliberen els ions deixant les gotes de mostra carregades i sent dirigides cap a l'analitzador mitjançant l'aplicació de buits creixents, que van des de pressió atmosfèrica, a la introducció de la mostra, fins a valors de  $10^{-9}$  atm a la zona de l'analitzador. El nombre de càrregues retingudes per l'analit depèn de factors com la composició i el pH del dissolvent, i de la naturalesa de la mostra. S'obtenen senyals que corresponen a ions del tipus  $(M+nH)^{n+}$ , on els protons han estat subministrats pel dissolvent àcid.

### 3.2.7. SÒLIDS EN SUSPENSÍO TOTALS (SST)

És una mesura de la quantitat total de sòlids (orgànics i inorgànics) en suspensió en una dissolució aquosa, que poden ser separats de l'aigua per filtració a través d'un paper de filtre estandarditzat.

S'ha seguit el procediment descrit a l'*Standard Methods 2540 D* (APHA 1992) basat en la filtració d'un determinat volum de mostra i posterior assecament entre 103–105°C:

- Un filtre de fibra de vidre (Filter-Lab<sup>®</sup> MFV4 de 2,7 µm) és acondicionat a 550°C en una mufla durant 30 minuts. Posteriorment, es deixa refredar a temperatura ambient al dessecador i, seguidament, es pesa ( $m_{\text{paper filtre}}$ ).
- Un determinat volum de mostra homogènia ( $V_{\text{mostra}}$ ) és filtrat a través del filtre de fibra de vidre prèviament acondicionat i pesat.
- El sòlid filtrat es manté a l'estufa entre 103–105°C fins que la massa sigui constant, aproximadament 2 hores. Posteriorment, aquest sòlid serà assecat a temperatura ambient al dessecador i, seguidament, pesat ( $m_{\text{paper filtre} + \text{SST}}$ ).
- L'increment de massa del paper de filtre per volum de mostra filtrat correspon al valor de SST (en  $mg\ l^{-1}$ , seguint l'equació 3.1 i tenint en compte que les unitats de la massa són  $g$  i les del volum,  $ml$ ):

$$SST = \left( \frac{(m_{\text{paper filtre} + \text{SST}}) - (m_{\text{paper filtre}})}{V_{\text{mostra}}} \right) \cdot 10^6 \quad (\text{equació 3.1})$$

### 3.2.8. SÒLIDS EN SUSPENSÍO VOLÀTILS (SSV)

És una mesura de la quantitat de matèria volàtil en suspensió en una dissolució aquosa, assimilable a la quantitat de biomassa. S'ha seguit el procediment descrit a l'*Standard Methods 2540 E* (APHA 1992).

Aquest procediment és una continuació de l'anterior. El filtre de fibra de vidre amb els SST es crema en una mufla a 550°C durant 30 minuts (eliminant els sòlids volàtils). Seguidament, es deixa refredar a temperatura ambient al dessecador i es pesa ( $m_{\text{paper filtre} + (\text{SST} - \text{SSV})}$ ). La disminució de la massa per volum de mostra es considera la quantitat de biomassa present al sistema, SSV (en  $mg\ l^{-1}$ , seguint l'equació 3.2 i tenint en compte que les unitats de la massa són  $g$  i les del volum,  $ml$ ):

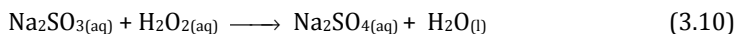
$$SSV = \left( \frac{(m_{\text{paper filtre} + \text{SST}}) - (m_{\text{paper filtre} + (\text{SST} - \text{SSV})})}{V_{\text{mostra}}} \right) \cdot 10^6 \quad (\text{equació 3.2})$$

### 3.2.9. DEMANDA BIOQUÍMICA D'OXÍGEN EN 5 DIES (DBO<sub>5</sub>)

La DBO<sub>5</sub> s'assimila a l'oxigen molecular (en  $mg\ l^{-1}\ O_2$ ) utilitzat durant un període d'incubació de 5 dies per la degradació bioquímica de la matèria orgànica i per tota aquella oxidació de matèria inorgànica (ió sulfit, ió ferrós, peròxid d'hidrogen, les formes reduïdes de nitrogen, etc.) que pugui dur a terme la biomassa. La mesura té lloc a pH 6,5–7,5 i a ( $20 \pm 1$ )°C.

*A priori*, la DBO<sub>5</sub> s'utilitza per determinar la quantitat de matèria orgànica biodegradable present en un volum de mostra determinat, en 5 dies. Per aquest motiu, és necessari eliminar de la mostra els següents interferents:

- Demanda de nitrogen (amoni, àcid oxàmic, nitrit, etc.). S'utilitza un agent inhibidor de la nitrificació, com per exemple *N*-al·litiourea.
- Ió ferrós. En el nostre cas, la quantitat total de ferro en dissolució ha estat de  $10\ mg\ l^{-1}$ . Tenint en compte les posteriors dilucions de la mostra, la quantitat d'oxigen consumit, suposant que la totalitat del ferro en dissolució fos Fe(II) correspondria a una DBO<sub>teòrica</sub> aproximada de  $0,3\ mg\ l^{-1}\ O_2$  (considerant una DBO aproximada del 80% de la DQO), quantitat insignificant respecte al valor total. Es va resoldre no dur a terme el pretractament de precipitació del ferro en dissolució.
- Peròxid d'hidrogen. La quantitat d'aquest reactiu en excés s'elimina amb sulfit de sodi, seguint la reacció 3.10. Posteriorment, el sulfit s'oxida a sulfat, per evitar la seva interferència en el valor de DBO<sub>5</sub> i llur toxicitat en la biomassa utilitzada, mitjançant un corrent d'aire sintètic durant 10 minuts.



Per a la determinació de la DBO<sub>5</sub> es segueix el procediment descrit a l'*Standard Methods 5210 B* (APHA 1992). S'utilitzen botelles tancades hermèticament mitjançant un tap que conté un manòmetre. El consum d'oxigen durant 5 dies crearà una reducció de la pressió dins l'ampolla, que serà mesurada diàriament pel manòmetre i transformada en un valor de DBO. A la boca de l'ampolla es col·loca una goma foradada per la part superior que conté varies pastilles de NaOH. Aquestes reaccionaran amb el CO<sub>2</sub> generat al llarg del procés, assegurant que la variació de la pressió a dins l'ampolla sigui deguda a la variació d'oxigen. El volum total de dissolució (mostra, fangs, nutrients, inhibidor de la nitrificació, etc.) és funció de la DBO<sub>5</sub> estimada (Taula 3.4); el valor de DBO<sub>5</sub> donat pel sensor s'haurà de multiplicar pel factor corresponent i per les dilucions fetes a la mostra.

**Taula 3.4.** Relació entre el rang de DBO<sub>5</sub> estimat i el volum total dins l'ampolla.

<b>Volum total (ml)</b>	<b>Rang DBO<sub>5</sub> estimat (mg l<sup>-1</sup>)</b>	<b>Factor</b>
432	0 - 40	1
365	0 - 80	2
250	0 - 200	5
164	0 - 400	10
97	0 - 800	20
43,5	0 - 2000	50

Tenint en compte una DQO teòrica inicial de 944 mg l<sup>-1</sup> corresponent a 500 mg l<sup>-1</sup> d'α-MPG, el valor de DBO màxima teòrica inicialment (suposant que sigui d'un 80% de la DQO) seria de 755 mg l<sup>-1</sup>. La mostra és diluïda a la meitat, així que el valor estimat és de 377 mg l<sup>-1</sup>. El rang en que cau aquest valor correspon a un volum total de dissolució de 164 ml.

El procediment seguit es descriu a continuació:

- 100,0 ml de la mostra a avaluar, prèviament neutralitzada amb NaOH 1M, són diluïts a 200,0 ml en un matràs aforat que conté la quantitat adequada de sulfat de sodi per oxidar el peròxid d'hidrogen.
- Oxigenació de l'anterior dissolució durant 2 hores, per tal d'eliminar l'excés de sulfat i saturar-la d'oxigen ([OD] > 9 mg l<sup>-1</sup>, a 20°C).
- Paral·lelament, uns 100 ml de dissolució de fangs activats de l'EDAR de Manresa es deixen d'oxigenar. Té lloc la sedimentació del fang. S'utilitzen com a biomassa 16,4 ml del líquid sobrenedant (10% del volum total de la dissolució), els quals s'afegeixen a un matràs aforat de volum total igual a 164,0 ml.
- Als 16,4 ml de fangs activats s'hi addiciona 2,0 ml de les següents dissolucions per litre de dissolució total (0,328 ml, concretament): de la dissolució tampó (8,5 g l<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 21,7 g l<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 17,7 g l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1,7 g l<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl); de cadascuna de les dissolucions de nutrients (22,5 g l<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 36,4 g l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,15 g l<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>); i de l'inhibidor de la nitrificació (5 g l<sup>-1</sup> N-al·litiourea).
- A l'anterior volum, s'hi addicionen 0,2 ml de la dissolució d'elements traça per litre de dissolució total (30 µl, concretament), formada per 200 mg l<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 10 mg l<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 3 mg l<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O, 30 mg l<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 24,5 mg l<sup>-1</sup> Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1,4 mg l<sup>-1</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 3 mg l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 2 mg l<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.
- S'enrasa a 164,0 ml amb la mostra a avaluar prèviament tractada.

Paral·lelament, l'anterior procediment és seguit utilitzant com a mostra un blanc (aigua Milli-Q) i una dissolució estàndard de 150 mg l<sup>-1</sup> d'àcid glutàmic i 150 mg l<sup>-1</sup> de D(+)-glucosa (corresponent a una DBO teòrica de 307 mg l<sup>-1</sup> i una DBO<sub>5</sub> experimental de (210 ± 20) mg l<sup>-1</sup>, segons UNE-EN 1899-1:1998).

### 3.3. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL DELS AOP/AEOPs

El tractament d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat mitjançant processos químics i electroquímics d'oxidació avançada (AOP/AEOPs) basats en la reacció de Fenton s'ha dut a terme en un reactor de Pyrex monocompartimental, obert, cilíndric, i de 400 ml de capacitat. En tots els processos, s'han tractat 250 ml d'aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, corresponent a 327 mg l<sup>-1</sup> de TOC, i en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> com a catalitzador. La temperatura, el pH i l'agitació de la dissolució s'han mantingut constants al llarg del tractament, a uns valors de (25,0 ± 0,1)°C, (2,9 ± 0,1) i 300 rpm, respectivament.

En els processos químics s'ha treballat amb tres concentracions inicials diferents de peròxid d'hidrogen, corresponents a l'estequiomètrica (72,5 mM), al doble (145 mM) i a la meitat de l'estequiomètrica (36,3 mM) de la concentració necessària d'aquest reactiu per mineralitzar l' $\alpha$ -MPG, tenint en compte la reacció 1.59.

En els processos electroquímics, es treballa amb un càtode de difusió d'oxigen que conté una tela de  $C_{black}$ -PTFE, subministrada per *E-TEK* i un ànode de BDD, subministrat pel *Centre Suisse d'Electrochimie et Microtechnique S.A. (CSEM, Neuchâtel)*; l'ànode està format per una fina pel·lícula de diamant dopat amb 1.300 ppm de bor, de 2  $\mu$ m de gruixària, dipositada sobre una làmina conductora de *p*-Si monocristal·lí <100> de 1 mm de gruix. L'àrea aparent dels elèctrodes és de 3 cm<sup>2</sup>. La distància entre elèctrodes és, aproximadament, d'1 cm. En ambdós casos, cal una activació inicial de l'elèctrode: en el cas del BDD, per tal de transformar part de la superfície hidròfoba (grups C-H) en hidròfila (grups C-O); això s'aconsegueix mitjançant una electròlisi a 100 mA en un medi de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M durant 30 minuts; l'activació del càtode de difusió d'oxigen s'aconsegueix amb una electròlisi a 300 mA en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 mM, durant 2 hores.

En els AEOPs, s'ha treballat a tres densitats de corrent ( $j$  = intensitat / àrea aparent de l'elèctrode): a 150 mA cm<sup>-2</sup> (corresponent a una intensitat de 450 mA i un voltatge de cel·la de 26–28 V); a 100 mA cm<sup>-2</sup> (300 mA, 20–22 V); i a 33 mA cm<sup>-2</sup> (100 mA, 16–18 V). S'utilitza Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 mM com a electròlit de fons. El cabal d'oxigen que s'insufla al càtode és de 20 ml min<sup>-1</sup>.

La durada del tractament duent a terme el procés de Fenton és de 3 hores, en l'electro-Fenton és de 8 hores i en els processos solars, de 5 hores.



Els processos solars s'han dut a terme amb la irradiació directe del reactor. S'ha col·locat un mirall a la base d'aquest per tal de concentrar els raigs solars. Els anteriors experiments s'han realitzat a l'exterior del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona (latitud: 41° 24' 7" N; longitud: 2° 10' 17" E) entre els mesos de maig–juliol de 2007. La franja horària en que s'ha treballat està compresa entre les 14h (12h UTC o zona horària de referència respecte de la qual es calculen totes les hores corresponents a les altres zones horàries del món) i les 20h (18h UTC).

Les dades d'irradiància total i les fraccions d'aquesta corresponents a la difusa i la UV han estat facilitades pel Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Facultat de Física de la UB (Fundació Catalana per a la Recerca, fitxers en línia), utilitzant el dispositiu de plaques solars que es troba en dita facultat. Els valors d'irradiància total han estat mesurats amb dos piranòmetres *Kipp & Zonen CM-11*: un d'ells, està proveït d'una banda para-sol per tal de mesurar la fracció difusa; amb l'altre, sense banda para-sol, es mesura la irradiància solar global. Ambdós mesuren la irradiància solar del rang espectral entre 305–2800 nm. La corresponent a la UV global és mesurada amb un piranòmetre *Eppley TUVR* entre un rang de 295–385 nm. Tots aquests instruments mesuren la irradiància sobre una superfície horitzontal.

De manera general, per als mesos en que es realitza el tractament amb processos solars, es podria assumir un valor màxim d'irradiància global del voltant de 1000 W m<sup>-2</sup> a les 12h UTC; disminuint lleugerament a 900 W m<sup>-2</sup> a les 14h UTC; passant pels 600 W m<sup>-2</sup> a les 16h UTC i decaient accentuadament, especialment durant l'última hora, fins aproximadament 200 W m<sup>-2</sup> a les 18h UTC. Tenint en compte les dades subministrades pel Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Facultat de Física de la UB, la fracció de radiació UV promig podria considerar-se que és del 5% aproximadament, tot i que aquest valor varia en funció de factors atmosfèrics i astronòmics. La radiació difusa total varia en funció de l'estat del temps (des de valors superiors als 300 W m<sup>-2</sup> fins a valors inferiors als 70 W m<sup>-2</sup>).

El dispositiu experimental per als AOPs i AEOPs es mostra a les Figures 3.1 i 3.2, respectivament.



**Figura 3.1.** Dispositiu experimental per als AOPs.



**Figura 3.2.** Dispositiu experimental per als AEOPs.

El resum de les condicions experimentals es mostra a la Taula 3.5.

**Taula 3.5.** Condicions experimentals per als AOP/AEOPs.

	<b>Fenton</b>	<b>SFF</b>	<b>EF</b>	<b>SFEF</b>
<b>[MPG]<sub>0</sub> / mg l<sup>-1</sup></b>	500	500	500	500
<b>TOC<sub>0</sub> / mg l<sup>-1</sup></b>	327	327	327	327
<b>DQO<sub>0</sub> / mg l<sup>-1</sup> O<sub>2</sub></b>	944	944	944	944
<b>Volum dissolució / ml</b>	250	250	250	250
<b>Temperatura / °C</b>	25,0 ± 0,1	25,0 ± 0,1	25,0 ± 0,1	25,0 ± 0,1
<b>pH</b>	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1
<b>[Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> / mg l<sup>-1</sup></b>	10,0	10,0	10,0	10,0
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> / mM</b>	145 (2estq.)	145 (2estq.)	-	-
	72,5 (estq.)	72,5 (estq.)		
	36,3 (½estq.)	36,3 (½estq.)		
<b>Densitat de corrent / mA cm<sup>-2</sup></b>	-	-	33,3	33,3
			(16–18)	(16–18)
			100	100
			(20–22)	(20–22)
<b>(Voltatge de cel·la / V)</b>	-	-	150	150
			(26–28)	(26–28)
<b>[Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] / mM</b>	-	-	50,0	50,0
<b>Caball d'O<sub>2</sub> / ml min<sup>-1</sup></b>	-	-	20	20
<b>Radiació</b>	-	Solar	-	Solar

### 3.4. METODOLOGIA D'ANÀLISI PER A L'EFICIÈNCIA DE CORRENT DE MINERALITZACIÓ PER ALS AEOPs

L'eficiència de corrent d'un procés electroquímic ens indica quin percentatge de la càrrega aplicada és utilitzada per a la reacció electroquímica considerada.

Hi ha diverses metodologies d'avaluació de l'eficiència de corrent per als AEOPs. L'escollida en aquesta tesi és la que estudia l'eficiència de corrent de mineralització (MCE, sigles en anglès) en funció de la càrrega específica consumida,  $Q$ , per a un determinat temps de reacció, seguint les equacions matemàtiques 3.3–3.5:

$$\text{MCE}(\%) = \left[ \frac{\Delta(\text{TOC})_{\text{experimental}}}{\Delta(\text{TOC})_{\text{teòric}}} \right] \times 100 \quad (\text{equació 3.3})$$

$$\text{On: } \Delta\text{TOC}_{\text{exp}} = (\text{TOC}_{\text{exp. inicial}} - \text{TOC}_{\text{exp. } t_i}) \quad (\text{equació 3.4})$$

$$\Delta\text{TOC}_{\text{teòric}} = \frac{\frac{I(\text{A}) \times t(\text{min}) \times 60(\text{s min}^{-1})}{n(\text{mol}) \times F(\text{A s mol}^{-1})} \times m(\text{mol}) \times 12(\text{g mol}^{-1}) \times 1000(\text{mg g}^{-1})}{V(\text{l})} \quad (\text{equació 3.5})$$

On:  $I$  = intensitat de corrent;  $[I] = \text{A}$

$t$  = temps de reacció;  $[t] = \text{min}$

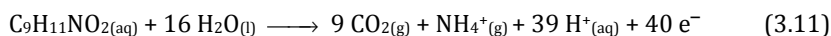
$n$  = nombre d'equivalents electroquímics;  $[n] = \text{mol d'e}^-$

$F$  = constant de Faraday =  $96487 \text{ C mol}^{-1}$

$m$  = nombre d'equivalents de C mineralitzats;  $[m] = \text{mol}$

$V$  = volum de la dissolució;  $[V] = \text{l}$

El TOC experimental en un temps determinat ( $t_i$ ) és directament el valor obtingut a l'aparell de TOC. El TOC teòric es calcula assumint que la càrrega aplicada ( $I \times t$ ) és totalment consumida pel procés de mineralització electroquímica de l' $\alpha$ -MPG seguint la reacció 3.11:



### 3.5. FOTOCATÀLISI HETEROGÈNIA

Els experiments d'aquest apartat s'han dut a terme a l'*École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (EPFL), al grup *Groupe de Génie Électrochimique* (GGEC) dirigit pel Dr. César Pulgarín.

Es pretén sintetitzar un semiconductor de ferro (anomenat òxid/hidròxid de ferro) i dipositar-lo, juntament amb diòxid de titani, sobre una superfície polimèrica. S'obtenen fotocatalitzadors suportats integrats per dos tipus de semiconductors: diòxid de titani i òxid/hidròxid de ferro. La seva activitat és avaluada pel tractament d'una aigua residual sintètica mitjançant el procés de foto-Fenton, utilitzant la radiació solar simulada produïda per un CPS *ATLAS GmbH* (característiques descrites a la Taula 3.3).

Aquests tipus de fotocatalitzadors han estat preparats mitjançant dos procediments diferents (*A* i *B*) utilitzant com a suport polimèric el fluorur de polivinilidè (PVDF). Pel procediment amb el que es preparin els fotocatalitzadors més eficients, es durà a terme la deposició dels semiconductors sobre altres tipus de materials polimèrics com el polietilè (PE) i el tereftalat de polietilè (PET), i es compararà la influència del tipus de suport en el tractament depuratiu.

Els films polimèrics sobre els que es dipositen els semiconductors han estat subministrats per *Goodfellow* (Cambridge Ltd. United Kingdom). El PVDF,  $(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_n$ , és un polímer semicristal·lí (normalment 50-50%) que presenta quatre formes cristal·lines: la I (fase  $\beta$ ) i la II (fase  $\alpha$ ), que són les més comunes, i les dues formes III (fase  $\gamma$ ). Ha estat escollit per ser un material biocompatible i posseir unes propietats mecàniques i una estabilitat tèrmica i química excel·lent (Adem et al. 2003; Lim et al. 2006). El PE,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$ , ha estat escollit per avaluar si el procés de funcionalització proposat és adequat per a suports que presenten un baix grau de polaritat. Mentre que el PET,  $-(\text{O}-\text{CO}-\text{Ph}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ , és un material àmpliament utilitzat en ampelles de plàstic que es podrien reutilitzar per al tractament d'aigües residuals.

Els diversos procediments i les condicions experimentals es detallen a continuació.

#### **3.5.1. PROCEDIMENT A: FOTOCATALITZADORS DE DIÒXID DE TITANI/ÒXID-HIDRÒXID DE FERRO SUPORTATS EN PVDF**

L'objectiu principal d'aquest apartat és la síntesis d'un semiconductor d'òxid/hidròxid de ferro dipositat, juntament amb diòxid de titani *Degussa P-25*, sobre un suport de

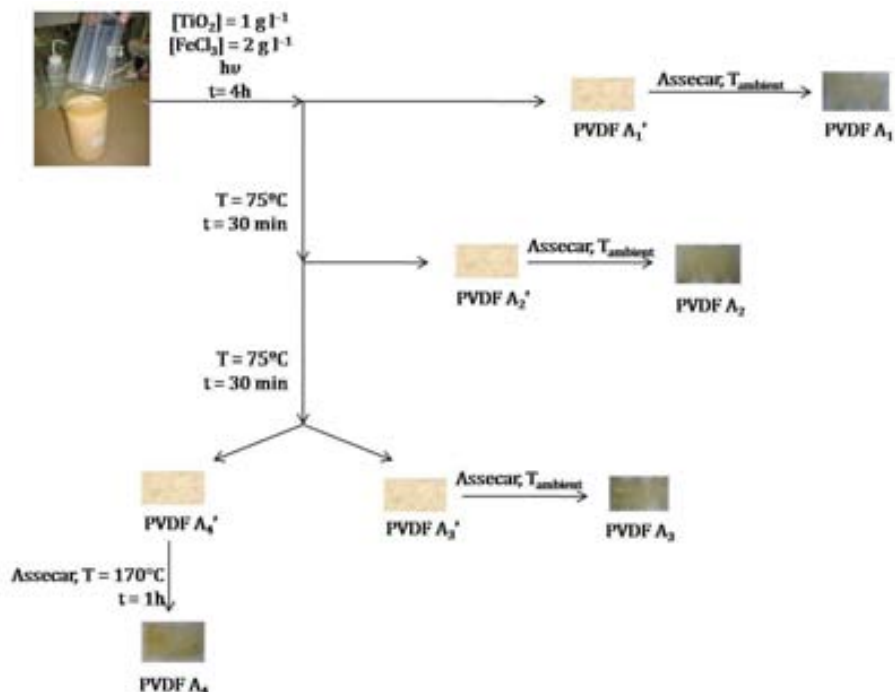
material polimèric el qual ha estat prèviament funcionalitzat mitjançant el procés de fotocatalisi heterogènia amb  $\text{TiO}_2$ , fonamentada en l'explicació de l'apartat 1.4.3.

El procediment experimental s'esquemmatitza a la Figura 3.3 i es detalla a continuació:

- El film de PVDF (27,0cm x 10,7cm x 72 $\mu\text{m}$ ) es renta successivament amb aigua Milli-Q i amb una mescla de dietil èter : etanol (1:1) per eliminar les impureses de naturalesa orgànica. Seguidament, s'esbandeix amb aigua Milli-Q, es deixa assecar i es col·loca al voltant d'un suport metàl·lic cilíndric de 8 cm de diàmetre.
- El film polimèric suportat s'introdueix en un reactor de Pyrex d'1,5 l de capacitat en el que hi ha contingut 1 l d'una suspensió d'1 g  $\Gamma^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  *Degussa P-25*, prèviament homogeneïtzada en un aparell d'ultrasons de 60 Hz durant 30 minuts, i una dissolució de 2 g  $\Gamma^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$  (1 mol  $\text{Ti}^{4+}$ :1 mol  $\text{Fe}^{3+}$ ).
- El reactor es sotmet a radiació solar simulada en un sistema de CPS *Suntest* durant 4 hores, sota agitació magnètica i sense control de temperatura (la temperatura augmenta fins a 32–33°C després de 4 hores). En aquesta etapa, té lloc la funcionalització del polímer juntament amb la hidròlisi parcial del  $\text{FeCl}_3$  a un òxid/hidròxid de ferro i l'adsorció parcial d'aquest i de partícules de  $\text{TiO}_2$  a la superfície polimèrica.
- Després de 4 hores d'irradiació, una quarta part del film polimèric es talla (6,7cm x 10,7cm x 72 $\mu\text{m}$ ), es renta amb aigua Milli-Q i es deixa assecar a temperatura ambient. S'obté un dels quatre fotocatalitzadors polimèrics, anomenat *PVDF A<sub>1</sub>*.
- Posteriorment, el reactor de Pyrex amb l'anterior dissolució/suspensió i amb els tres quarts de film polimèric suportat és introduït en un bany termostàtic on la temperatura de la dissolució s'augmenta fins a 75°C i es manté durant 1 hora a aquesta temperatura. En aquesta etapa, s'afavoreix la formació de l'òxid/hidròxid de ferro i l'augment de la seva adsorció en la superfície polimèrica.

Després dels 30 primers minuts d'escalfament, s'extreu una part (de dimensions 6,7cm x 10,7cm x 72 $\mu\text{m}$ ) del polímer restant, el qual serà rentat amb aigua Milli-Q i assecat a temperatura ambient. El catalitzador polimèric obtingut s'anomena *PVDF A<sub>2</sub>*.

Al final del tractament tèrmic, el polímer restant és dividit en dos. Un d'ells és rentat amb aigua Milli-Q i assecat a temperatura ambient, *PVDF A<sub>3</sub>*, mentre l'altre és assecat durant 1 hora a una temperatura propera al punt de fusió del material polimèric, concretament a 170°C. Aquest últim catalitzador polimèric és anomenat *PVDF A<sub>4</sub>*.



**Figura 3.3.** Esquema del procediment A mitjançant el qual es preparen els fotocatalitzadors PVDF  $A_1$ , PVDF  $A_2$ , PVDF  $A_3$  i PVDF  $A_4$ .

### 3.5.2. PROCEDIMENT B: FOTOCATALITZADORS DE DIÒXID DE TITANI/ÒXID-HIDRÒXID DE FERRO SUPORTATS EN TRES TIPUS DE FILMS POLIMÈRICS: PVDF, PE i PET

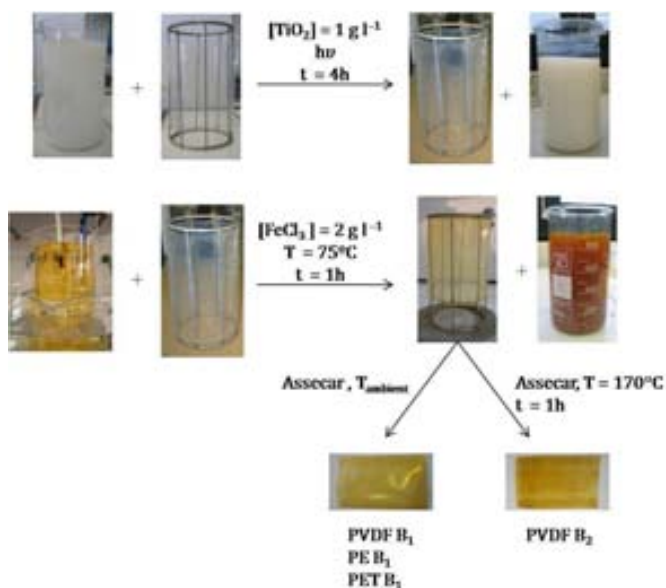
En aquest procediment s'utilitzen, com a suport dels fotocatalitzadors, els tres tipus de films polimèrics anomenats anteriorment: PVDF, PE i PET.

Es segueix el procediment proposat pel grup del Dr. César Pulgarín (Mazille et al. 2009), amb algunes modificacions respecte a la quantitat de reactiu utilitzat o la temperatura a la que té lloc la hidròlisi del  $\text{FeCl}_3$ . Aquest és esquematitzat a la Figura 3.4 i es resumeix a continuació:

- El film polimèric (27,0cm x 10,7cm x 72 $\mu\text{m}$ ) es renta successivament amb aigua Milli-Q i amb una mescla de dietil èter : etanol (1:1) per eliminar les impureses de naturalesa orgànica. Seguidament, s'esbandeix amb aigua Milli-Q, es deixa assecar i es col·loca al voltant d'un suport metàl·lic cilíndric de 8 cm de diàmetre.

- El film polimèric suportat s'introdueix en un reactor de Pyrex d'1,5 l de capacitat en el que hi ha contingut 1 l d'una suspensió d'1 g l<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> *Degussa P-25* prèviament homogeneïtzada en un aparell d'ultrasons de 60 Hz durant 30 minuts.
- El reactor es sotmet a radiació solar simulada en un sistema de CPS *Suntest* durant 4 hores, sota agitació magnètica i sense control de temperatura (la temperatura augmenta fins a 32–33°C després de 4 hores). En aquesta etapa té lloc la funcionalització del polímer juntament amb l'adsorció de partícules de TiO<sub>2</sub> en la superfície polimèrica.
- El suport metàl·lic amb el film polimèric impregnat superficialment de TiO<sub>2</sub> s'introdueix en un altre reactor de Pyrex d'1,5 l de capacitat on hi ha contingut 1 l d'una dissolució de 2 g l<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>. La temperatura de la dissolució s'augmenta fins a 75°C i es manté durant 1 hora. En aquesta etapa té lloc la formació d'un òxid/hidròxid de ferro i la seva adsorció parcial en la superfície polimèrica.
- Finalment, el film polimèric es renta amb aigua Milli-Q i es divideix en quatre parts (6,7cm x 10,7cm x 72µm). En el cas dels suports de PE i PET, totes les parts són assecades a temperatura ambient, i corresponen als fotocatalitzadors *PE B<sub>1</sub>* i *PET B<sub>1</sub>*.

En el cas del polímer de PVDF, dues de les parts del film seran assecades a temperatura ambient (*PVDF B<sub>1</sub>*), mentre que les altres dues seran assecades a 170°C (temperatura propera al punt de fusió del PVDF) durant 1 hora (*PVDF B<sub>2</sub>*).

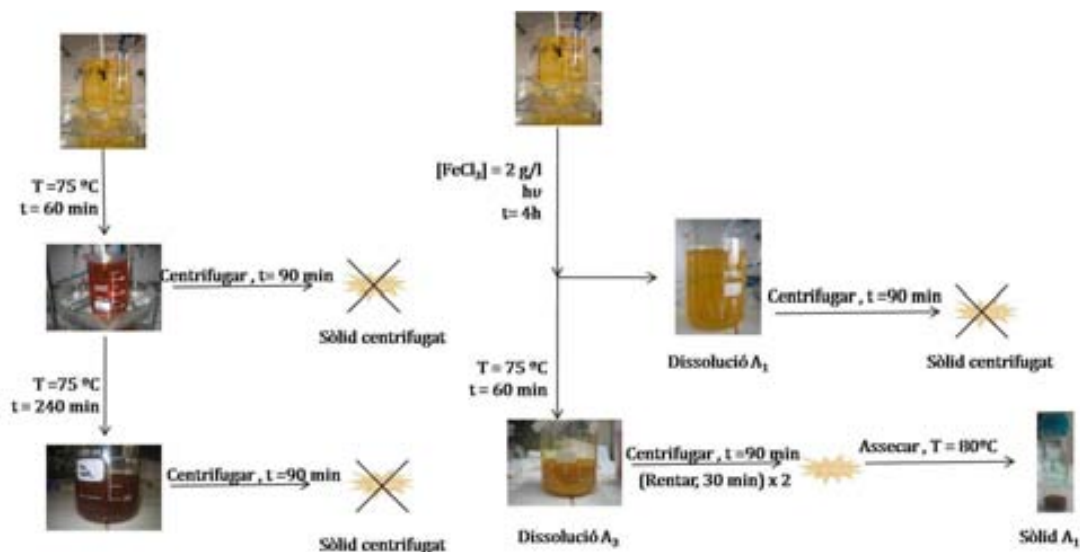


**Figura 3.4.** Esquema del procediment B mitjançant el qual es preparen els fotocatalitzadors *PVDF B<sub>1</sub>*, *PVDF B<sub>2</sub>*, *PE B<sub>1</sub>* i *PET B<sub>1</sub>*.

### 3.5.3. SÍNTESI D'UN ÒXID/HIDRÒXID DE FERRO EN POLS

Paral·lelament, es van proposar i realitzar diversos procediments de síntesi d'un òxid/hidròxid de ferro, en absència de suport polimèric i de diòxid de titani, a partir d'1 l de dissolució de  $2 \text{ g l}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$ . Els procediments proposats, esquematitzats a la Figura 3.5, són els següents:

- Seguint el procediment A.
- A partir de la hidròlisi a  $75^\circ\text{C}$  de l'anterior solució, durant 5 hores de reacció.



**Figura 3.5.** Esquema de la síntesi d'un òxid/hidròxid de ferro, en absència de diòxid de titani i de suport polimèric.

La síntesi d'un precipitat d'òxid/hidròxid de ferro mitjançant les rutes sintètiques exposades a la Figura 3.5 només ha estat possible mitjançant la irradiació de la dissolució de  $2 \text{ g l}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$  durant 4 hores, i posterior escalfament d'aquesta a  $75^\circ\text{C}$  durant 1 hora. El precipitat obtingut s'anomena *sòlid A<sub>1</sub>*.

També es va dur a terme la síntesi d'un fotocatalitzador suportat utilitzat com a blanc, format per  $\text{TiO}_2$  adsorbit en un film polimèric de PVDF ( $\text{PVDF}(\text{TiO}_2)$ ), seguint els primers passos del Procediment B.

A la Taula 3.6 s'especifiquen els diversos fotocatalitzadors preparats seguint el procediment A o B, l'activitat fotocatalítica dels quals es vol avaluar.

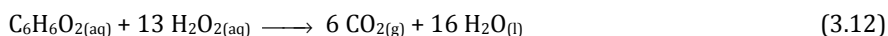


**Taula 3.6.** Fotocatalitzadors preparats mitjançant el procediment A o B.

<b>Procediment seguit</b>	<b>Tipus de fotocatalitzador</b>
Procediment A	PVDF A <sub>1</sub>
	PVDF A <sub>2</sub>
	PVDF A <sub>3</sub>
	PVDF A <sub>4</sub>
	Sòlid A <sub>1</sub>
Procediment B	PVDF B <sub>1</sub>
	PVDF B <sub>2</sub>
	PE B <sub>1</sub>
	PET B <sub>1</sub>

### 3.5.4. CONDICIONS EXPERIMENTALS PER A LA FOTOCATÀLISI I FOTO-FENTON HETEROGENIS

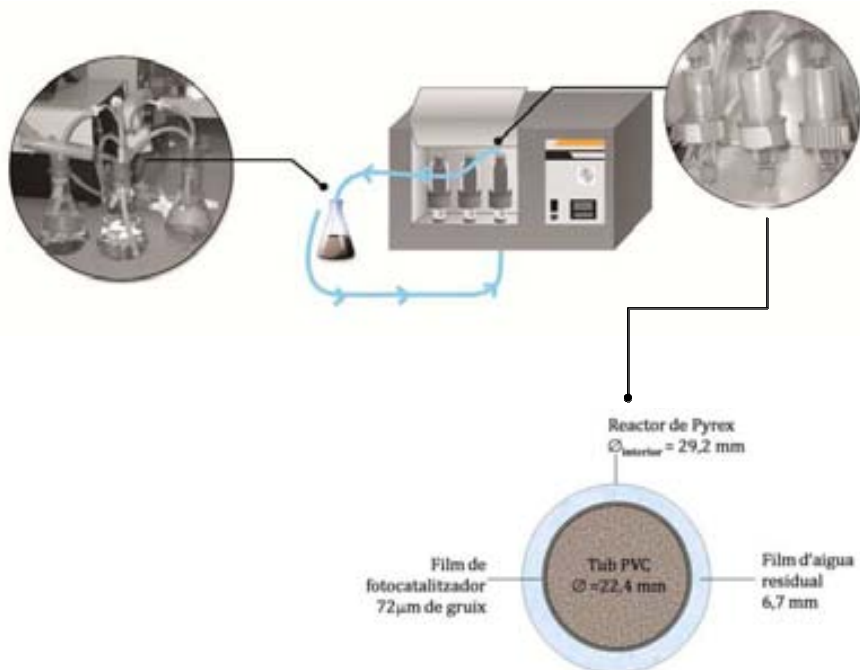
L'avaluació de l'activitat fotocatalítica dels diversos fotocatalitzadors suportats s'ha dut a terme mitjançant el procés de foto-Fenton, tractant 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, corresponent a 13,0 mg l<sup>-1</sup> de TOC, i una concentració inicial de peròxid d'hidrogen de 2,3 mM, corresponent a la quantitat estequiomètrica necessària per mineralitzar la hidroquinona tenint en compte la reacció 3.12. Es treballa en condicions de laboratori, sense control de temperatura i, en la majoria d'experiments, de pH. El tractament té lloc en un sistema amb recirculació. Els experiments es duen a terme en un CPS *Suntest* que emet radiació UV/visible amb una potència mitjana de 55 W m<sup>-2</sup> (especificacions a la Taula 3.3).



El dispositiu experimental (Figura 3.6) consta de tres sistemes en paral·lel, cadascun d'ells format per un tanc de recirculació (Erlenmeyer de 100 ml), uns conductes de recirculació de silicona i un foto-reactor cilíndric de Pyrex situat a l'interior del CPS *Suntest*. La bomba peristàtica treballa a un cabal de 100 ml min<sup>-1</sup>. El diàmetre interior del foto-reactor és de 29,2 mm. A l'interior d'aquest, concèntricament, s'hi troba un suport cilíndric de PVC de 22,4 mm de diàmetre a sobre del qual s'hi col·loquen els fotocatalitzadors suportats. La capa d'aigua en tractament que circula entre el suport de PVC i la paret interior del foto-reactor és d'aproximadament 6,7 mm. El volum d'aigua il·luminat equival a 20 ml.

El tractament té lloc durant 3 hores.

Els experiments duts a terme sense irradiació, utilitzats com a blancs, es realitzen en les mateixes condicions descrites anteriorment.



**Figura 3.6.** Dispositiu experimental. Tres sistemes en paral·lel: tanc de recirculació, conductes de recirculació i foto-reactors (situats a l'interior del CPS Suntest).

Per qüestions de reproductibilitat, per a tots els experiments es va utilitzar el mateix sistema experimental (no es duien a terme experiments en paral·lel). Per fets experimentals sobrevinguts, es va optar per desmuntar diàriament el sistema experimental, deixar el tanc de recirculació i el foto-reactor en dissolució d'àcid clorhídric per eliminar el ferro adsorbit en el material durant unes hores, i canviar els conductes de silicona periòdicament (com a conseqüència de l'òxid/hidròxid de ferro adsorbit al llarg dels experiments).

### 3.5.5. CARACTERITZACIÓ DELS FOTOCATALITZADORS

Les mostres dels fotocatalitzadors suportats que han estat caracteritzades corresponen als fotocatalitzadors abans de la seva utilització.

#### 3.5.5.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X (XRD)

Usualment els raigs X es produeixen bombardejant un element diana amb electrons d'alta energia. Aquests tipus de fonts de raigs X són tubs formats per un càtode i un ànode separats per un potencial elevat. En general, el càtode és un filament calent de tungstè que emet electrons que es dirigeixen a l'ànode acceleradament (per l'efecte de

l'elevat potencial entre ambdós elèctrodes). L'impacte d'aquests electrons amb elevada energia sobre l'ànode, que en general és un metall (Cu, Al, Mo, Mg, etc.), dona lloc a l'excitació d'electrons provinents de les capes més internes dels àtoms del metall. Quan, posteriorment, aquests electrons relaxen i retornen a un estat fonamental, emeten radiació d'elevada energia, els raigs X.

L'energia necessària per excitar un electró de l'estat fonamental  $n=1$  (capa K) a un estat desocupat és típicament de l'ordre de varis keV. Quan l'electró excitat retorna al nivell  $n=1$ , el raig X emès s'anomena K. Així, quan la transició és produïda del nivell quàntic  $n=2$  a la  $n=1$ , la radiació s'anomena  $K_{\alpha}$ ; quan prové de la  $n=3$  fins a la  $n=1$ ,  $K_{\beta}$ . Quan l'electró excitat finalitza la transició a  $n=2$ , la radiació emesa és identificada amb com a L (Tipler 1999).

En la tècnica de caracterització coneguda com a *Difracció de Raigs X (XRD)*, sigles en anglès), els raigs X emesos per una determinada font (d'acord amb l'explicació anterior) impacten sobre una mostra cristal·lina. Els raigs incidents són difractats un determinat angle com a conseqüència de que les distàncies entre àtoms en una estructura cristal·lina són comparables a la longitud d'ona de la radiació a la que es sotmet la mostra sòlida. Els efectes d'interferència entre les distintes radiacions dispersades fan que les intensitats d'aquestes presentin màxims i mínims segons les direccions. Els raigs amb interferència constructiva són detectats, juntament amb el seu angle de dispersió, i posteriorment, enregistrats. És una tècnica adequada per identificar un compost en particular, per a la quantificació dels paràmetres de cel·la d'aquest, i per determinar si una substància és cristal·lina o amorfa, entre altres aspectes (Cornell i Schwertmann 1996).

Habitualment, els difractograms obtinguts mostren la intensitat del feix difractat en funció de l'angle de difracció ( $2\theta$ ) d'aquest; tot i que també poden expressar-se en funció de la distància interplanar ( $d_{hkl}$ ). Ambdós paràmetres ( $2\theta$  y  $d_{hkl}$ ) estan relacionats per l'equació de Bragg (Cornell i Schwertmann 1996):

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{equació 3.6})$$

Sent  $\lambda$  la longitud d'ona de la radiació electromagnètica i  $n$  el número de reflexions produïdes per cada pla d'àtoms degut a les interferències.

En el nostre cas, aquesta tècnica permetrà identificar el tipus d'òxid/hidròxid de ferro sintetitzat i dipositat als films polimèrics, si aquest és cristal·lí. Concretament, les mostres utilitzades per a dita identificació són el sòlid  $A_1$  i els fotocatalitzadors PVDF  $B_1$ , PVDF  $B_2$  i PE  $B_1$ .

Les condicions operacionals de la tècnica de XRD es recullen a la Taula 3.3. S'utilitza un feix monocromàtic de raigs X de longitud d'ona de  $1,54056 \text{ \AA}$ , corresponent al Cu  $K_{\alpha 1}$ .

### 3.5.5.2. ESPECTROSCÒPIA FOTOELECTRÒNICA DE RAIGS X (XPS)

L'Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS, sigles en anglès) és una tècnica de caracterització no destructiva que proporciona informació sobre la composició elemental d'una superfície i dels estats d'oxidació dels elements que la componen. La mostra a estudiar es situa en un instrument que permet treballar en condicions d'ultra buit (UHV, ultrahigh vacuum) i es mesura l'energia dels electrons que resulten de la irradiació (o el bombardeig) de dita mostra amb raigs X. Tot i que el raig incident penetra a profunditats considerables (de l'ordre de 1-10  $\mu\text{m}$ ), es detecten els electrons emesos originats entre les desenes d'Àngstroms de la superfície ja que són aquests els que pràcticament no perden energia a l'emergir del sòlid, i per tant, els que donen informació sobre l'energia d'enllaç (Bard 1994). L'energia de cada electró emès és mesurada ( $E_C$ , energia cinètica) i es determina l'energia d'enllaç electró-àtom ( $E_B$ , energy binding), tenint en compte l'energia d'un fotó de raig X,  $h\nu$ , i la funció de treball de l'espectròmetre ( $\phi$ ), seguint l'equació 3.7:

$$E_B = h\nu - E_C - \phi \quad (\text{equació 3.7})$$

L'energia d'enllaç d'un electró és característica d'un element en particular i també és sensible a l'estat d'oxidació de l'element en qüestió i dels elements de l'entorn.

En un espectre típic d'XPS es representa el nombre d'electrons detectats en funció de la seva energia d'enllaç. Cada element produeix una sèrie de pics característics situats a una determinada energia d'enllaç, corresponents als electrons emesos des de diferents nivells electrònics (1s, 2s, 2p, etc.). Sovint, es relaciona la intensitat dels pics de l'espectre amb la quantitat d'element present en el volum de mostra irradiat.

Les condicions de treball per a l'XPS estan descrites a la Taula 3.3. El calibratge s'ha realitzat a partir de les línies subministrades per un patró d'or (Au  $4f_{7/2}$ ) i de coure (Cu  $2p_{3/2}$ ) a 83,8 eV i 932,4 eV, respectivament. Per corregir els efectes de càrrega s'utilitza un patró intern de carboni, que presenta una energia d'enllaç situada a 284,6 eV pel C 1s.

La tècnica d'XPS s'ha utilitzat per a la caracterització del sòlid  $A_1$  i dels fotocatalitzadors suportats en els films de PE i PET. Es va considerar oportú no realitzar-la en els de PVDF ja que aquests s'havien avaluat en el treball de Mazille (2009), en condicions i procediment de preparació dels fotocatalitzadors similars a les utilitzades en aquesta tesi.

### 3.6. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL DELS ASSAJOS DE BIODEGRADABILITAT

L'avaluació de la biodegradabilitat, i de l'efecte tòxic/inhibidor de l'aigua residual s'ha dut a terme a través de dues tècniques, introduïdes a l'apartat 1.6:

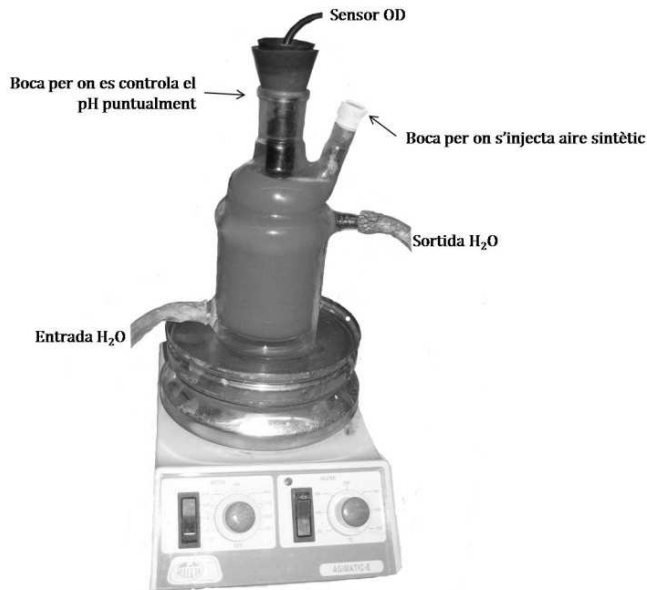
- A partir de la relació DBO<sub>5</sub>/DQO.
- Utilitzant la respirometria.

El procediment analític seguit per determinar la DQO i DBO<sub>5</sub> ha estat detallat anteriorment. Per tant, en aquest apartat es detallarà la segona tècnica utilitzada.

La respirometria consisteix en la mesura de les velocitats de respiració aeròbica d'una biomassa determinada en unes condicions concretes, que té lloc en un reactor biològic (respiròmetre): la resposta d'una biomassa no aclimatada a un pols d'aigua residual és comparada amb l'obtinguda quan s'addiciona un pols que conté la mateixa quantitat d'una substància ràpidament biodegradable. L'oxigen dissolt és utilitzat pels microorganismes aerobis per a llur respiració endògena i, addicionalment, pel consum del substrat extern per al creixement cel·lular, i per a la producció de nova biomassa i d'energia (respiració exògena). L'evolució temporal d'aquest paràmetre en un respiròmetre permet determinar la velocitat de consum d'oxigen, en mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, per part de la biomassa en absència i en presència d'un substrat extern.

El reactor utilitzat com a respiròmetre és del tipus *LSS* (*Liquid-Static-Static*): la concentració d'oxigen dissolt es mesura en la fase líquida; no hi ha entrada ni sortida de fase gas ni líquida. La temperatura del respiròmetre està controlada mitjançant un circuit extern d'aigua a (25,0 ± 0,5)°C. El pH és mantingut entre 6,5–7,5. La Figura 3.7 mostra el disseny del dispositiu experimental.

Es repeteix contínuament el següent cicle (mètode de reaeracions): la biomassa no aclimatada aeròbia, amb agitació contínua, es satura d'oxigen ([OD] ~ 8–9 mg l<sup>-1</sup>) mitjançant un flux d'aire sintètic, del qual no es controla el cabal; quan la dissolució està saturada d'oxigen, la injecció d'aire s'atura, (en funció del cicle s'injecta un pols d'aigua residual) i el reactor es tanca hermèticament; mitjançant un sensor d'oxigen es segueix l'evolució de l'oxigen dissolt al llarg del temps; quan aquest és inferior a 4 mg l<sup>-1</sup>, es deixen de prendre mesures ja que, a valors inferiors, hi ha limitació d'oxigen a la dissolució, la qual cosa provoca una disminució de la velocitat de consum d'oxigen per part de la biomassa; seguidament, es torna a saturar d'oxigen la dissolució.



**Figura 3.7.** Disseny experimental del respiròmetre LSS.

Les especificacions de la respirometria es detallen a continuació:

- Cal minimitzar la transferència d'oxigen de la fase gas a la líquida que té lloc per agitació degut a que ambdues fases no estan en equilibri. Aquesta transferència donaria lloc a resultats incongruents. És per aquest motiu que s'ha d'intentar minimitzar la superfície de contacte entre ambdues fases. Per aconseguir aquest objectiu, s'ha treballat amb un volum total de dissolució de 300 ml en un reactor de 350 ml de capacitat tenint en compte el coll del reactor (Figura 3.7).
- El valor mitjà de sòlids en suspensió volàtils (SSV) és de 3000 mg l<sup>-1</sup> aproximadament. La biomassa no aclimatada prové de la zona de recirculació de l'EDAR de Manresa (característiques descrites a la Taula 3.2).
- Es pipeteja el volum de fang activat corresponent per tenir 300 ml de dissolució i una concentració de fangs de 3000 mg l<sup>-1</sup>.
- Al volum de fangs, s'hi addicionen 2,0 ml de les següents dissolucions: de dissolució tampó (8,5 g l<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 21,7 g l<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 17,7 g l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1,7 g l<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl); i de cadascuna de les dissolucions de nutrients (22,5 g l<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 36,4 g l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,15 g l<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>).
- Finalment, s'hi addicionen 6 ml d'una dissolució de *N*-al·litiourea d'1 g l<sup>-1</sup> (agent inhibidor del procés de nitrificació) i s'enrasa la dissolució a 300 ml amb aigua Milli-Q.

- S'oxigena la dissolució anterior amb un flux d'aire sintètic. Quan està saturada d'oxigen, s'atura el flux, es tanca hermèticament el respiròmetre, i es mesura l'evolució de l'oxigen dissolt (OD) al llarg del temps. Si aquesta representació és una regressió lineal, el pendent obtingut proporciona la velocitat de consum d'oxigen per part de la biomassa no aclimatada, coneguda com a *OUR* (*Oxygen Uptake Rate*, en  $mg\ O_2\ l^{-1}\ min^{-1}$ ).

Les mesures d'oxigen dissolt es comencen a prendre a partir de 60 segons després de tancar hermèticament el respiròmetre, ja que és el temps de resposta estimat per a la biomassa.

El pretractament seguit per a les mostres d'aigua residual de les que es vol avaluar la biodegradabilitat/toxicitat/inhibició es detalla a continuació:

- 8,0 ml de la mostra provinent d'un AOP, prèviament neutralitzats amb NaOH 1M, són diluïts a 10,0 ml en un matràs aforat que conté la quantitat adequada de sulfat de sodi per oxidar el peròxid d'hidrogen que resta en l'aigua residual.
- Oxigenació de l'anterior dissolució durant 10 minuts per tal d'eliminar l'excés de sulfat.

### **3.6.1. DETERMINACIÓ DE TÒXICS/INHIBIDORS**

El procediment per a la determinació de tòxics/inhibidors escollit pel nostre grup és una variació del descrit per Guisasola (2003). En l'anterior referència es va treballar amb un respiròmetre anomenat *LFS* (*Liquid-Flowing-Static*, en que no hi ha entrada/sortida de fase líquida, però la fase gas opera en mode dinàmic); mitjançant dos procediments diferents s'aconseguia distingir l'efecte tòxic o bé l'inhibidor d'una aigua residual. Tanmateix, en aquesta tesi s'ha treballat amb un respiròmetre *LSS* que, degut a la seva major senzillesa operacional, no permet una distinció clara entre els efectes tòxics o inhibidors d'una aigua residual sobre la biomassa. És per aquest motiu que s'ha optat per parlar d'ambdós conceptes conjuntament (efecte tòxic/inhibidor).

Els procediment seguit consta de tres respirometries successives amb la mateixa biomassa no aclimatada, en iguals condicions de temperatura (25°C) i de pH (6,5-7,5):

En primer lloc, es determina la respiració endògena. La dissolució de fangs ha d'estar saturada d'oxigen. Per aquesta raó, és necessari que els fangs hagin estat sota aeració i sense alimentació durant 12 hores, com a mínim.

Quan la biomassa es troba en les condicions de pH, temperatura i nutrients adequades i està saturada d'oxigen, s'atura la injecció d'aire sintètic i es mesura l'evolució de l'oxigen dissolt al llarg del temps. L'anterior representació ofereix la velocitat de consum d'oxigen

per part dels microorganismes corresponent a la seva respiració (en absència de substrat), anomenada  $OUR_{\text{endògena}}$ .

- 1) Una vegada determinada la respiració endògena, cal tornar a saturar d'oxigen la dissolució. En condicions de saturació, s'atura l'aeració i s'addiciona un pols d'una substància ràpidament biodegradable a la biomassa en estat endogen. El substrat escollit és àcid acètic. La quantitat de substància adicionada és la corresponent a l'obtenció d'una DQO de 5, 10 o 20  $\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$  en el reactor de 300 ml, anomenada  $DQO_{\text{addicionada}}$ . Cal tenir present que el valor de DQO fa referència a la concentració de matèria orgànica en el respiròmetre, i no en el pols addicionat.

El pendent de la recta obtinguda al representar l'oxigen dissolt al llarg del temps és la velocitat de consum total, la qual es pot desglossar en la corresponent a la respiració endògena i la del pols d'aquest substrat ( $OUR_{\text{exògena}}$ ):

$$OUR_{\text{exògena}} = OUR_{\text{total}} - OUR_{\text{endògena}} \quad (\text{equació 3.8})$$

- 2) L'anterior dissolució es torna a saturar d'oxigen.

Un cop s'ha consumit el substrat addicionat a la primera respirometria i la biomassa torna a l'estat endogen, s'atura l'aeració i s'addiciona un pols d'un segon substrat o d'aigua residual, del qual es vol determinar si té un comportament tòxic/inhibidor. Es determina la velocitat de consum d'oxigen a partir del pendent obtingut de la recta d'oxigen dissolt en funció del temps, seguint l'equació 3.8.

En aquesta segona respirometria, s'hi addiciona el volum adequat de la mostra problema d'aigua residual provinent dels AOPs (obtinguda després del pretractament) per obtenir 5  $\text{mg l}^{-1}$  DQO en el respiròmetre. Tanmateix, prèviament a les respirometries amb mostres problema, s'ha realitzat l'estudi de la toxicitat/inhibició de dissolucions de diferents tipus de substàncies (catecol, *p*-benzoquinona, fenol, etc.), treballant amb una  $DQO_{\text{addicionada}}$  corresponent a 5, 10 o 20  $\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$ .

- 3) Seguidament, es torna a injectar aire sintètic al respiròmetre. Quan la biomassa retorna a l'estat endogen, s'atura l'aeració i s'addiciona un nou pols d'àcid acètic. Cal que la quantitat de substrat adicionada en aquesta respirometria sigui la mateixa que en la primera per tal de poder comprar l'OUR corresponent al pols d'àcid acètic d'ambdós casos. La diferència entre els valors d'OUR seran deguts als efectes tòxics o inhibidors de la substància o de l'aigua residual adicionada a la segona respirometria.

La toxicitat/inhibició associada a un pols d'una determinada substància o aigua residual es quantifica seguint l'equació 3.9:



$$\% \text{Toxicitat/Inhibició} = \left[ \frac{(\text{OUR}_{\text{CH}_3\text{COOH}})_1 - (\text{OUR}_{\text{CH}_3\text{COOH}})_3}{(\text{OUR}_{\text{CH}_3\text{COOH}})_1} \right] \cdot 100 \quad (\text{equació 3.9})$$

### 3.6.2. DETERMINACIÓ DE LA BIODEGRADABILITAT

Per determinar si una substància o una aigua residual és ràpidament o lentament biodegradable es compara l'OUR obtinguda en el pols d'aquesta amb la de l'àcid acètic. Aquest àcid es caracteritza per ser degradat ràpidament pels microorganismes heteròtrofs presents a la biomassa utilitzada. OURs semblants indiquen que la substància o l'aigua residual és ràpidament biodegradable. Una OUR propera a zero manifesta la baixa biodegradabilitat del pols addicionat. Una OUR lleugerament inferior a la de l'àcid acètic, indicaria una menor biodegradabilitat, comparativament parlant.

La biodegradabilitat associada a un pols d'una determinada substància o aigua residual respecte a la de l'àcid acètic es determina seguint l'equació 3.10:

$$\% \text{Biodegradabilitat} = \left\{ 1 - \left[ \frac{(\text{OUR}_{\text{CH}_3\text{COOH}})_1 - \text{OUR}_{\text{aigua residual}}}{(\text{OUR}_{\text{CH}_3\text{COOH}})_1} \right] \right\} \cdot 100 \quad (\text{equació 3.10})$$

### 3.7. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL DE L'ACOBLEMENT QUÍMIC-BIOLÒGIC

El tractament biològic és posterior al tractament químic. En el moment en que l'aigua tractada mitjançant un procés d'oxidació avançada és ràpidament biodegradable, s'atura el procés i un determinat volum d'aquesta s'utilitza com a afluent en el procés biològic. Dels processos basats en la reacció de Fenton utilitzats pel tractament de l'aigua residual contaminada amb  $\alpha$ -MPG, s'elegeixen els dos que presenten un impacte ambiental menor tenint en compte les dues unitats funcionals seleccionades per a l'Anàlisi de Cicle de Vida dels AOP/AEOPs (70% i 90% de mineralització). Conseqüentment, l'acoblament químic-biològic es duu a terme en dos reactors que treballen paral·lelament.

El tractament biològic de fangs activats s'ha dut a terme a escala de laboratori mitjançant un *reactor seqüencial discontinu* (SBR, sigles en anglès) de 500 ml de capacitat. El reactor es manté contínuament agitat a 500 rpm i oxigenat a través d'un flux d'aire sintètic que permet unes condicions d'oxigen dissolt per sobre dels  $4 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ . El pH es manté entre 6,5–7,5. Els experiments es realitzen sense control de la temperatura, en condicions de laboratori.

Les característiques específiques dels dos SBR es detallen a continuació:

- El volum operacional és de 500 ml. 250 ml provenen de la dissolució de biomassa no aclimatada, mentre la resta, provenen de l'afluent a tractar.
- El valor mitjà de sòlids en suspensió volàtils (SSV) a l'SBR és de  $600 \text{ mg l}^{-1}$  aproximadament. Es realitzen controls periòdics per mantenir aquesta concentració. La biomassa no aclimatada prové de la zona de recirculació de l'EDAR de Manresa (característiques descrites a la Taula 3.2).
- El volum de l'SBR s'ha de mantenir constant. Per minimitzar l'evaporació de la dissolució es treballa amb reactors que contenen una tapa l'obertura de la qual presenta una superfície menor a  $1 \text{ cm}^2$ .
- S'addicionen 2,0 ml de les següents dissolucions per litre de dissolució total (1,0 ml, concretament): de dissolució tampó ( $8,5 \text{ g l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ ,  $21,7 \text{ g l}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ ,  $17,7 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $1,7 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ ); i de cadascuna de les dissolucions de nutrients ( $22,5 \text{ g l}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i  $36,4 \text{ g l}^{-1} \text{ CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En aquest cas, no s'addiciona la dissolució de  $\text{FeCl}_3$  ja que l'afluent conté aquest nutrient (utilitzat en els AOP/AEOPs com a catalitzador).
- S'addicionen 0,2 ml de la dissolució d'elements traça per litre de dissolució total (0,1 ml, concretament). La dissolució d'elements traça està formada per  $200 \text{ mg l}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $3 \text{ mg l}^{-1} \text{ MnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $30 \text{ mg l}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $24,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,4 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $3 \text{ mg l}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2 \text{ mg l}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

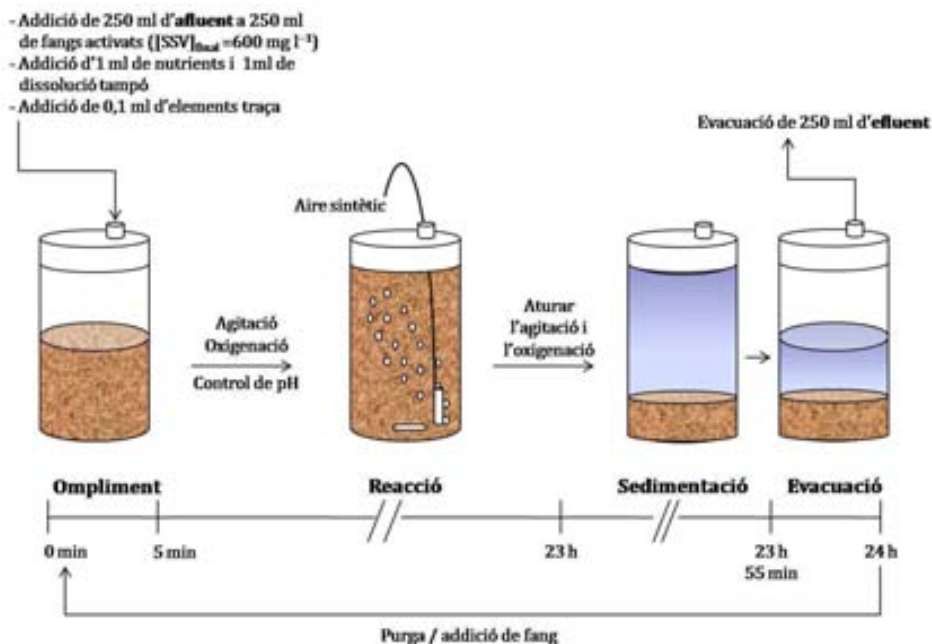
- Es realitzen un total de 15 cicles, en cada reactor. Cada cicle està format per quatre etapes, esquematitzades a la Figura 3.8.
- Inicialment, es pren un flux de sortida de 250 ml dia<sup>-1</sup>. Per tant, el temps de retenció hidràulic (TRH) és de 2 dies (seguint l'equació 1.2). Després de 10 cicles, amb la biomassa lleugerament aclimatada, el flux de sortida s'augmenta a 500 ml dia<sup>-1</sup>, obtenint un TRH d'1 dia.

$$\text{TRH} = \frac{V_{\text{SBR}}}{\text{Flux}_{\text{volumètric}}} \quad (\text{equació 1.2})$$

Es determina el TOC, l'amoni i el nitrat present a l'afluent i a l'efluent. Cada quatre cicles, s'opta per dur a terme el seguiment del TOC al llarg del temps durant 24h o 12h.

És necessària la neutralització de l'afluent, ja que prové del tractament químic dut a terme a pH ~ 3. L'eliminació del peròxid d'hidrogen també seria necessària; tanmateix, en el tipus d'AOP i en el temps de tractament escollits, la quantitat d'aquest reactiu és menyspreable.

La seqüència de funcionalment de l'SBR per un TRH=2dies detallat a la Figura 3.8, es pot fer extensiva a quan es treballa amb un TRH=1dia, amb la diferència que l'etapa de reacció és fins a les 11 hores.



**Figura 3.8.** Seqüència de funcionament pels SBRs dissenyats, per un TRH = 2 dies.

### **3.8. METODOLOGIA DE L'ANÀLISI DE CICLE DE VIDA (ACV)**

A continuació, s'especifiquen els processos per als que es duu a terme una anàlisi de cicle de vida (ACV) i les quatre etapes consecutives seguides per realitzar-la (descrites extensament a la ISO 14040 (ISO 2006) i, en menor grau, a l'apartat 1.7.1 d'aquesta tesi). La referència principal utilitzada per al desenvolupament pràctic d'aquest apartat és la tesi del Dr. Ivan Muñoz (2006).

#### **3.8.1. ACV PER ALS AOP/AEOPs**

##### **3.8.1.1. OBJECTIU I ABAST**

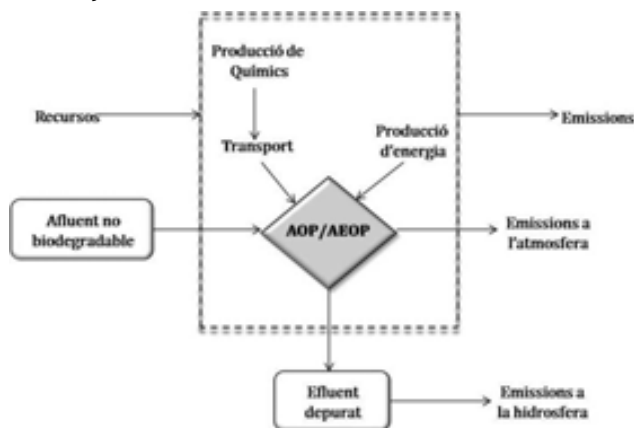
L'objectiu principal d'aquesta ACV és avaluar l'impacte ambiental associat als AOP/AEOPs utilitzats, a escala de laboratori, per tractar l'aigua residual de baixa biodegradabilitat contaminada amb  $\alpha$ -MPG, i seguint les condicions descrites anteriorment. Sota el nostre coneixement, és la primera vegada que s'aplica una eina d'aquestes característiques als processos d'EF i SFEEF, i constitueix una primera aproximació per continuar treballant en aquesta línia a escala de planta pilot i industrial. Per fixar l'abast del sistema es defineix, en primer lloc, la *unitat funcional* a partir de la qual es determinaran els escenaris en els que es duu a terme l'ACV, és a dir, els subsistemes amb els que es treballa. Concretament, se n'han assumit dues:

- a) 70% de mineralització de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG.
- b) 90% de mineralització de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG.

Els *escenaris* resultants s'enumeren a continuació. La comparació és duu a terme entre escenaris amb una mateixa unitat funcional.

- *Escenari 1*: SFF; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM; 70% mineralització.
- *Escenari 2*: SFF; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; 70% mineralització.
- *Escenari 3*: SFF; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 145 mM; 70% mineralització.
- *Escenari 4*: EF; densitat de corrent = 100 mA cm<sup>-2</sup>; 70% mineralització.
- *Escenari 5*: EF; densitat de corrent = 150 mA cm<sup>-2</sup>; 70% mineralització.
- *Escenari 6*: SFEEF; densitat de corrent = 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; 70% mineralització.
- *Escenari 7*: SFEEF; densitat de corrent = 100 mA cm<sup>-2</sup>; 70% mineralització.
- *Escenari 8*: SFEEF; densitat de corrent = 150 mA cm<sup>-2</sup>; 70% mineralització.
- *Escenari 9*: SFF; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; 90% mineralització.
- *Escenari 10*: SFF; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 145 mM; 90% mineralització.
- *Escenari 11*: SFEEF; densitat de corrent = 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; 90% mineralització.
- *Escenari 12*: SFEEF; densitat de corrent = 100 mA cm<sup>-2</sup>; 90% mineralització.
- *Escenari 13*: SFEEF; densitat de corrent = 150 mA cm<sup>-2</sup>; 90% mineralització.

Posteriorment, cal definir els *límits dels sistema* (quins són els processos inclosos i exclosos), esquematitzats a la Figura 3.9, i proposar les *limitacions i hipòtesis* que s'assumeixen (Taula 3.7).



**Figura 3.9.** Diagrama simplificat dels límits del sistema per als AOP/AEOPs.

**Taula 3.7.** Processos inclosos i exclosos per a l'ACV dels AOP/AEOPs. Principals hipòtesis i limitacions.

<b>Processos inclosos</b>
1. Producció d'electricitat consumida pels AOP/AEOPs, incloent l'extracció de recursos, transport i la seva producció pròpiament dita.
2. Producció de reactius químics consumits, incloent l'extracció dels recursos naturals, transport i la seva producció.
3. Alliberament del CO <sub>2</sub> produït durant el procés de mineralització.
4. Alliberament de productes químics a l'efluent final.
<b>Processos exclosos</b>
1. La infraestructura i l'equipament no estan optimitzats. Per tant, han estat exclosos de l'anàlisi.
2. Els pretractaments fisicoquímics (per exemple, l'acidificació) i post tractaments (per exemple, la neutralització) no es tenen en compte ja que són constants en tots els AOP/AEOPs.
<b>Principals hipòtesis i limitacions</b>
1. Experiments duts a terme a escala de laboratori (no és possible extrapolar els resultats a escala de planta pilot o industrial).
2. S'assumeix que l'energia consumida en els processos prové de la xarxa elèctrica europea (UCTE, <i>Union for the Coordination of Transmission of Electricity</i> ) i que és de baix voltatge, és a dir, inferior a 1kV (recomanat per a consum domèstic, de laboratori, agrícola, etc.).
3. S'assumeix que els reactius químics utilitzats són produïts a l'Estat espanyol, amb una distància de transport des de la indústria de 50 km, mitjançant camions de 16 tones.
4. S'assumeix que el ferro addicionat inicialment a l'aigua és el mateix que s'emet a l'efluent.
5. S'assumeix que el TOC residual a l'efluent no presenta un caràcter tòxic.

### 3.8.1.2. INVENTARI

En la segona etapa, cal inventariar les entrades i sortides del sistema per a cada escenari. Les dades utilitzades per a la quantificació de l'impacte ambiental són extretes del software SimaPro 7.0. Aquest programa informàtic està compost per diferents bases de dades. La més utilitzada, en el nostre cas, és la suïssa *Ecoinvent* versió 1.2 (Swiss Centre for Life Cycle Inventories 2009), formada per més de 4.000 registres inventariats i interconnectats sobre anàlisi de cicle de vida d'àrees com agricultura, energia, transport, biofuels, biomaterials, etc. Malgrat que *Ecoinvent* versió 1.2. és una representació de la situació suïssa a l'any 2000, molts dels processos i tecnologies que hi són descrits també engloben dades de la situació europea actual. Concretament, les entrades del sistema utilitzades per a la quantificació de l'impacte ambiental dels AOP/AEOPs són una mitjana de valors de varis països europeus (especificat mitjançant les sigles *RER*).

Les principals entrades inventariades i llur font bibliogràfica s'especifiquen a la Taula 3.8.

**Taula 3.8.** Principals entrades utilitzades a l'inventari dels AOP/AEOPs.

<b>Paràmetre</b>	<b>Descripció</b>	<b>Font bibliogràfica</b>
Electricitat: <i>low voltage</i> <i>electricity, production</i> <i>UCTE, at grid/UCTE S</i>	Mitjana d'electricitat produïda pels membres de la Unió Europea. Inclou extracció de recursos, producció, transport, transformació i infraestructura de distribució de l'energia nuclear, energia hidroelèctrica, petroli, gas natural, carbó i lignit, fusta, energia eòlica, solar i de la biomassa.	Dones et al. 2004
Peròxid d'hidrogen: <i>hydrogen peroxide,</i> <i>50% in H<sub>2</sub>O, at</i> <i>plant/RER S</i>	Inclou materials, energia, producció de residus i emissions per la producció d'aquest compost a través del procés de l'antraquinona. El transport i la infraestructura han estat estimats. Les dades es basen en un estudi realitzat pels <i>Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA)</i> i pel <i>Boustead Consulting</i> , finançat pel <i>European Chemical Industry Council (CEFIC)</i> .	Althaus et al. 2004
Sulfat de ferro(II): <i>iron (II) sulphate, at</i> <i>plant/RER S</i>	Aquest compost és un producte secundari de la manufactura del ferro i l'acer. L'estudi inclou una estimació de l'electricitat utilitzada per purificar-lo; tanmateix no hi ha dades de la infraestructura i emissions.	Dones et al. 2004
Sulfat de sodi: <i>sodium sulphate, at</i> <i>plant/RER S</i>	Les dades per aquest recurs estan estimades a través del rendiment d'explotació com a recurs natural i del consum energètic d'un procés similar (explotació de NaCl). Elevada incertesa associada a l'estudi.	Althaus et al. 2004
Oxigen: <i>oxygen, liquid, at</i> <i>plant/RER S</i>	Separació d'aire criogènicament, considerant només com a productes el nitrogen líquid, l'oxigen líquid i l'argó cru líquid, sense considerar productes gasosos. S'inclou la infraestructura, l'electricitat requerida pel procés, el refredament de l'aigua i l'escalfament del residu.	Althaus et al. 2004
Transport: <i>transport, lorry 16</i> <i>t/RER S</i>	Inclou la producció del vehicle, el manteniment, l'operativitat i el seu abocament. També, la construcció, el manteniment i l'abocament dels pneumàtics.	Spielmann et al. 2004

### 3.8.1.3. AVALUACIÓ AMBIENTAL

Seguidament, es duu a terme l'etapa d'avaluació ambiental dels escenaris definits on les dades inventariades són classificades en deu categories d'impacte (Taula 3.9) seguint la metodologia CML 2000 (Guinée et al. 2001):

*Taula 3.9. Categories d'impacte per a l'ACV. Unitats i descripció.*

<b>Categoria d'impacte</b>	<b>Unitats</b>	<b>Descripció</b>
Potencial d'Escalfament Global ( <i>GWP, Global Warming Potential</i> )	kg eq. CO <sub>2</sub>	Les emissions de determinades substàncies afecten l'absorció de calor de l'atmosfera, causant un augment de la temperatura terrestre, i al seu torn, afectant a la salut mediambiental. Aquesta categoria d'impacte, creada pel <i>Panell Intergovernamental pel Canvi Climàtic de les Nacions Unides</i> (IPCC), mesura la contribució d'un determinat producte a l'augment de l'efecte hivernacle (sent-ne el CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O i els CFCs els principals gasos causants). L'horitzó temporal d'anàlisi són 100 anys.
Potencial de Reducció d'Ozó ( <i>ODP, Ozone Depletion Potential</i> )	kg eq. CFC-11	Les emissions de determinades substàncies contribueixen a la destrucció de l'ozó estratosfèric, provocant un augment de la quantitat de radiació UVB i UVC que arriba a la superfície terrestre i efectes negatius sobre la salut mediambiental. Aquest model de caracterització fou desenvolupat per la <i>Organització Meteorològica Mundial</i> (WMO 1991, 1994, 1998) i defineix el potencial de reducció d'ozó com la proporció entre la destrucció d'ozó en un estat d'equilibri provocada per un determinat producte i la destrucció que provoca una mateixa quantitat de substància de referència (clorofluorocarbó-11, CFC-11).
Potencial d'Eutrofització Aquàtica ( <i>AEP, Aquatic Eutrophication Potential</i> )	kg eq. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Nivells elevats de macronutrients (nitrogen i fòsfor, principalment) als ecosistemes aquàtics poden representar un augment de la producció d'algues. El creixement i posterior descomposició d'aquesta biomassa necessita oxigen, de manera que té lloc una reducció del contingut d'oxigen que pot conduir a unes condicions anaeròbies, que en última instància, pot fer desaparèixer la vida aeròbia (Heijungs et al. 1992).
Potencial d'Acidificació ( <i>AP, Acidification Potential</i> )	kg eq SO <sub>2</sub>	L'acidificació consisteix en la deposició d'àcids resultants de l'alliberament dels NO <sub>x</sub> i SO <sub>x</sub> a l'atmosfera, al sòl i a la hidrosfera, variant l'acidesa del medi i afectant la flora i fauna, els materials de construcció, etc. Aquest indicador es basa en el nombre de mols de H <sup>+</sup> alliberats al medi per mol de substància en qüestió (Hauschild i Wenzel 1998).

Categoria d'impacte	Unitats	Descripció
Potencial de Toxicitat Humana (HTP, Human Toxicity Potential)	kg eq. 1,4-diclorobenzè (1,4-D)	En aquestes categories es contemplen els efectes sobre els éssers humans (HTP), i sobre els ecosistemes aquàtics (FAEP i MAEP) i terrestres (TEP) de les substàncies tòxiques existents a l'ambient. Té especial importància el destí del tòxic i el transport d'aquest a través de diferents medis. L'horitzó temporal d'anàlisi són 100 anys.
Potencial d'Ecotoxicitat Aquàtica en aigua Fresca (FAEP, Freshwater Aquatic Ecotoxicity Potential)		
Potencial d'Ecotoxicitat Aquàtica en Aigua Marina (MAEP, Marine Aquatic Ecotoxicity Potential)		
Potencial d'Ecotoxicitat Terrestre (TEP, Terrestrial Ecotoxicity Potential)		
Potencial d'Oxidació Fotoquímica (POP, Photochemical Oxidation Potential)	kg eq C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	La reacció dels òxids de nitrogen (NO <sub>x</sub> ) amb compostos orgànics volàtils (COVs), en presència de radiació solar, pot generar ozó. A nivell terrestre, aquesta espècie té efectes diversos sobre la salut humana, sobre la fusta, etc. Aquesta categoria ha estat proposada per la <i>Comissió Econòmica per Europa de les Nacions Unides</i> (UNECE).
Potencial de Reducció dels recursos Abiòtics (ADP; Abiotic resource Depletion Potential)	kg eq Sb	Està relacionada amb l'extracció de minerals i combustibles fòssils escassos. Està basada en les reserves restants i la seva velocitat d'extracció. S'utilitza l'equació <i>Producció / (Reserva externa)</i> <sup>2</sup> i es compara amb el resultat obtingut per l'antimoni (substància de referència).

### 3.8.1.4. INTERPRETACIÓ

L'etapa d'interpretació es detalla al capítol dels resultats, apartat 4.3.

## 3.8.2. ACV PER A L'ACOBLEMENT QUÍMIC-BIOLÒGIC

### 3.8.2.1. OBJECTIU I ABAST

L'objectiu principal d'aquesta ACV és avaluar l'impacte ambiental associat al tractament de l'aigua residual de baixa biodegradabilitat mitjançant l'acoblament d'un AOP amb un tractament biològic de fangs activats en un reactor seqüencial discontinu (SBR), per, posteriorment, comparar-lo amb l'impacte ambiental associat al tractament d'una aigua residual mitjançant un procés exclusivament químic.

S'assumeixen dues unitats funcionals:

- 93% de mineralització de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d'α-MPG.
- 98% de mineralització de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d'α-MPG.

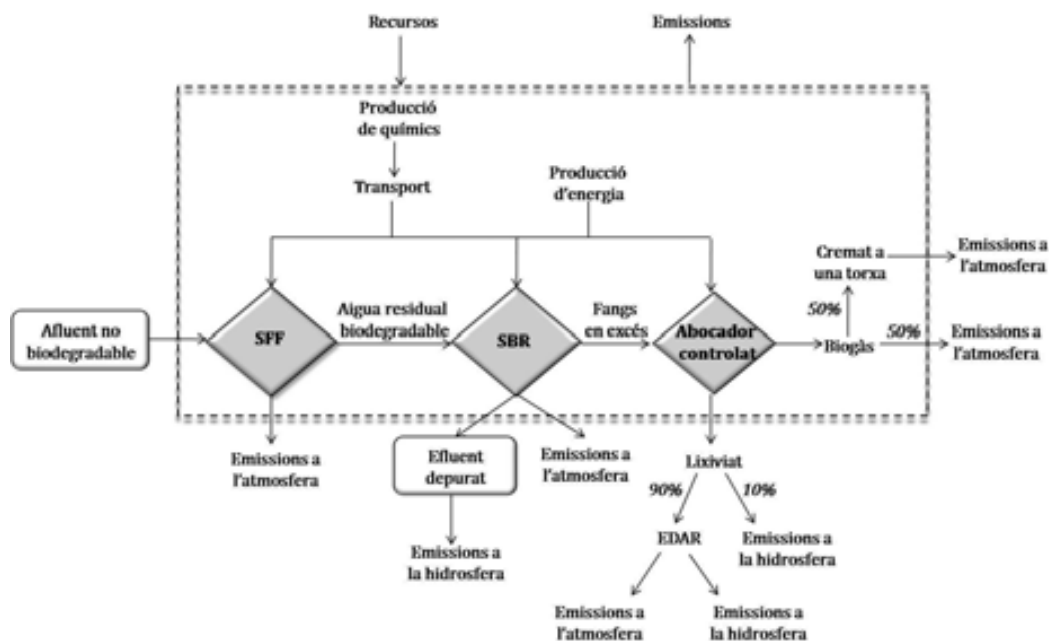


Els escenaris resultants s'enumeren a continuació. La comparació és duu a terme entre escenaris amb una mateixa unitat funcional.

- Escenari 14: SFF ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 72,5 \text{ mM}$ ); 93% de mineralització.
- Escenari 15: SFEF (densitat de corrent =  $33 \text{ mA cm}^{-2}$ ); 93% de mineralització.
- Escenari 16: SFF ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 36,3 \text{ mM}$ )–SBR; 93% mineralització.
- Escenari 17: SFEF (densitat de corrent =  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ); 98% de mineralització.
- Escenari 18: SFF ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 72,5 \text{ mM}$ )–SBR; 98% mineralització.

Per a l'ACV dels processos exclusivament químics o bé electroquímics (escenaris 14, 15 i 17) es segueix la metodologia de l'apartat 3.8.1.

Per dur a terme l'ACV de l'acoblament químic–biològic (escenaris 16 i 18), s'assumeixen les hipòtesis i limitacions, juntament amb els processos inclosos i exclosos, recollits a la Taula 3.10. Els límits del sistema venen esquematitzats a la Figura 3.10.



**Figura 3.10.** Diagrama simplificat dels límits del sistema per a l'acoblament químic–biològic.

**Taula 3.10.** *Processos inclosos i exclosos per a l'ACV de l'acoblament químic-biològic. Principals hipòtesis i limitacions.*

<b>Processos inclosos</b>
<b>SFF:</b> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Producció de reactius químics consumits (peròxid d'hidrogen i sulfat de ferro (II)), incloent l'extracció dels recursos naturals, transport i la seva producció pròpiament dita.</li><li>2. Transport dels reactius químics fins al laboratori.</li><li>3. Alliberament del CO<sub>2</sub> produït per la mineralització de la matèria orgànica en el procés de SFF.</li></ol>
<b>SBR:</b> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Producció de reactius químics consumits (nutrients), incloent l'extracció dels recursos naturals, transport i la seva producció pròpiament dita.</li><li>2. Alliberament del CO<sub>2</sub>:<ul style="list-style-type: none"><li>- produït per la mineralització de la matèria orgànica en l'SBR, seguint la reacció 1.57.</li><li>- Produït per la respiració endògena de la biomassa, seguint la reacció 1.58.</li></ul></li><li>3. Consum d'O<sub>2</sub>:<ul style="list-style-type: none"><li>- degut a l'oxidació de la matèria orgànica, seguint la reacció 1.57.</li><li>- Degut a la respiració endògena de la biomassa, seguint la reacció 1.58.</li><li>- Degut a la nitrificació, seguint la reacció 4.24.</li></ul></li><li>4. Alliberament de productes químics a l'efluent final.</li><li>5. Producció de fang en excés.</li></ol>
<b>Tractament del fang en excés; gestió a través d'un abocador controlat:</b> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Espessiment i assecament del fang en excés, a través d'un cinturó d'espessiment i un filtre a pressió.</li><li>2. Estabilització, a través de CaO.</li><li>3. Transport del fang estabilitzat a l'abocador.</li><li>4. Emissions de l'abocador a l'atmosfera i a la hidrosfera, provinents del fang en excés.</li></ol>
<b>Processos exclosos</b>
<ol style="list-style-type: none"><li>1. La infraestructura i l'equipament no estan optimitzats. Per tant, han estat exclosos de l'anàlisi.</li><li>2. Els pretractaments i post tractaments fisicoquímics no es tenen en compte.</li></ol>
<b>Principals hipòtesis i limitacions</b>
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Experiments duts a terme a escala de laboratori.</li><li>2. L'energia consumida en el tractament del fang en excés s'assumeix que prové de la xarxa elèctrica europea (UCTE) i que és de voltatge baix.</li><li>3. S'assumeix que els reactius químics utilitzats són produïts a l'Estat espanyol, amb una distància de transport des de la indústria de 50 km, a través de camions de 16 tones.</li><li>4. S'assumeix que els nutrients addicionats a l'SBR (Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) són incorporats per la biomassa.</li><li>5. S'assumeix que l'oxigen consumit a l'SBR s'obté mitjançant aeració mecànica, a través de difusors.</li><li>6. S'assumeix que la biomassa produïda a l'SBR és funció de la matèria orgànica consumida per la biomassa existent. Es calcula la producció d'aquesta a través de la reacció 1.57.</li><li>7. S'assumeix que la relació entre SSV/SST = 0,76 ± 0,03 (valor obtingut com a mitjana de 13 valors experimentals, α = 0,05).</li><li>8. S'assumeix que la matèria seca dels fangs correspon als SST.</li><li>9. S'assumeix que la composició del fang fresc estabilitzat (matèria seca i aigua) és C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (García-Montaño 2006).</li><li>9. Les emissions provinents de l'abocador degudes a la digestió anaeròbia del fang fresc estabilitzat són calculades a través del model teòric <i>ORWARE</i> (<i>Organic Waste Research</i>).</li></ol>

En aquesta anàlisi, es té en compte l'etapa de post tractament del fang en excés produït en l'SBR, necessari després d'un tractament biològic de fangs activats. Actualment, pels fangs provinents de les EDARs, on es tracten aigües residuals urbanes o domèstiques, s'està implementant, com a gestió del fang en excés, la digestió anaeròbia d'aquest i el posterior compostatge. Finalment, aquest *compost* podrà ésser aprofitable per a l'agricultura, com a adob. Tanmateix, la Directiva 86/278/EEC només contempla la possibilitat que el *compost* provingui de fangs de depuradores on s'hagi tractat aigua residual urbana o domèstica, o bé que provingui de plantes de tractaments d'aigües residuals que tinguin una composició similar a les anteriors (UE 1986). A més, el *II Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR)* (2007) especifica que s'evitarà la contaminació dels llots per aigües residuals industrials: "en el marco del I PNLD se ha elaborado una guía para prevenir la contaminación de los lodos, originada por actividades industriales. [...] En ella se identifican los contaminantes que pueden proceder de esos vertidos industriales y se sugieren medidas concretas de prevención".

En aquest marc, i tenint en compte que els treballs publicats fins al moment d'ACV referents a les emissions durant el procés de compostatge basats en dades reals són específics per a la gestió de la fracció orgànica dels residus sòlids municipals (FORSM) (Cadena et al. 2009a, 2009b), s'opta per la gestió del fang en excés provinent de l'SBR a través d'un abocador controlat.

Tanmateix, discernir les emissions atmosfèriques/hidrosfèriques/sòl provinents del fang de les de la resta de residus gestionats en un abocador és experimentalment complicat. Conseqüentment, s'opta per treballar amb un model teòric que permeti l'anterior determinació; concretament, amb el model *ORWARE (Organic Waste Research)* (Dalemo 1996).

### 3.8.2.2. INVENTARI

Les entrades del sistema utilitzades per la quantificació de l'impacte ambiental de l'acoblament químic-biològic i la seva font bibliogràfica s'especifiquen a la Taula 3.11.

**Taula 3.11.** Principals entrades utilitzades a l'inventari de l'acoblament químic-biològic.

Paràmetre	Descripció	Font bibliogràfica
Peròxid d'hidrogen: <i>hydrogen peroxide, 50% in H<sub>2</sub>O, at plant/RER S</i>	Descrit a la Taula 3.8	Althaus et al. 2004
Sulfat de ferro(II): <i>iron (II) sulphate, at plant/RER S</i>	Descrit a la Taula 3.8	Dones et al. 2004
Transport: <i>transport, lorry 16 t/RER S</i>	Descrit a la Taula 3.8	Spielmann et al. 2004
Electricitat: <i>low voltage electricity, production UCTE, at grid/UCTE S</i>	Descrit a la Taula 3.8	Dones et al. 2004

<i>Paràmetre</i>	<i>Descripció</i>	<i>Font bibliogràfica</i>
Oxigen: aeració mecànica	Es consumeix 1 kWh per produir mecànicament 1,5 kg d'O <sub>2</sub> , a través de difusors d'aire.	Ovezea 2009
Espessiment i assecament	Aproximadament són consumits 4 kg de polímer d'acrilonitril i 50 kWh per tona de matèria seca en l'etapa d'espessiment, i 5 kg de polímer i 40 kWh per tona de matèria seca en l'etapa d'assecament per augmentar fins al 26% la quantitat de matèria seca del fang.	Suh i Rousseaux 2002
Estabilització	Aproximadament són consumits 200 kg de CaO i 5 kWh per tona de matèria seca per tal d'estabilitzar el fang, i augmentar fins al 31% la quantitat de matèria seca del fang.	Suh i Rousseaux 2002
Abocador - Model ORWARE	<p>El model ORWARE permet obtenir la distribució aire/aigua/sòl per als diversos elements presents en un abocador. L'horitzó temporal d'anàlisi són 100 anys.</p> <p>S'assumeix que el fang fresc estabilitzat és anaeròbiament digerit seguint la reacció 3.13, generant-se biogàs i lixiviat.</p> $2C_8H_{15}O_4N_{(s)} + 6 H_2O_{(l)} \longrightarrow 9 CH_{4(g)} + 7 CO_{2(g)} + 2 NH_{3(g)} \quad (3.13)$ <p>El model considera:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 50% d'eficàcia de captura pel biogàs. El biogàs capturat es crema a una torxa, essent el CH<sub>4</sub> totalment oxidat a CO<sub>2</sub>. Es considera que per cada kg CH<sub>4</sub> cremat s'alliberen 7,5 g N-NO<sub>x</sub>, en forma de NO<sub>2</sub>.</li> <li>- 90% d'eficàcia de captura pel lixiviat. El lixiviat capturat és depurat a una EDAR amb un rendiment d'eliminació del 90% per la DQO i DBO<sub>7</sub>, i un 80% per a la nitrificació (en aquest últim cas, el 50% del nitrat produït és desnitrificat i la resta és emès al medi aquàtic).</li> </ul> <p>El biogàs i lixiviat no capturats són emesos a l'atmosfera i a la hidrosfera, respectivament.</p>	<p>Dalemo 1996</p> <p>Dalemo et al. 1997</p> <p>Rieradevall et al. 1997</p> <p>Nielsen i Hauschild 1998</p> <p>Kremer et al. 1998</p> <p>García-Montaño et al. 2006</p>
Gasoil: Diesel BUWAL 250 database	El gasoil és consumit per la maquinària de l'abocador, la funció de la qual és estendre i compactar els residus. Es calcula un consum aproximat de 1,8l de gasoil per tona de residu (fang fresc, polímer d'acrilonitril i CaO).	Rieradevall et al. 1997 Habersatter 1996
Consum elèctric del bombeig del biogàs: BUWAL 250 database.	Consum de 1,35 kWh per tona de fang fresc estabilitzat (matèria seca i aigua) que produeix 200 m <sup>3</sup> de biogàs.	Habersatter 1996

### 3.8.2.3. AVALUACIÓ AMBIENTAL I INTERPRETACIÓ

En l'etapa d'avaluació ambiental, les dades inventariades seran classificades en les deu categories d'impacte recollides a la Taula 3.9. I, posteriorment, comparades entre elles i interpretades a l'apartat 4.6.

### 3.9. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Adem, E.; Rickards, J.; Muñoz, E. "Changes in the physical and chemical properties of PVDF irradiated by 4 MeV protons". *Revista Mexicana de Física*, 2003, vol. 49, núm. 6, p. 537-541.

AENOR. *Calidad del agua. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno después de n días (DBOn)*. UNE-EN 1899-1:1998: Madrid: AENOR, 1998.

Aguilar, M.; Cortina, J.L.; Marínez, M.; Miralles, N. *Ampliación de Química. Base de datos hidroquímicos*. Assignatura d'Enginyeria Química de la Universitat Politècnica de Catalunya, 2006. [Document no publicat].

Althaus, H.J.; Chudacoff, M.; Hirschier, R.; Jungbluth, N.; Osses, M.; Primas, A. *Life Cycle Inventories of Chemicals*. Final report Ecoinvent 2000, vol. 8. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland, 2004.

Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Vogna, D. "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system". *Water Research*, 2003, vol. 37, p. 993-1004.

APHA. "2540 D. Total suspended Solids Dried at 103–105°C". A: APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 18<sup>a</sup> ed. Washington: American Public Health Association, 1992.

APHA. "2540 E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C". A: APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 18<sup>a</sup> ed. Washington: American Public Health Association, 1992.

APHA. "5210 B. 5-Day BOD test". A: APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 18<sup>a</sup> ed. Washington: American Public Health Association, 1992.

APHA. "5220 D. Close Reflux, Colorimetric Method". A: APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 18<sup>a</sup> ed. Washington: American Public Health Association, 1992.

Bard, J. A. *Integrated Chemical Systems. A chemical approach to nanotechnology*. New York: John Wiley and Sons, Incorporated, 1994. 324p. ISBN: 0-471-007733-1.

Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S.; Hernández, J. *Química Analítica Cualitativa*. 17<sup>a</sup> ed. Madrid: Editorial Paraninfo, 2000. 1050p. ISBN: 84-283-1253-2.

Byers, J.A. *Table values from Phenomenex catalogue*, 2003 [en línia]. [Consulta: any 2007; març 2010]. Disponible a: <<http://www.chemical-ecology.net/java/solvents.htm>>

Cadena, E.; Colón, J.; Artola, A.; Sánchez, A.; Font, X. "Environmental impact of two aerobic composting technologies using life cycle assessment". *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2009a, vol. 14, p. 401-410.

Cadena, E.; Colón, J.; Sánchez, A.; Font, X.; Artola, A. "A methodology to determine gaseous emissions in a composting plant". *Waste Management*, 2009b, vol. 29, p. 2799-2807.

Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The iron oxides. Structures, properties, reactions, occurrence and uses*. Federal Republic of Germany: VCH, 1996. 573p. ISBN: 3-527-28576-8.

Dalemo, M. *The ORWARE Simulation Model – Anaerobic Digestion and Sewage Plant Sub-Models* [en línia]. Tesi de llicenciatura, Swedish University of Agricultural Sciences, 1996. [Consulta: 13 d'abril de 2010]. Disponible a: <[http://pub-epsilon.slu.se:8080/1003/01/dalemo\\_m\\_091027.pdf](http://pub-epsilon.slu.se:8080/1003/01/dalemo_m_091027.pdf)>.

Dalemo, M.; Sonesson, U.; Björklund, A.; Mingarini, K.; Frostell, B.; Jönsson, H.; Nybrant, T.; Sundqvist, J-O.; Thyselius, L. ORWARE – A simulation model for organic waste handling systems. Part 1: Model description. *Resources, Conservation and Recycling*, 1997, vol. 21, p. 17-37.

Dones, R.; Bauer, C.; Burger, B.; Faist, M.; Frischknecht, R.; Heck, T.; Jungbluth, N.; Röder, A. *Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz*. Final report Ecoinvent 2000, No 6. Swiss Centre for Lyfe Cycle Inventories, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, 2004.

Fundació Catalana per a la Recerca. Departament d'Astronomia i Meteorologia. *Infomet. Informació meteorològica* [en línia]. Barcelona: la Fundació [Consulta: primavera-estiu del 2007]. Disponible a: <<http://www.infomet.fcr.es/>>.

Furman, N.H. (ed). *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6ª ed. Huntington: R.E. Krieger Publishing. Company, 1975, vol.1, 553p.

García-Montaño, J.; Ruiz, N.; Muñoz, I.; Domènech, X.; García-Hortal, J.A.; Torrades, F.; Peral, J. "Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal". *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. A138, p. 218-225.

Gibbs, C.R. "Characterization and application of FerroZine iron reagent as a ferrous iron indicator". *Analytical Chemistry*, 1976, vol. 48, núm. 8, p. 1197- 1201.

Gibbs, M.M. "A simple method for the rapid determination of iron in natural waters". *Water Research*, 1979, vol. 13, p. 295 – 297.

- Guinée, J.B.; Gorree, M.; Heijungs, R.; Huppel, G.; Kleijn, R.; Udo de Haes, H.A.; Van der Voet, E.; Wrisberg, M.N. *Life Cycle Assessment. An operational guide to ISO standards*. The Netherlands: Centre of Environmental Science, Leiden University (CML), 2001. Vol. 1-3.
- Guisasola, A. *La respirometria LFS com a eina per a la caracterització dels processos d'eliminació biològica de nutrients en aigües residuals*. Treball de recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, 2003.
- Habersatter, K. *Ökoinventare für Verpackungen*, Bundesamt Für Umwelt, Wald, Und Landschaft (BUWAL), Schriftenreihe Umwelt 250, Bern, 1996.
- Hauschild, M.; Wenzel, H. *Environmental Assessment of products. Volume 2: Scientific Background*. London: Chapman & Hall, 1998. 565p. ISBN: 04-1280-810-2.
- Heijungs, R.; Guinée, J.; Huppel, G.; Lankreijer, R.M.; Udo de Haes, E.; Wegener, A.; Anselms, A.; Eggels, P.G.; Van Duir, R.; Goede, H.P. *Environmental Life Cycle Assessment of Products. Guide and Backgrounds*. The Netherlands: Centre of Environmental Science, Leiden University (CML), 1992.
- ISO. *ISO 14040: Environmental Management -Life Cycle Assessment- Principles and framework*. Genève: ISO, 2006.
- Kremer, M.; Goldhan, G.; Heyde, M. "Waste Treatment in Product Specific Life Cycle Inventories". *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 1998, vol. 3, núm. 2, p. 47-55.
- Lim, Y.M.; Kang, P.H.; Lee, S.M.; Kim, S.S.; Jeun, J.P.; Jung, C.H.; Choi, J.H.; Lee, Y.M.; Nho, Y.C. "Effect of electron beam irradiation on poly(vinylidene fluoride) films at the melting temperatures". *Journal of Industrial and Engineering Chemical*, 2006, vol. 12, núm. 4, p. 589-593.
- Mazille, F.; Schoettl, T.; Pulgarin, C. "Synergistic effect of TiO<sub>2</sub> and iron oxides supported on fluorocarbon films. Part 1: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutants at neutral pH". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 89, p. 635-644.
- Muñoz, I. *Life Cycle Assessment as a tool for green chemistry: application to different advanced oxidation processes for wastewater treatment* [en línia]. Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona. Madrid: CIEMAT, 2006. ISBN: 84-7834-520-5. [Consulta: 19 de gener de 2010]. Disponible a: <[http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UAB/AVAILABLE/TDX-0809106-132830//imo1de1.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-0809106-132830//imo1de1.pdf)>.
- Nielsen, H.; Hauschild, M. "Product Specific Emissions from Municipal Solid Waste Landfills". *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 1998, vol. 3, núm. 4, p. 158-168.

Ovezza, A. "Saving energy: Using fine bubble diffusers". *Filtration & Separation*, 2009, vol. 46, núm. 1, p. 24-27.

*Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2007-2015). Documento de Síntesis* [en línea]. Madrid: Secretaria General para la Prevención de la Contaminación y del Cambio Climático. 2007. [Consulta: 6 d'abril de 2010]. Disponible a: <[http://www.agers.es/pdf/medio/PLAN\\_NACIONAL\\_INTEGRADO\\_DE\\_RESIDUOS\\_2007-2015.pdf](http://www.agers.es/pdf/medio/PLAN_NACIONAL_INTEGRADO_DE_RESIDUOS_2007-2015.pdf)>.

Rieradevall, J.; Domènech, X.; Fullana, P. "Application of Life Cycle Assessment to Landfilling". *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 1997, vol. 2, núm. 3, p. 141-144.

Sandell, E.B. A; Clarke, B.L.; Elving, P.J.; Kolthoff, I.M. (eds.), *Chemical Analysis*. 3ª ed. New York: Interscience Publishers, Incorporated, 1959. Vol. 3, p. 524-541.

Sharpe, A.G. *Química Inorgánica*. 2ª ed. Barcelona: Editorial Reverté, 1996. 784p. ISBN: 84-291-7501-6.

Spielmann, M.; Kägi, T.; Tietje, O. *Life Cycle Inventories of Transport Services*. Final report Ecoinvent 2000, No 4, Swiss Centre for Lyfe Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland, 2004.

Stookey, L.L. "Ferrozine-A New Spectrophotometric Reagent for Iron". *Analytical Chemistry*, 1970, vol. 42, núm. 7, p. 779 - 781.

Suh, Y-J.; Rousseaux, P. "An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios". *Resources, Conservation and Recycling*, 2002, vol. 35, núm. 3, p. 191-200.

Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2009. *Ecoinvent data v2.1 database* [en línea]. Zurich: Swiss Centre for Life Cycle Inventories [Consulta: 12 de març de 2010]. Disponible a: <<http://www.ecoinvent.org/>>.

Tipler, P.A. *Física para la ciencia y la tecnología*. 4ª ed. Barcelona: Reverté, S.A., 1999, vol. 2. p.1231-1232. ISBN: 84-291-4382-3.

UE. *Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture*. Official Journal of the European Communities [en línea], 4 de juliol de 1986, núm. L 181, p. 6-12. [Consulta: 12 març 2010]. Disponible a: <<http://www.fertilizerseurope.com/PRODUCT%20STEWARDSHIP%20PROGRAM%2008/images/86278EEC.pdf>>.

Welcher, F. J. (ed). *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6ª ed. Huntington: R.E. Krieger Publishing Company, 1975, vol. 2, part B, p. 1827-1828.



WMO. *Scientific assessment of ozone depletion*. Report nº 25. Genève, 1991.

WMO. *Scientific assessment of ozone depletion*. Report nº 37. Genève, 1994.

WMO. *Scientific assessment of ozone depletion*. Report nº 44. Genève, 1998.



# CAPÍTOL 4

---

## *RESULTATS I DISCUSSIÓ*



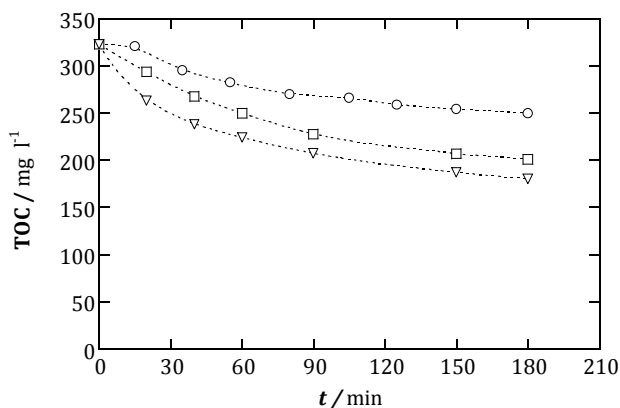
## 4.1. AOP/AEOPs

Els processos químics i electroquímics d'oxidació avançada basats en el procés de Fenton han estat utilitzats en aquesta tesi per al tractament de 250 ml d'aigua residual sintètica contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, seguint les condicions operacionals descrites a l'apartat 3.3 i resumides a la Taula 3.5. El seguiment de l'evolució temporal del carboni orgànic total, del peròxid d'hidrogen, de les espècies principals de ferro i nitrogen, la detecció dels compostos intermedis aromàtics i dels àcids carboxílics alifàtics, i el seguiment temporal dels principals àcids carboxílics ha permès estudiar l'eficiència depurativa per a cada tipus de tractament i proposar una via degradativa per al contaminant model,  $\alpha$ -MPG.

### 4.1.1. EFICIÈNCIA DE MINERALITZACIÓ

#### 4.1.1.1. INFLUÈNCIA DE LA QUANTITAT INICIAL DE CATALITZADOR EN ELS AOP/AEOPs

Primerament, s'ha avaluat la influència d'un dels *reactius de Fenton*, el Fe(II), en el tractament depuratiu. S'han tractat 250 ml d'aigua contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG mitjançant el procés de Fenton amb una quantitat inicial de peròxid d'hidrogen de 145 mM, corresponent al doble de la concentració estequiomètrica necessària per mineralitzar l' $\alpha$ -MPG seguint la reacció 1.59. Les quantitats escollides de Fe(II) han estat 10, 20 i 30  $\text{mg l}^{-1}$ . Els resultats es mostren a la Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Evolució temporal del TOC en el procés de Fenton, i per al tractament de 250 ml d'aigua contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG i una concentració inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 145 mM, a  $\text{pH} \sim 2,9$ ,  $25^\circ\text{C}$ , i diferents concentracions inicials de Fe(II): ( $\circ$ )  $10 \text{ mg l}^{-1}$ ; ( $\square$ )  $20 \text{ mg l}^{-1}$ ; ( $\nabla$ )  $30 \text{ mg l}^{-1}$ .

La Figura 4.1 mostra que, mitjançant el procés de Fenton i després de 3 hores de tractament, l'increment de la quantitat de catalitzador en el sistema comporta un augment en la mineralització assolida: 23,1, 37,7 i 44,1% d'eliminació de TOC per a 10, 20 i 30 mg l<sup>-1</sup> Fe(II), respectivament.

Tanmateix l'augment de la quantitat d'aquest component no sempre comporta un increment de l'eficiència de mineralització en els processos basats en la reacció de Fenton. En aquesta línia, diversos treballs han demostrat que un excés de catalitzador en el medi pot comportar un efecte invers en el procés d'electro-Fenton (Guinea et al. 2008) i de foto-Fenton (Farré et al. 2006), per exemple.

D'acord amb els resultats obtinguts a la Figura 4.1, l'elecció de la quantitat inicial de Fe(II) per als AOP/AEOPs es basa en dos raonaments:

- a) Preferència per una concentració de ferro baixa per tal d'evitar o minimitzar l'etapa posterior d'eliminació d'aquest component del medi aquós.
- b) Cal tenir en compte que en el tipus de tractament utilitzat, el Fe(II) és un catalitzador, el qual patirà una regeneració més eficient en els processos de SFF i SFEF a través de les reaccions de foto-Fenton (reaccions 1.26 i 1.27) i les de foto-Fenton-like (1.28-1.31) que en el procés de Fenton, seguint les explicacions exposades a l'apartat 1.3.1.3.

Conseqüentment, s'opta per treballar amb una concentració inicial de Fe(II) de 10 mg l<sup>-1</sup> per a tots els AOP/AEOPs: aquesta quantitat proporciona una eliminació del TOC adequada; i, addicionalment, permet estalviar-nos l'etapa de post tractament per eliminar aquesta espècie del medi ja que, seguint la normativa del Decret 130/2003 (límits exposats a la Taula 1.4), l'aigua amb una concentració de ferro igual o inferior a 10 mg l<sup>-1</sup> pot ésser abocada directament a l'EDAR sense necessitat de tractament previ.

#### **4.1.1.2. INFLUÈNCIA DE LA QUANTITAT INICIAL DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EN ELS AOP/AEOPs**

La segona espècie implicada en el *reactiu de Fenton* és el peròxid d'hidrogen. La influència de la seva concentració inicial en el tractament de 250 ml d'aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG ha estat avaluada pels processos de Fenton, SFF, EF i SFEF mitjançant el seguiment temporal d'aquest reactiu i del carboni orgànic dissolt.

En els processos químics, aquest reactiu és addicionat a l'aigua a tractar, juntament amb el Fe(II); contràriament, en els processos electroquímics és generat *in situ* utilitzant un càtode de difusió d'oxigen a través de la reducció de l'oxigen a pH àcid (reacció 1.40).

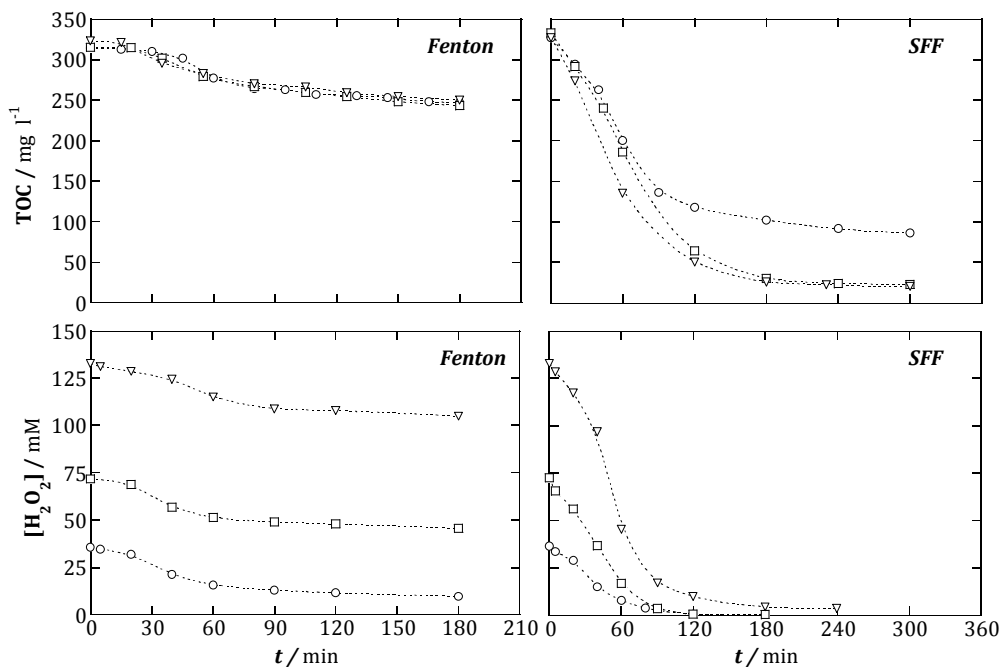
Les quantitats inicials escollides per al procés de Fenton i SFF corresponen al doble de l'estequiomètrica (145 mM), a l'estequiomètrica (72,5 mM) i a la meitat d'aquesta (36,3

mM), sempre tenint en compte l'estequiometria de la reacció 1.59 de mineralització de l' $\alpha$ -MPG.

Per als processos electroquímics, EF i SFEF, la velocitat de generació del peròxid d'hidrogen a l'aigua en tractament variarà en funció de la densitat de corrent aplicada durant el procés electroquímic.

### AOPs

L'evolució temporal del carboni orgànic total i del peròxid d'hidrogen per als processos químics es presenten a la Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Evolució temporal del TOC i del peròxid d'hidrogen en els processos de Fenton i SFF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9, 25°C, i diferents concentracions inicials de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (○) 36,3 mM; (□) 72,5 mM; (▽) 145 mM.

Els resultats obtinguts mostren una major mineralització i una major influència de la concentració inicial de peròxid d'hidrogen en l'oxidació de la matèria orgànica per al procés de SFF respecte al de Fenton.

A les 3 hores de tractament mitjançant el procés de Fenton, s'assoleix un 21,4, 23,3 i 23,1% d'eliminació de la matèria orgànica, de menor a major concentració inicial de peròxid d'hidrogen, respectivament. S'obté una mineralització lleu i similar, i la influència de la concentració inicial de peròxid d'hidrogen és pràcticament menyspreable. En canvi, per al mateix temps de tractament, en el procés de SFF la mineralització assolida és significativament superior: 68,8, 90,9 i 92,2%, de menor a major concentració inicial de peròxid d'hidrogen.

Aquest fet és conseqüència directa de dos factors: la major velocitat de regeneració del Fe(II) i de producció de radical hidroxil, a través de les reaccions de foto-Fenton (reaccions 1.26 i 1.27) i de foto-Fenton-like (reaccions 1.28-1.31); i la intervenció de la radiació solar per aconseguir la fotòlisi de determinats compostos intermedis orgànics i/o la dels complexos d'alguns d'aquests amb el Fe(III).

Com a conseqüència de la radiació solar, la influència de la quantitat inicial de peròxid d'hidrogen en la mineralització és significativa en el procés de SFF: com major és la concentració inicial d'aquest reactiu major és l'eficiència d'eliminació de la matèria orgànica. Tanmateix l'eficàcia del procés és similar per a concentracions inicials de peròxid d'hidrogen de 145 i 72,5 mM, assolint un 93,9 i 93,2% de mineralització a les 5 hores de tractament, respectivament. Per al procés que utilitza la menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen, el percentatge eliminat és inferior als casos anteriors, del 73,6%.

L'evolució temporal del peròxid d'hidrogen mostra comportaments diferenciats per al procés de Fenton respecte al de SFF.

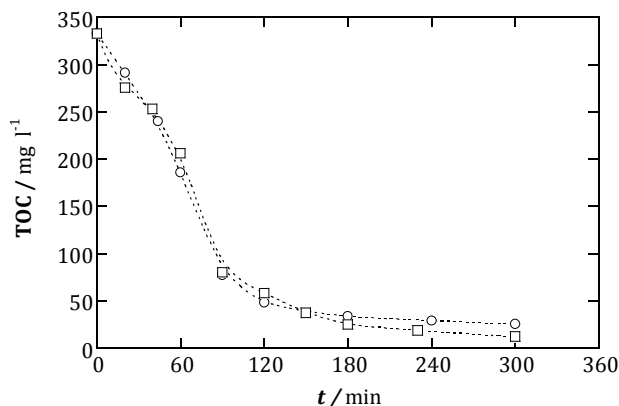
En el primer cas, hi ha una eliminació semblant i relativament baixa d'aquesta espècie (26,0, 26,2 i 27,9 mM d'eliminació, de menor a major concentració de peròxid d'hidrogen), sent majoritària durant la primera hora de tractament. Probablement, a partir dels 60 primers minuts de reacció, es generen compostos intermedis difícilment oxidables a través de l'atac directe del peròxid d'hidrogen, i del propi radical hidroxil i hidroperoxil (amb un menor poder oxidant) generats a les reacció de Fenton i Fenton-like. Aquest fet dona lloc a la predominança d'altres vies reactives, com la dimerització d'aquestes espècies radicalàries (reacció 1.4 i 1.9) i a la reacció entre elles (reacció 1.10), generant peròxid d'hidrogen i provocant l'estabilització de la concentració d'aquesta espècie al medi.

En el procés de SFF, l'eliminació pràcticament total del peròxid d'hidrogen s'assoleix als 90 minuts de reacció per als tractaments que utilitzen les dues concentracions inicials d'aquest reactiu menors, i és superior als 180 minuts per al que utilitza la major concentració inicial. L'ur consum pràcticament total durant el període de tractament de l'aigua és un fet interessant a nivell post operacional ja que comporta que no sigui necessària l'etapa de post tractament de l'aigua per tal d'eliminar-lo del medi.



Conseqüentment, pel grau de mineralització i de consum de peròxid d'hidrogen assolit durant el període de tractament, s'optaria per depurar una aigua de baixa biodegradabilitat mitjançant el procés de SFF seguint les condicions operacionals descrites a la Taula 3.5. De les tres concentracions inicials de peròxid d'hidrogen estudiades, l'estequiomètrica comporta una mineralització eficaç i un consum moderat d'aquest reactiu.

Tanmateix cal remarcar que amb el procés de SFF no s'aconsegueix la mineralització total de la matèria orgànica. L'estabilització de les corbes de TOC es fa especialment palès a partir dels 180 minuts de tractament i pot ésser deguda a dos factors: la presència d'espècies orgàniques difícilment oxidables/fotodegradables; o bé, degut a la concentració pràcticament nul·la de peròxid d'hidrogen al medi, que comporta la baixa generació de radical hidroxil principalment a través de la reacció de Fenton (1.6). Per poder associar l'anterior estabilització a un d'aquests dos factors s'ha dut a terme el següent experiment mitjançant el procés de SFF: addició d'un volum de peròxid d'hidrogen corresponent a una concentració de 72,5 mM a l'inici del tractament i dues hores després, quan la concentració d'aquesta espècie al medi és menyspreable. El resultat és comparat amb l'obtingut quan s'addiciona el peròxid d'hidrogen solament a l'inici del tractament (Figura 4.3).



**Figura 4.3.** Evolució temporal del TOC en el procés de SFF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9, 25°C, i una concentració inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 72,5 mM: (○) addició de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al temps inicial; (□) addició de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al temps inicial i als 120 minuts de reacció.

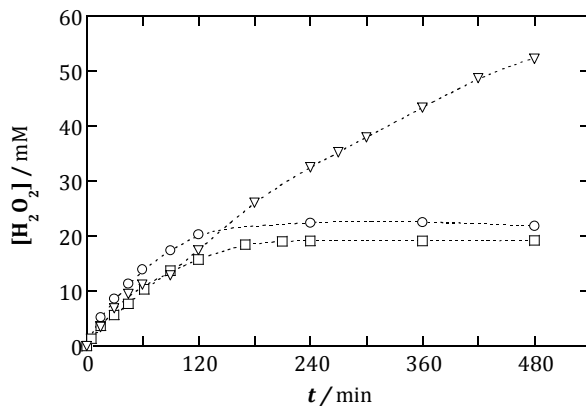
L'addició d'aquest reactiu després de dues hores de tractament possibilita que es pugui continuar generant radical hidroxil a través de les reaccions en que es veu implicat el peròxid d'hidrogen, com la de Fenton (1.6) i les de foto-Fenton-like (reaccions 1.28-1.31). Es comprova que el poder oxidant del medi influeix en les darreres etapes del tractament,

on resten en dissolució les espècies més difícilment oxidables. Amb addició de peròxid d'hidrogen solament a l'inici, el TOC a les 5 hores de reacció és de  $22,7 \text{ mg l}^{-1}$  (93,2% de mineralització); amb addició suplementària a les dues hores, és de  $12,2 \text{ mg l}^{-1}$  (96,3% de mineralització), arribant a percentatges d'eliminació de la matèria orgànica superiors. Tanmateix el poder oxidant encara no és suficient com per mineralitzar totalment la matèria orgànica, fet que indica la presència de compostos difícilment oxidables i/o fotolitzables a l'etapa final del tractament.

### ELECTROGENERACIÓ DE $\text{H}_2\text{O}_2$

La generació *in situ* de peròxid d'hidrogen a través d'un càtode de difusió d'oxigen ha estat avaluada en els diversos experiments duts a terme a la cel·la electroquímica de la Figura 3.2, i utilitzant com a ànode un elèctrode de BDD.

Com a etapa prèvia, s'ha estudiat la influència del tipus de procés o d'aigua residual en la generació d'aquesta espècie. Aquesta etapa es va dur a terme seguint les condicions operacionals descrites a l'apartat 3.3, utilitzant una densitat de corrent de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  i el tractament de diverses tipologies d'aigua: en absència de Fe(II) i d' $\alpha$ -MPG (oxidació anòdica,); en presència de Fe(II) i absència d' $\alpha$ -MPG (EF); en presència de Fe(II) i d' $\alpha$ -MPG (EF). La Figura 4.4 recull les corbes obtingudes.



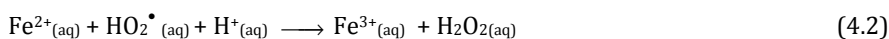
**Figura 4.4.** Electrogeneració de peròxid d'hidrogen en 250 ml d'una dissolució de 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a una densitat de corrent de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH ~ 2,9 i 25°C pels següents processos electroquímics: (○) oxidació anòdica; (□) EF, a una concentració inicial de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ ; (▽) EF, a una concentració inicial de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  i  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG.

*A priori*, s'esperaria que la concentració de peròxid d'hidrogen s'estabilitzés a temps d'electròlisi elevats, quan la seva velocitat de generació i de descomposició esdevenen aproximadament iguals, com descriuen alguns treballs (Zuo i Hoigné 1992; Flox et al. 2006a). Aquest fet s'observa en l'oxidació anòdica (OA) i en l'EF quan l'aigua no està

contaminada amb  $\alpha$ -MPG, arribant a un valor aproximat de 22 mM i de 19 mM de peròxid d'hidrogen, respectivament. La concentració d'aquesta espècie en l'estat estacionari en el procés d'EF és menor a la de l'OA com a conseqüència de que en el primer cas, juntament amb l'oxidació del peròxid d'hidrogen a l'ànode (1.48), té lloc la reacció de Fenton (1.6) i de Fenton-like (reaccions 1.14 i 1.15).

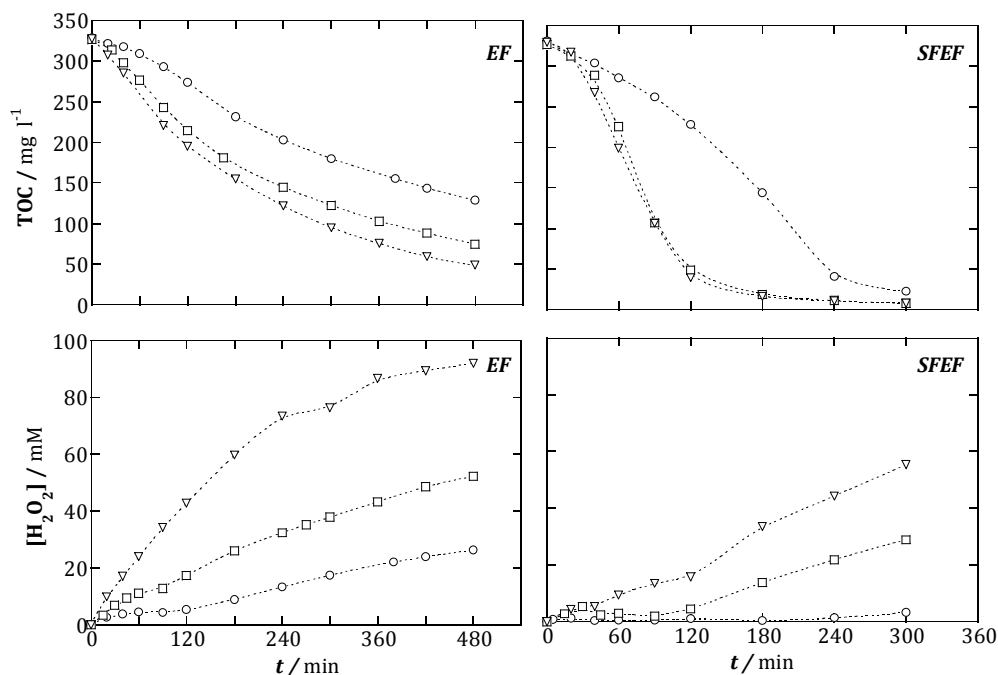
No obstant, cal destacar que en presència d' $\alpha$ -MPG i Fe(II), la concentració de peròxid d'hidrogen no arriba a un estat estacionari després de 8 hores de tractament. Comparant-ho amb altres treballs on són necessàries més de 10 hores d'EF per tal d'arribar a aquesta estabilització (Flox et al. 2006a), probablement serien necessaris temps d'electròlisi superiors per assolir-la. Tanmateix no és imprescindible la determinació de la concentració estacionària electrogenerada de peròxid d'hidrogen mitjançant el procés d'EF ja que els experiments realitzats al llarg d'aquesta tesi no superen les 8 hores de tractament.

En aquest últim cas, la major acumulació de peròxid d'hidrogen al medi, quan *a priori* s'esperaria una menor acumulació com a conseqüència del major consum provocat per la reacció de Fenton (1.6) en presència d'un contaminant, pot ésser justificada a través de la via generativa proposada per Zuo i Hoigné (1992): els radicals orgànics generats a partir de les reaccions 1.1–1.3 reaccionen amb l'oxigen molecular dissolt formant el radical superòxid,  $O_2^{\bullet-}$  (4.1), base conjugada del radical hidroperòxid (1.13), produint addicionalment peròxid d'hidrogen a través de les reaccions 4.2 i 1.9:



### **AEOPs**

L'electrogeneració de peròxid d'hidrogen per al tractament de l'aigua contaminada amb  $\alpha$ -MPG, en presència de Fe(II), seguint les condicions experimentals descrites a l'apartat 3.3 també es va dur a terme per densitats de corrent de 33,3 i 150 mA  $cm^{-2}$  pel procés d'EF, i per a les tres densitats de corrent anteriors pel procés de SFEF. L'evolució temporal d'aquest reactiu, juntament amb la de la matèria orgànica dissolta, es mostren a la Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Evolució temporal del TOC i del peròxid d'hidrogen en el procés d'EF i SFEF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, en presència de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $50 \text{ mM}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a  $\text{pH} \sim 2,9$ ,  $25^\circ\text{C}$ , i diferents densitats de corrent: ( $\circ$ )  $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; ( $\square$ )  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ; ( $\nabla$ )  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ .

La quantitat de peròxid d'hidrogen electrogenerada és directament proporcional a l'augment de la densitat de corrent i, per tant, de la intensitat de corrent aplicada en el procés electroquímic: l'augment del nombre d'electrons per unitat de temps que arriba al càtode proporciona un increment de la velocitat de reducció de l'oxigen molecular per generar peròxid d'hidrogen, principalment a través de la reacció 1.40. Tanmateix, en cap dels processos i condicions no s'arriba a un estat estacionari d'acumulació de peròxid d'hidrogen al medi.

L'acumulació d'aquesta espècie al medi després de 5 hores de tractament mitjançant el procés d'EF és de 17,4, 37,8 i 76,3 mM per a densitats de corrent de 33,3, 100 i  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivament; per al procés de SFEF, les concentracions obtingudes per a les mateixes densitats de corrent són menors: 3,3, 28,9 i 55,3 mM, respectivament. La menor acumulació de peròxid d'hidrogen durant el procés de SFEF respecte al d'EF rau en el consum addicional d'aquesta espècie a través de les reaccions de foto-Fenton-like (1.28-1.31) i de Fenton (1.6); la continuïtat d'aquesta última reacció és afavorida per la major

regeneració del catalitzador a través de les reaccions de foto-Fenton (1.26 i 1.27) i les de foto-Fenton-like (1.28-1.31), principalment.

És destacable la situació d'electrogeneració de peròxid d'hidrogen als  $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$  quan es treballa sota radiació solar. La presència d'aquest reactiu al medi és menyspreable al llarg de les 5 hores de tractament. És per a l'única condició operacional que no seria necessari un post tractament d'eliminació del peròxid d'hidrogen.

L'augment de la densitat de corrent aplicada al procés electroquímic també proporciona una major eficiència d'eliminació de la matèria orgànica. És conseqüència directa de la major quantitat d'electrons que arriben al càtode i surten de l'ànode i, per extensió, de l'increment en la producció del radical hidroxil a través de la reacció de Fenton (1.6) i de l'ànode de BDD (1.35).

La irradiació de l'aigua contaminada amb llum solar també dóna lloc a un augment de l'eficiència del procés electroquímic, per les mateixes raons argumentades en el procés de SFF. Els percentatges de mineralització obtinguts a les 5 hores de tractament per aquest procés són de 93,2, 97,6 i 97,5% per a densitats de corrent de 33,3, 100 i 150  $\text{mA cm}^{-2}$ , respectivament. Pel procés d'EF, i pels mateixos temps de tractament, s'assoleixen els següents percentatges: 45,3, 62,5 i 71,0%, respectivament; els quals augmenten a 60,9, 77,1 i 85,1% després de 8 hores de reacció.

L'evolució temporal del TOC en el procés de SF EF a 100 i 150  $\text{mA cm}^{-2}$  presenta un comportament semblant. Aquest fet indicaria que, a densitat de corrent relativament elevades, 100 i 150  $\text{mA cm}^{-2}$ , la contribució de la radiació solar en l'eliminació de la matèria orgànica té un pes més significatiu que l'augment en la densitat de corrent, per a les condicions estudiades en aquesta tesi. Contràriament, per una densitat de corrent de 33,3  $\text{mA cm}^{-2}$ , l'eficiència de mineralització és menor que amb densitats de corrent superiors. Aquest resultat podria associar-se a la baixa acumulació de peròxid d'hidrogen al medi, fet que podria donar lloc a que aquesta espècie fos el reactiu limitant de la velocitat de la reacció de Fenton (1.6), i per tant, que la velocitat de generació del radical hidroxil per part d'aquesta font fos menor que a densitats de corrent superiors. Tanmateix, a les 5 hores de tractament, s'arriben a percentatges de mineralització superiors al 93% i, *a priori*, amb dues avantatges addicionals respecte als altres processos electroquímics estudiats: una menor despesa energètica; i no ser necessari un post tractament d'eliminació del peròxid d'hidrogen ja que en resta una quantitat menyspreable al medi (3,3 mM).

És destacable el major poder oxidant associat als processos electroquímics respecte al procés de Fenton i SFF com a conseqüència de diversos factors: la generació heterogènia de radical hidroxil a l'ànode de BDD (reacció 1.35); l'oxidació directa de la matèria orgànica adsorbida a la superfície anòdica; i la regeneració addicional de Fe(II) que té lloc al càtode que possibilita la continuïtat de la reacció de Fenton (1.6) i, per extensió, la generació homogènia de radical hidroxil.

L'estabilització de les corbes d'evolució temporal del TOC en els últims estadis de tractament es fa especialment palès en el procés de SFEEF, fet que indica, novament, la presència d'intermedis de reacció lentament oxidables. No obstant, comparat amb el procés de SFF, s'assoleixen percentatges de mineralització gairebé totals com a conseqüència del major poder oxidant del procés electroquímic i de la generació contínua de peròxid d'hidrogen al medi de reacció.

L'eficiència de mineralització per a cadascun dels AOP/AEOPs en les diverses condicions són recollides a la Taula 4.1.

**Taula 4.1.** Eficiència de mineralització per als AOP/AEOPs.

AOPs/AEOPs		Percentatge d'eliminació del TOC / %				
		70	80	90	95	97,5
t / min	SFF [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM	200	–	–	–	–
	SFF [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	100	120	170	–	–
	SFF [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 145 mM	80	110	160	–	–
	EF 100 mA cm <sup>-2</sup>	380	–	–	–	–
	EF 150 mA cm <sup>-2</sup>	290	390	–	–	–
	SFEF 33,3 mA cm <sup>-2</sup>	210	220	260	–	–
	SFEF 100 mA cm <sup>-2</sup>	100	110	150	200	300
	SFEF 150 mA cm <sup>-2</sup>	90	110	130	180	300

L'eliminació pràcticament total (del 97,5%) de la matèria orgànica de l'aigua contaminada és possible utilitzant el procés de SFEEF amb densitats de corrent de 100 i 150 mA cm<sup>-2</sup> a les 5 hores de tractament, presentant ambdós processos eficiències similars. El 90% de la mineralització és assolida mitjançant el procés de SFEEF sota les tres densitats de corrent estudiades i amb el procés de SFF per a concentracions inicials de peròxid d'hidrogen corresponents a 72,5 i 145 mM, essent el procés de SFEEF que aplica una major densitat de corrent el més eficient. En canvi, el procés que presenta una major eficiència per un 70% de la mineralització és el de SFF amb una concentració inicial de peròxid d'hidrogen superior. Són, doncs, els tractaments depuratius que utilitzen radiació solar els que presenten una eficiència de mineralització superior.

Dels tractaments sense irradiació, és el procés d'EF amb densitats de corrent de 100 i 150 mA cm<sup>-2</sup> amb el que s'assoleixen mineralitzacions del 70 i/o 80% en temps de tractament inferiors als 400 minuts. El tractament menys efectiu és mitjançant el procés de Fenton.

#### 4.1.2. EFICIÈNCIA DE CORRENT DE MINERALITZACIÓ PER ALS AEOPs

L'eficiència de corrent de mineralització (MCE, sigles en anglès) dóna una idea aproximada de l'aprofitament de la càrrega subministrada per mineralitzar la matèria orgànica en un tractament electroquímic.

Aquest paràmetre ha estat calculat per a cada hora de reacció a partir de l'equació 3.3. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 4.2. Per a determinades hores, no es presenten els valors de MCE degut a que les mesures del TOC, utilitzades per al càlcul de la MCE, han estat realitzades en temps lleugerament diferents als indicats a la taula.

**Taula 4.2.** Eficiències de corrent de mineralització per als AEOPs.

AOEPs	MCE / %							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
<i>EF 33,3 mA cm<sup>-2</sup></i>	47,0	67,5	80,0	77,5	74,0	–	65,5	62,0
<i>EF 100 mA cm<sup>-2</sup></i>	41,5	46,3	–	37,6	33,7	31,0	28,0	26,0
<i>EF 150 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	36,5	32,0	28,5	25,5	23,0	21,0	19,5
<i>SFEF 33,3 mA cm<sup>-2</sup></i>	112,5	128,0	155,0	180,0	153,0			
<i>SFEF 100 mA cm<sup>-2</sup></i>	83,5	115,0	85,0	65,5	53,0			
<i>SFEF 150 mA cm<sup>-2</sup></i>	72,0	80,0	57,5	44,0	35,5			

Tenint en compte els resultats de la Taula 4.2, l'eficiència de corrent de mineralització ve influenciada principalment per la densitat de corrent i pel temps del tractament electroquímic:

- Com menor és la densitat de corrent aplicada major és la MCE, és a dir, una major quantitat de la càrrega subministrada per unitat de temps és destinada a l'oxidació de la matèria orgànica. Aquest fet és degut principalment a que, a densitats de corrent baixes, és redueix la formació d'espècies amb un menor poder oxidant que el radical hidroxil, com per exemple, el peroxodisulfat (reacció 1.38), que provoquen que la oxidació de la matèria orgànica sigui menys eficient.
- L'augment del temps d'electròlisi provoca una millora en la MCE fins a les 2-4 hores de tractament, en funció de les condicions. Per a temps d'electròlisi superiors, la MCE disminueix: hi ha un menor aprofitament de la càrrega subministrada per unitat de temps. Aquest comportament podria atribuir-se a l'augment de la formació d'espècies dèbilment oxidants, juntament amb *scavengers* del radical hidroxil, al llarg del temps de tractament, donant lloc a la pèrdua d'eficiència del sistema.

En general, densitats de corrent elevades i períodes d'electròlisi prolongats impliquen un malbaratament d'energia elèctrica. Interessa, doncs, arribar a una situació de compromís entre dos factors que impliquen condicions oposades: maximitzar l'eficiència de corrent de mineralització, que comporta la reducció del període de tractament i de la densitat de corrent aplicada; i maximitzar l'eliminació de matèria orgànica, aconseguida a bastament a temps d'electròlisi elevats i/o densitats de corrent elevades.

Per altra banda, la presència de radiació solar incrementa l'eficiència de corrent de mineralització fins a percentatges superiors al 100% per a densitats de corrent de 33,3 mA cm<sup>-2</sup> al llarg de les diverses hores de tractament. Aquest fet indica que, en el procés de SFEF, un elevat percentatge de mineralització és atribuït a l'ús de l'energia solar, utilitzada pel sistema per generar una major quantitat de radical hidroxil i per produir la fotòlisi de determinats compostos, complementant la funció de l'energia elèctrica en el procés oxidatiu.

Tenint en compte aquest paràmetre, el tractament electroquímico que presenta una major eficiència de corrent de mineralització és el procés de SFEF a 33,3 mA cm<sup>-2</sup> a les 4 hores d'electròlisi, amb el que s'assoleix un 180% de MCE. Per aquestes condicions, també s'obté un percentatge d'eliminació de la matèria orgànica elevat, de gairebé el 88%. Tanmateix, a les 5 hores de tractament i per aquestes mateixes condicions, el valor de MCE continua sent elevat, del 150%, i s'assoleix un percentatge de mineralització superior, del 93%.

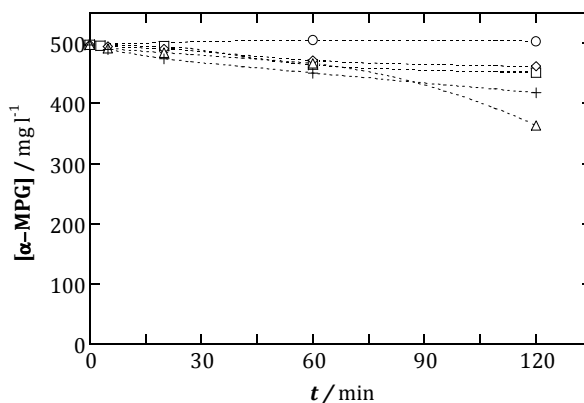
Per tant, es podria concloure que mitjançant el procés de SFEF a 33,3 mA cm<sup>-2</sup> es combinen elevades mineralitzacions amb les majors eficiències de corrent de mineralització, juntament amb quantitats de peròxid d'hidrogen residual poc significatives (evitant el post tractament de l'aigua per tal d'eliminar aquest component).

#### **4.1.3. CINÈTICA DE DEGRADACIÓ PER L' $\alpha$ -MPG**

La cinètica de degradació del contaminant objecte d'estudi d'aquesta tesi,  $\alpha$ -metil-fenilglicina ( $\alpha$ -MPG), s'ha dut a terme pel procés de Fenton, SFF, EF i SFEF en les diverses condicions experimentals detallades anteriorment.

Prèviament, per estudiar la influència de la radiació solar, del Fe(II), del Fe(III) i del peròxid d'hidrogen, separatament, en una aigua contaminada amb  $\alpha$ -MPG, es van realitzar els experiments graficats a la Figura 4.6, especificats al peu de la figura.





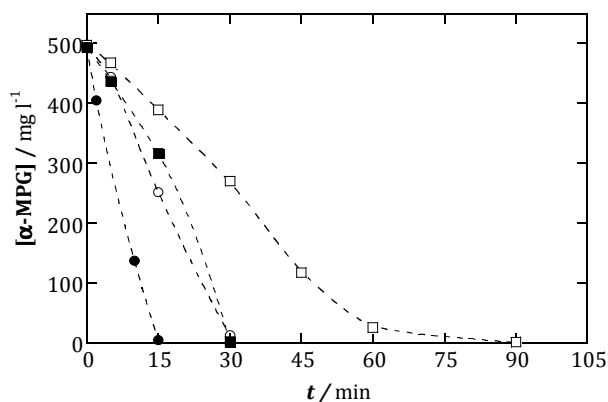
**Figura 4.6.** Evolució de la concentració d' $\alpha$ -MPG en funció del temps en 250 ml d'aigua contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d'aquest compost, a  $\text{pH} \sim 2,9$ ,  $25^\circ\text{C}$ , i sota radicació solar en les següents condicions: (○) sense addició de cap altre compost; (□) addició de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ ; (◇) addició de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ ; ( $\Delta$ ) addició de  $100 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ ; (+) addició de  $72,5 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A partir dels resultats de la figura s'arriben a les següents determinacions:

- L' $\alpha$ -MPG no pateix una fotòlisi directe amb radiació solar.
- Baixa velocitat de degradació de l' $\alpha$ -MPG en presència de Fe(II) i Fe(III) (9,2 i 7,1% d'eliminació en 120 minuts, respectivament). Els complexos de l' $\alpha$ -MPG amb l'ió fèrric són fotodegradables a través de la descarboxilació d'aquest compost per transferència de càrrega del lligand ( $\alpha$ -MPG) al metall, seguint les reaccions 1.32 i 1.33. En el cas del Fe(II), aquesta espècie és oxidada a velocitats moderades a Fe(III) en presència d'oxigen dissolt, fet que donaria lloc a la posterior complexació de l'ió fèrric amb l' $\alpha$ -MPG i a la fotodegradació d'aquest. Per analitzar la influència de la quantitat de Fe(III) en la velocitat d'eliminació de l' $\alpha$ -MPG es va augmentar la quantitat d'aquest catió metàl·lic dissolt (veure Figura 4.6).
- La major velocitat de degradació de l' $\alpha$ -MPG a l'augmentar la quantitat d'ió fèrric dissolt es fa especialment palès a partir dels 60 minuts d'irradiació, assolint una degradació del 27% en dues hores. Aquest resultat indica el paper destacat de la concentració d'aquest catió en la fotòlisi del complex  $[\text{Fe(III)}-\alpha\text{-MPG}]$ .
- La presència de peròxid d'hidrogen a l'aigua contaminada amb  $\alpha$ -MPG provoca una lleugera eliminació d'aquest aminoàcid del medi de reacció, gairebé del 16%. Aquest resultat assenyal, principalment, la capacitat oxidativa del peròxid d'hidrogen i, en menor grau, la contribució de la radiació solar en la fotòlisi d'aquest per generar radical

hidroxil, seguint la reacció 1.34, la qual és especialment significativa a longituds d'ona inferiors a 280 nm.

En qualsevol cas, és necessària la degradació de l' $\alpha$ -MPG a través de processos d'oxidació alternatius, com els AOP/AEOPs. El seguiment temporal de la concentració d'aquest contaminant, per als AOP/AEOPs i condicions escollides en aquesta tesi, ha estat efectuat. A la Figura 4.7 es representen algunes corbes corresponents a l'eliminació de l' $\alpha$ -MPG al llarg del temps.



**Figura 4.7.** Evolució temporal de la concentració d' $\alpha$ -MPG en 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d'aquest compost, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9 i 25°C (i 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pels processos electroquímics), i mitjançant els següents processos: (■) Fenton, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; (●) SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; (□) EF, 100 mA cm<sup>-2</sup>; (○) SFEE, 100 mA cm<sup>-2</sup>.

En general, les corbes obtingudes mostren que la concentració d' $\alpha$ -MPG presenta una dependència lineal amb el temps, el que indicaria que la velocitat de degradació d'aquest contaminant presenta un ordre de reacció n=0. Tanmateix, per al procés d'EF i SFEE a la menor densitat de corrent aplicada (33,3 mA cm<sup>-2</sup>), aquest comportament lineal només és observat fins als 45 minuts de tractament, moment a partir del qual la velocitat decau; aquest fet també és observat per al procés d'EF a densitats de corrent superiors, sent a partir dels 60 minuts, durant la darrera etapa de degradació, quan la velocitat de degradació disminueix.

El temps necessari per a la degradació total de l' $\alpha$ -MPG en els diversos AOP/AEOPs estudiats, juntament amb les constants de velocitat del procés, es recullen a la Taula 4.3.

**Taula 4.3.** Temps necessari per a la degradació total de l' $\alpha$ -MPG i constants de velocitat de degradació per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d'aquest aminoàcid, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH~2,9 i 25°C (i 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pels processos electroquímics), i per als processos de Fenton, SFF, EF i SFEF.

AOP / AEOPs	Temps per a la degradació total de l' $\alpha$ -MPG / min	k / mg $\alpha$ -MPG l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
Fenton, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM	30	16
Fenton, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	30	16
Fenton, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 145 mM	30	17
SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM	15	32
SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	15	32
SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 145 mM	15	32
EF, j = 33,3 mA cm <sup>-2</sup>	120	5
EF, j = 100 mA cm <sup>-2</sup>	90	8
EF, j = 150 mA cm <sup>-2</sup>	90	8
SFEF, j = 33,3 mA cm <sup>-2</sup>	75	10
SFEF, j = 100 mA cm <sup>-2</sup>	30	16
SFEF, j = 150 mA cm <sup>-2</sup>	30	17

Els resultats de la Taula 4.3 mostren velocitats de degradació per l' $\alpha$ -MPG superiors en els processos químics que en els anàlegs electroquímics. L'explicació rau en la quantitat de peròxid d'hidrogen present inicialment a l'aigua contaminada: en els processos químics, aquest reactiu és addicionat inicialment, de manera que l'elevada quantitat inicial condueix a una producció significativa de radical hidroxil via reacció de Fenton (1.6); en canvi, en els processos electroquímics, el peròxid d'hidrogen és electrogenerat *in situ*, augmentant gradualment llur concentració al medi, sent en els estadis inicials quan la quantitat d'aquest reactiu és menor i, per extensió, generant més lentament el radical hidroxil via reacció de Fenton i amb una degradació més lenta de l'aminoàcid. Aquest fet és especialment clar en el procés d'EF a 33,3 mA cm<sup>-2</sup>, el qual presenta la menor constant cinètica (5 mg  $\alpha$ -MPG l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) dels diversos processos estudiats. La generació heterogènia del radical hidroxil i l'oxidació directa de l' $\alpha$ -MPG a l'ànode de BDD tampoc suposen una contribució significativa en la degradació de l'aminoàcid.

La presència de radiació solar provoca un augment del 100% en la velocitat de degradació de l' $\alpha$ -MPG respecte a les dels processos en absència de radiació solar. Els experiments en blanc realitzats prèviament (Figura 4.6) mostren que la fotòlisi del complexos [Fe(III)- $\alpha$ -MPG] o bé la presència de Fe(II) i la de peròxid d'hidrogen en el medi de reacció, separadament, condueixen a una velocitat d'eliminació de l'aminoàcid menyspreable comparada amb la d'aquest en els AOP/AEOPs. Conseqüentment, el paper de la radiació

solar en la degradació de l' $\alpha$ -MPG es pot atribuir principalment a la major velocitat de regeneració del catalitzador (a través de les reaccions de TCLM, i de les reaccions de foto-Fenton (1.26 i 1.27) i de foto-Fenton-like (1.28-1.31)) que possibilita la continuïtat de la reacció de Fenton (1.6) i, per tant, la major generació de radical hidroxil. També és destacable la major generació d'aquest oxidant en presència de radiació solar, a través de reaccions com les de foto-Fenton o foto-Fenton-like.

#### **4.1.4. PRINCIPALS INTERMEDIS AROMÀTICS. PROPOSTA DE VIA DEGRADATIVA**

Els compostos aromàtics intermedis generats a partir de la degradació de l' $\alpha$ -MPG han estat identificats mitjançant el procés d'EF a 100 mA cm<sup>-2</sup> seguint la metodologia i les tècniques analítiques resumides a la Taula 3.3 i detallades a l'apartat 3.2.6. Aquest procés fou escollit com a conseqüència de que presenta una velocitat de degradació per l' $\alpha$ -MPG relativament lenta i, *a priori*, s'espera una acumulació d'intermedis aromàtics elevada.

La Taula 4.4 recull els compostos aromàtics detectats amb la corresponent tècnica analítica, llur temps de retenció i la seva massa molecular. Alguns dels compostos hidroxilats han estat proposats a partir de la seva massa molecular i de la seva fragmentació, sent difícil determinar exactament la posició del grup -OH (aquests compostos venen indicats amb el superíndex <sup>b</sup>); la resta de compostos han estat identificats/contrastats a través de la biblioteca online *NIFT05*.

**Taula 4.4.** Intermedis aromàtics detectats entre els 10–60 minuts de tractament de 250 ml d'aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a pH ~ 2,9 i 25°C, pel procés d'EF a 100 mA cm<sup>-2</sup>.

Compost aromàtic	Tècnica analítica	t <sub>retenció</sub> / min	Massa molecular / g mol <sup>-1</sup>
$\alpha$ -MPG	b) SPE–Siliació–GC–MS	6,9	N,O–Bis–(trimetilsililat): 309 <sup>a</sup>
$\alpha$ -Amino– $\alpha$ -metilbenzenometanol	b) SPE–Siliació–GC–MS	14,3	O–Trimetilsililat: 209 <sup>a</sup>
$\alpha$ -Amino–hidroxi– $\alpha$ -metilbenzenometanol <sup>b</sup>	b) SPE–Siliació–GC–MS	11,0	N,O,O–Tris–(trimetilsililat): 369 <sup>a</sup>
m–Acetofenol	a) SPE–GC–MS	42,1	136
o–Acetofenol	b) SPE–Siliació–GC–MS	13,8	O–Trimetilsililat: 208 <sup>a</sup>
	a) SPE–GC–MS	23,0	136
p–Acetofenol	b) SPE–Siliació–GC–MS	15,0	O–Trimetilsililat: 208 <sup>a</sup>
	a) SPE–GC–MS	44,0	136
Acetofenona	b) SPE–Siliació–GC–MS	9,3	No ha estat trimetilsililat: 120
	a) SPE–GC–MS	19,7	120
Àcid $\alpha$ -amino–hidroxi– $\alpha$ -metilbenzenacètic <sup>b</sup>	c) SPE–LC–MS	8,6	182
Àcid benzoic	b) SPE–Siliació–GC–MS	12,0	O–Trimetilsililat: 194 <sup>a</sup>
Àcid hidroxibenzoic <sup>b</sup>	b) SPE–Siliació–GC–MS	17,2	O,O–Bis–(trimetilsililat): 282 <sup>a</sup>
Àcid dihidroxibenzoic <sup>b</sup>	b) SPE–Siliació–GC–MS	19,0	O,O,O–Tris–(trimetilsililat): 370 <sup>a</sup>
1-(Dihidroxifenil)etanona <sup>b</sup>	a) SPE–GC–MS	44,8	152
Fenol	b) SPE–Siliació–GC–MS	9,0	O–Trimetilsililat: 166 <sup>a</sup>
	a) SPE–GC–MS	27,5	94
m–Hidroxifenol o resorcinol	b) SPE–Siliació–GC–MS	13,9	O,O–Bis–(trimetilsililat): 254 <sup>a</sup>
o–Hidroxifenol o catecol	b) SPE–Siliació–GC–MS	13,0	O,O–Bis–(trimetilsililat): 254 <sup>a</sup>
p–Hidroxifenol o hidroquinona	b) SPE–Siliació–GC–MS	14,1	O,O–Bis–(trimetilsililat): 254 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Valor corresponent al derivat trimetilsililat.

<sup>b</sup> Compost proposat a partir de la seva massa molecular i llur fragmentació.

A partir dels compostos aromàtics intermedis detectats es proposa una via degradativa per a l' $\alpha$ -MPG i pel procés d'EF a 100 mA cm<sup>-2</sup>, representada a la Figura 4.8.

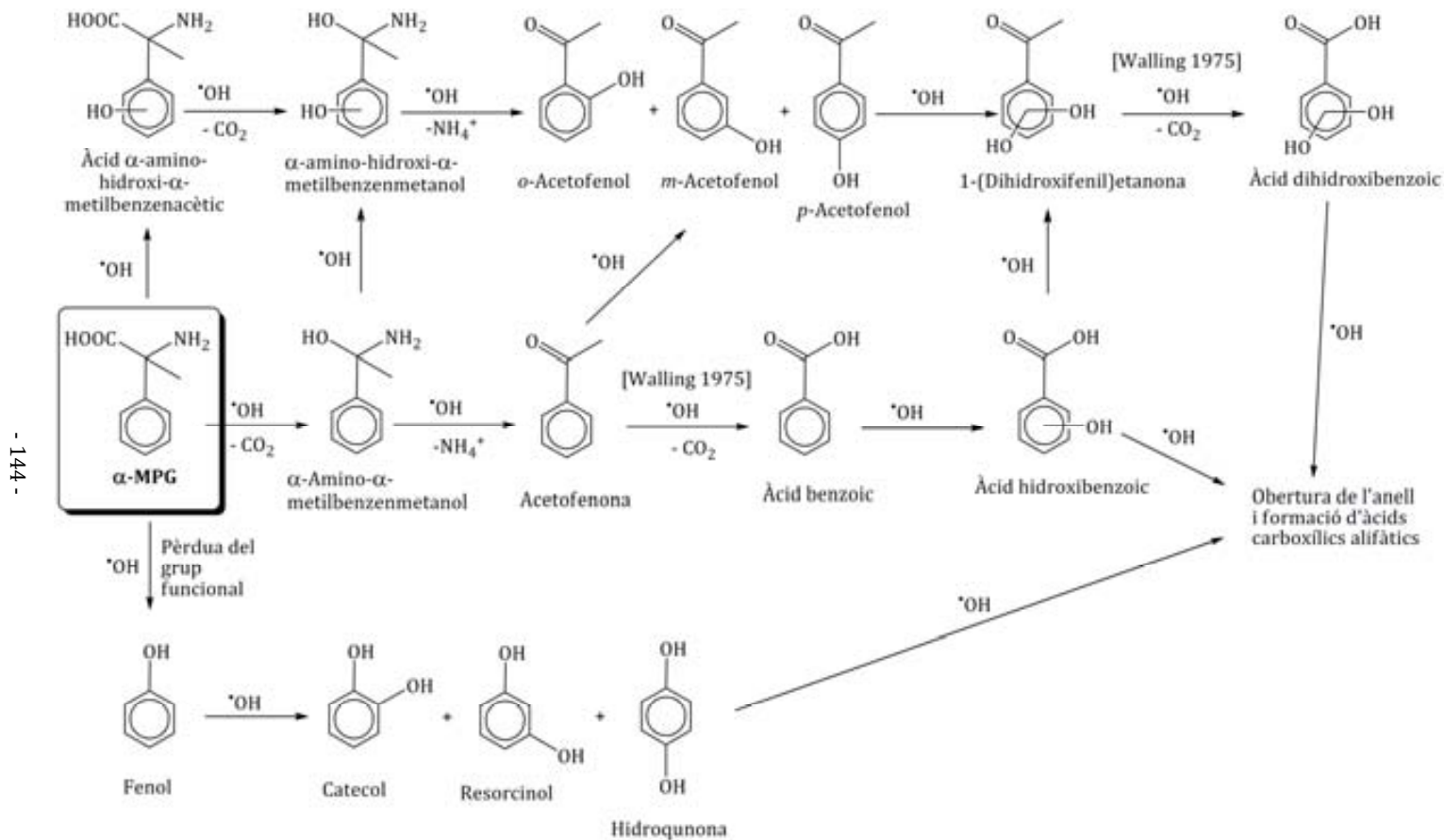
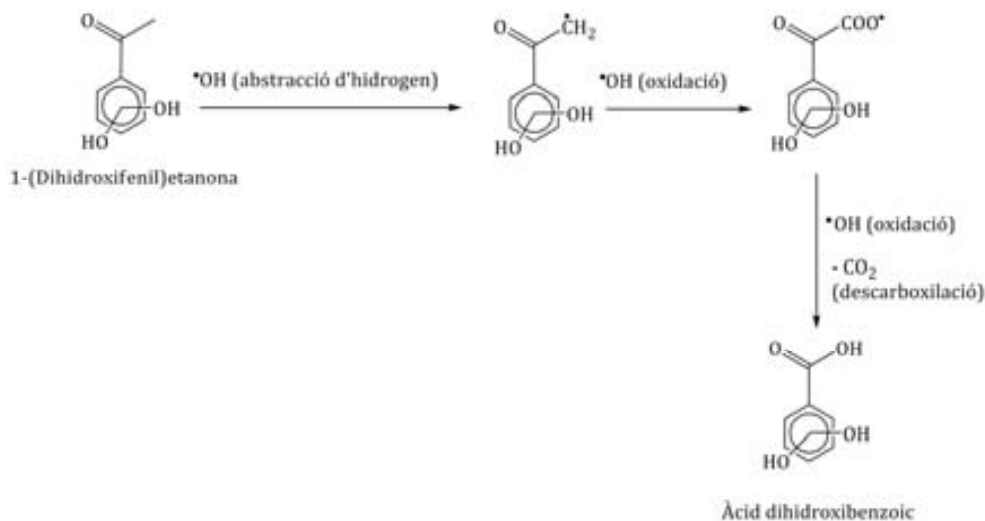


Figura 4.8. Via degradativa proposada per a la degradació de l' $\alpha$ -MPG pel procés d'EF a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Diversos treballs (Berger et al. 1999; Karpel Vel Leitner et al. 2002) postulen que la degradació de determinats aminoàcids en presència del radical hidroxil pot conduir a la pèrdua del grup amino, coneguda com a desaminació, acompanyada de la pèrdua del grup carboxílic en forma de diòxid de carboni, coneguda com a descarboxilació.

En conseqüència, es podria postular la via degradativa esquematitzada a la Figura 4.8, en la que les primeres etapes implicades en la degradació de l' $\alpha$ -MPG involucren: (i) la hidroxilació de l'anell aromàtic, (ii) la descarboxilació/desaminació del grup 2-aminopropiònic, (iii) i/o la pèrdua de l'anterior grup funcional:

i) La hidroxilació directa de l'anell aromàtic de l' $\alpha$ -MPG genera l'àcid  $\alpha$ -amino-hidroxi- $\alpha$ -metilbenzenacètic, el qual és descarboxilat posteriorment al corresponent  $\alpha$ -amino-hidroxi- $\alpha$ -metilbenzenmetanol. Aquesta espècie pateix una desaminació produint els isòmers *o*-acetofenol, *m*-acetofenol i *p*-acetofenol, que seguidament són novament hidroxilats generant els isòmers 1-(dihidroxifenil)etanona. Posteriorment, aquests són transformats a àcid dihidroxibenzoic seguint el mecanisme proposat per Walling (1975), esquematitzat a continuació:



Es postula l'abstracció d'hidrogen del metil del grup aceto per part del radical hidroxil, seguida de llur oxidació i subseqüent descarboxilació.

L'oxidació posterior de l'àcid dihidroxibenzoic comportarà l'obertura de l'anell aromàtic i la formació d'àcids carboxílics alifàtics.

- ii) La segona via degradativa implica la descarboxilació del grup funcional de l' $\alpha$ -MPG per generar  $\alpha$ -amino- $\alpha$ -metilbenzenmetanol que pot ésser seguidament hidroxilat a  $\alpha$ -amino-hidroxi- $\alpha$ -metilbenzenmetanol o bé patir una desaminació formant acetofenona. Aquest últim compost es pot hidroxilar conduint als diversos isòmers d'acetofenol o bé patir una descarboxilació seguint el mecanisme anterior (Walling 1975) conduint a la formació d'àcid benzoic, el qual pot patir diverses hidroxilacions i oxidacions posteriors.
- iii) En la tercera via degradativa, té lloc la pèrdua del grup funcional 2-aminopropiònic, donant lloc a la formació de fenol, la hidroxilació del qual genera els tres possibles isòmers hidroxilats: catecol, resorcinol i hidroquinona. Aquests patiran posteriors oxidacions fins a l'obertura de l'anell aromàtic i la formació d'àcids carboxílics alifàtics.

*A priori*, la via degradativa proposada a la Figura 4.8 podria estendre's al procés de Fenton, SFF i SFEF ja que en totes elles la principal espècie oxidant és la mateixa: el radical hidroxil.

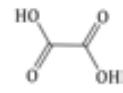
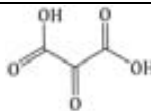
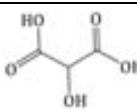
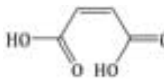
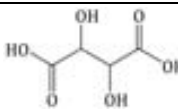
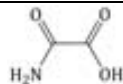
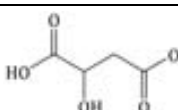
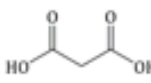
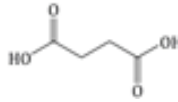

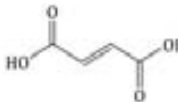

#### **4.1.5. PRINCIPALS INTERMEDIS CARBOXÍLICS ALIFÀTICS. INFLUÈNCIA DE LA RADIACIÓ SOLAR EN LA SEVA DEGRADACIÓ**

Seguint la via degradativa proposada a la Figura 4.8, l'obertura de l'anell aromàtic genera àcids carboxílics alifàtics de cadena curta. La Taula 4.5 recull els diversos àcids detectats per als AOP/AEOPs estudiats. Alguns d'ells han estat identificats per HPLC; altres, per CG-MS prèvia liofilització i sililació seguint la metodologia experimental resumida a la Taula 3.3 i detallada a l'apartat 3.2.5.

Alguns estudis realitzats pel grup del Catedràtic Brillas (Flox et al. 2006a) confirmen l'elevada persistència de determinats àcids carboxílics alifàtics de cadena curta a l'aigua, sent necessaris temps d'electròlisi elevats per aconseguir llur degradació total amb el procés d'EF emprant un ànode de BDD. En qualsevol cas, aquest temps depèn de la concentració de l'àcid corresponent. Alguns exemples d'àcids lentament oxidables són el maleic, el fumàric i l'acètic.

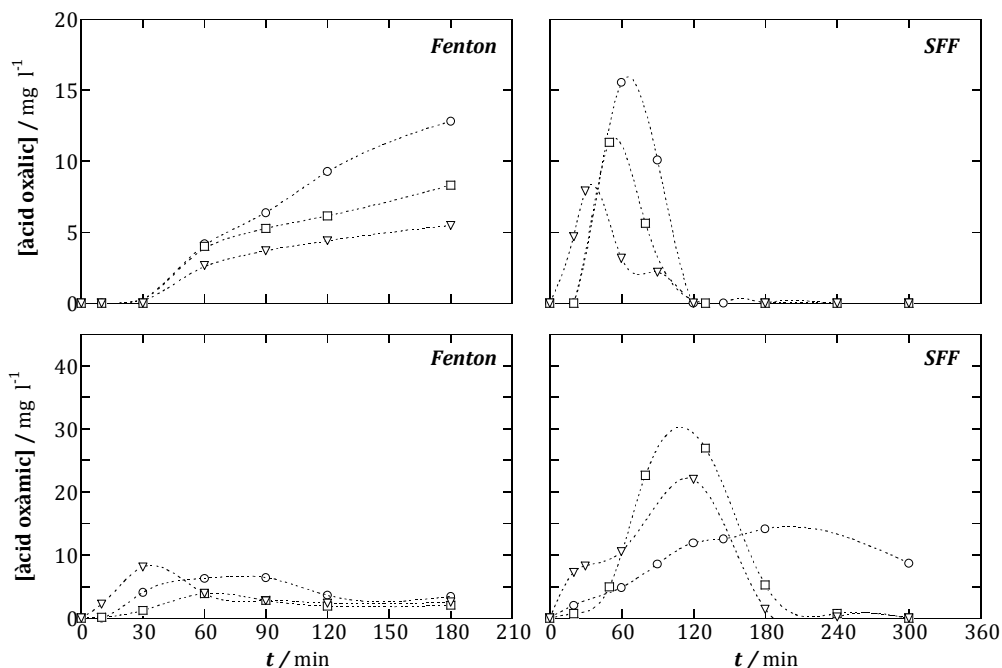


**Taula 4.5.** Àcids carboxílics alifàtics detectats durant el tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9 i 25°C (i 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pels processos electroquímics), i pels processos de Fenton, EF, SFF i SFEF.

Àcid carboxílic	Fórmula molecular	Tècnica analítica	t <sub>retenció</sub> /min	Massa molecular / g mol <sup>-1</sup>
Àcid oxàlic		a) HPLC	6,1	90
Àcid mesoxàlic		a) HPLC	6,3	118
Àcid tartrònic		a) HPLC	7,3	120
		b) Liofilització-Sililació-GC-MS	10,2	336 <sup>a</sup>
Àcid maleic		a) HPLC	7,5	116
		b) Liofilització-Sililació-GC-MS	9,9	260 <sup>a</sup>
Àcid tartàric		a) HPLC	8,0	150
		b) Liofilització-Sililació-GC-MS	16,7	438 <sup>a</sup>
Àcid oxàmic		a) HPLC	8,5	89
Àcid màlic		a) HPLC	9,0	134
		b) Liofilització-Sililació-GC-MS	10,5	350 <sup>a</sup>
Àcid malònic		a) HPLC	10,5	104
		b) Liofilització-Sililació-GC-MS	8,0	248 <sup>a</sup>
Àcid succínic		a) HPLC	11,2	118
		b) Liofilització-Sililació-GC-MS	10,1	262 <sup>a</sup>
Àcid fòrmic		a) HPLC	13,0	46
Àcid fumàric		a) HPLC	14,0	116
		b) Liofilització-Sililació-GC-MS	10,8	260 <sup>a</sup>
Àcid acètic		a) HPLC	14,3	60

<sup>a</sup> Valor corresponent al derivat trimetilsililat.

Amb excepció dels àcids oxàlic i oxàmic, que són els majoritaris, i pels quals s'ha dut a terme el seguiment temporal de la seva concentració per als diversos processos i condicions (Figura 4.9 i 4.10), la majoria dels àcids carboxílics de la Taula 4.5 presenten baixes concentracions al llarg del tractament.



**Figura 4.9.** Evolució temporal de la concentració dels àcids oxàlic i oxàmic pels processos de Fenton i SFF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9, 25°C, i diferents concentracions inicials de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (○) 36,3 mM; (□) 72,5 mM; (▽) 145 mM.

En el procés de Fenton, la quantitat d'àcid oxàlic generada després de 3 hores és de 5,5, 8,3 i 12,8 mg l<sup>-1</sup> (equivalents a 1,5, 2,2 i 3,4 mg l<sup>-1</sup> de TOC), mentre que la d'àcid oxàmic és lleugerament inferior: 3,4, 2,0 i 2,5 mg l<sup>-1</sup> (equivalents a 0,9, 0,5 i 0,7 mg l<sup>-1</sup> de TOC), de menor a major concentració inicial de peròxid d'hidrogen. Els anteriors valors evidencien dos fets:

- a) Contribució del peròxid d'hidrogen en l'oxidació d'aquests àcids, ja sigui a través de l'atac directe, o bé a través de la generació del radical hidroxil.

b) La quantitat de TOC corresponent a la suma dels àcids oxàlic i oxàmic acumulats en el procés de Fenton després de 3 hores de tractament és inferior a  $4,5 \text{ mg l}^{-1}$ . Aquest valor és poc significatiu respecte al TOC residual ( $250 \text{ mg l}^{-1}$  aproximadament), fet que indicaria l'acumulació de compostos aromàtics o alifàtics en aquest tipus de tractament.

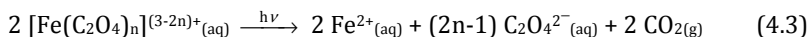
En el procés de SFF, ambdós àcids s'acumulen en les primeres hores de tractament i, posteriorment, experimenten una degradació pràcticament total.

La màxima quantitat d'àcid oxàlic acumulat en el procés de SFF és de 15,5, 11,3 i  $7,9 \text{ mg l}^{-1}$  per als 60, 50 i 30 minuts de tractament, de menor a major concentració inicial de peròxid d'hidrogen, respectivament. L'eliminació del medi és efectiva en un temps de tractament menor a les 2 hores per a totes les condicions.

La màxima acumulació d'àcid oxàmic i la seva eliminació del medi té lloc en temps superiors als de l'oxàlic: 14,1, 26,9 i  $22,0 \text{ mg l}^{-1}$  a les 3, 2 i 2 hores de menor a major concentració inicial de peròxid d'hidrogen, respectivament; l'eliminació d'aquest necessita un temps superior a les 4 hores de tractament.

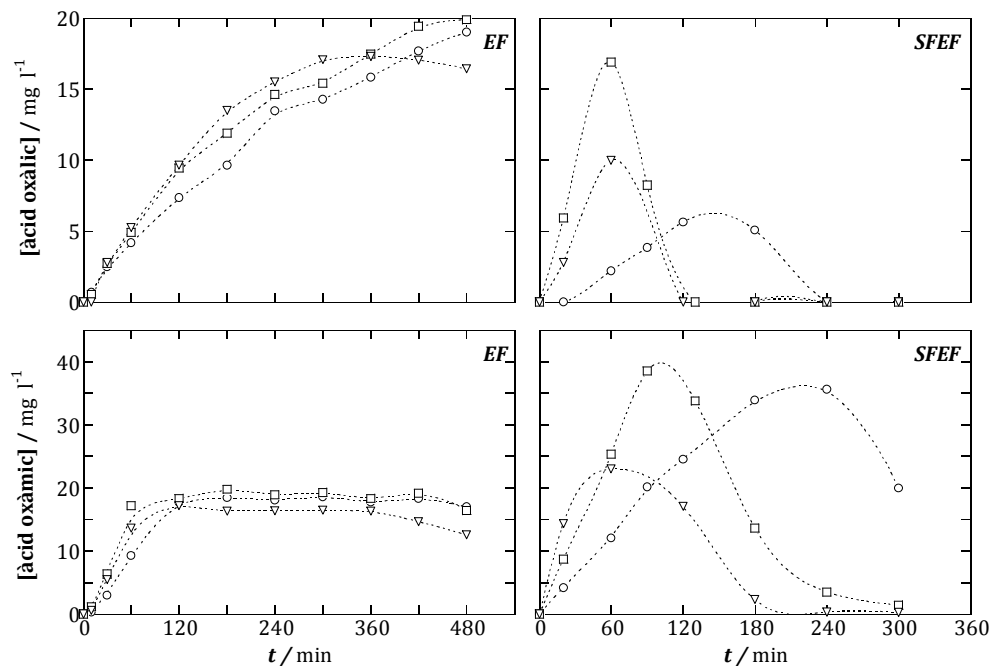
Els resultats del procés de SFF indiquen la combinació de dos factors que augmenten l'eficiència de degradació d'ambdós àcids:

- a) El poder oxidatiu del procés en qüestió: com major és el poder oxidant del procés i de les condicions utilitzades, més ràpidament es generen i es degraden aquests àcids.
- b) La radiació solar, juntament amb la presència de Fe(III), té un efecte accelerador en la conversió d'alguns àcids a diòxid de carboni. Diversos treballs (Zuo i Hoigné 1992; Safarzadeh-Amiri et al. 1996; Hislop i Bolton 1999) mostren que l'oxalat té tendència a complexar-se amb el Fe(III), generant complexos amb diferent grau de coordinació en funció de la concentració d'oxalat al medi que són fàcilment fotodegradables a la regió del UV/visible (290-570 nm) (Zuo i Hoigné 1992) a través de la transferència de càrrega fotoinduída del lligand al metall, seguint la reacció 4.3:



Tanmateix, l'augment de l'eficiència de degradació de l'àcid oxàmic en presència de radiació solar i Fe(III) no ha estat tan extensament estudiada. Els resultats experimentals obtinguts en aquesta tesi es corresponen amb els d'altres treballs que han demostrat experimentalment l'eficiència de la radiació solar en la degradació d'aquest àcid quan al medi s'hi troben presents Fe (III) i Cu(II) (Flox et al. 2006b).

El seguiment temporal d'aquests àcids en els processos electroquímics per a les diverses densitats de corrent aplicades es mostren a la Figura 4.10.



**Figura 4.10.** Evolució temporal de la concentració d'àcid oxàlic i d'àcid oxàmic pels processos d'EF i SFEF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a pH ~ 2,9, 25°C, i aplicant les següents densitats de corrent: (○) 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; (□) 100 mA cm<sup>-2</sup>; (▽) 150 mA cm<sup>-2</sup>.

El perfil seguit per ambdós àcids en aquests processos és semblant al dels processos químics, amb la diferència que en els electroquímics s'acumulen majors quantitats.

En l'EF, l'acumulació de l'àcid oxàlic és progressiva, arribant a unes concentracions de 19,0, 19,9 i 16,4 mg l<sup>-1</sup> a les 8 hores. L'acumulació màxima de l'àcid oxàmic es situa al voltant dels 20 mg l<sup>-1</sup> entre els 60-120 minuts de tractament per a les diverses condicions; i es manté en aquest valor fins a les 6 hores, moment en el qual comença un lleugera eliminació d'aquest àcid, especialment quan s'aplica una densitat de corrent de 150 mA cm<sup>-2</sup>.

La major mineralització aconseguida amb el procés d'EF respecte a la del seu anàleg químic proporciona unes quantitats acumulades d'ambdós àcids superiors en el procés electroquímic. Tanmateix, oposadament al procés de Fenton, la tendència a l'acumulació d'aquests àcids en l'EF és lleugerament superior per a les condicions que aporten un major poder oxidant. Una possible explicació a aquest fet seria la menor velocitat de degradació de l' $\alpha$ -MPG associada als processos electroquímics, especialment quan s'aplica una baixa densitat de corrent, que dona lloc a una menor velocitat de generació d'aquest àcid i, per tant, a una menor acumulació en les condicions menys oxidants.

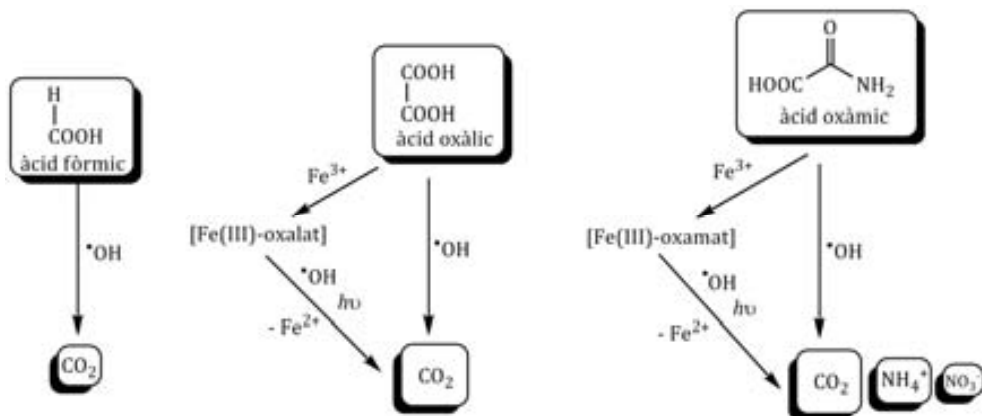
L'oxidació directa d'aquests àcids sobre l'ànode de BDD és menyspreable ja que s'haurien observat diferències significatives d'eliminació d'aquests en funció de la densitat de corrent aplicada; per tant, la seva degradació és principalment deguda a l'atac del radical hidroxil.

Les velocitats d'acumulació i d'eliminació d'ambdós àcids per al procés de SFEF són menors que les del SFF. Conseqüentment, la quantitat màxima acumulada és, en general, major en els processos electroquímics: 5,6, 16,9 i 10,0 mg l<sup>-1</sup> d'àcid oxàlic a les 2, 1 i 1 hores de tractament; i 35,6, 38,5 i 23,0 mg l<sup>-1</sup> per a l'àcid oxàmic a les 4, 1,5 i 1 hores, de menor a major densitat de corrent, respectivament. La degradació total de l'àcid oxàlic s'efectua en 2 hores aproximadament, a excepció de quan s'apliquen 33,3 mA cm<sup>-2</sup> on són necessàries 4 hores. Per a l'àcid oxàmic, calen temps de tractament superiors a les 4 hores per eliminar-lo del medi. La necessitat de temps de reacció superiors per a la degradació total d'aquests àcids pot ésser deguda, novament, a la diferència de subministrament (i, per tant, de concentració) de peròxid d'hidrogen als estadis inicials.

Estudis previs (Flox et al. 2006b) demostren que l'àcid oxàlic és altament persistent sota condicions d'EF i de FEF utilitzant una làmpada de radiació UVA. Contràriament, amb l'ús de radiació solar, es millora a bastament l'eficiència de degradació d'aquest, juntament amb la de l'àcid oxàmic.

Completant la via degradativa proposada a la Figura 4.8, es postula la formació d'àcid oxàmic a través de l'oxidació del grup funcional 2-aminopropiònic, i la formació d'àcid oxàlic i fòrmic com a compostos carboxílics finals provinents de les fraccions d'àcids C<sub>4</sub>, C<sub>3</sub> i C<sub>2</sub> (Flox et al. 2007; Sirés et al. 2007b). La conversió d'aquests àcids a diòxid de carboni pot tenir lloc a través de l'acció directa del radical hidroxil, o bé a través de la formació i posterior fotòlisi dels complexos [Fe(III)-oxalat] i [Fe(III)-oxamat] (Figura 4.11).

Un senzill balanç de massa pel carboni per al procés de SFEF a 100 mA cm<sup>-2</sup>, mostra que quan l'àcid oxàlic i l'oxàmic han estat eliminats del medi i després de 5 hores de tractament, el TOC residual correspon a 7,7 mg l<sup>-1</sup> (2,5% aproximadament del TOC inicial). Aquest fet indicaria la persistència de varis productes intermedis difícilment oxidables i fotolitzables a l'aigua tractada. La identificació d'aquests compostos orgànics restants no ha estat efectuada.



**Figura 4.11.** Seqüència de reacció proposada per a les últimes etapes de mineralització per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, (i 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per als processos electroquímics), a pH ~ 2,9, 25°C, i per als diversos AOP/AEOPs estudiats.

#### 4.1.6. PRINCIPALS ESPÈCIES NITROGENADES. BALANÇ DE MASSA PEL NITROGEN

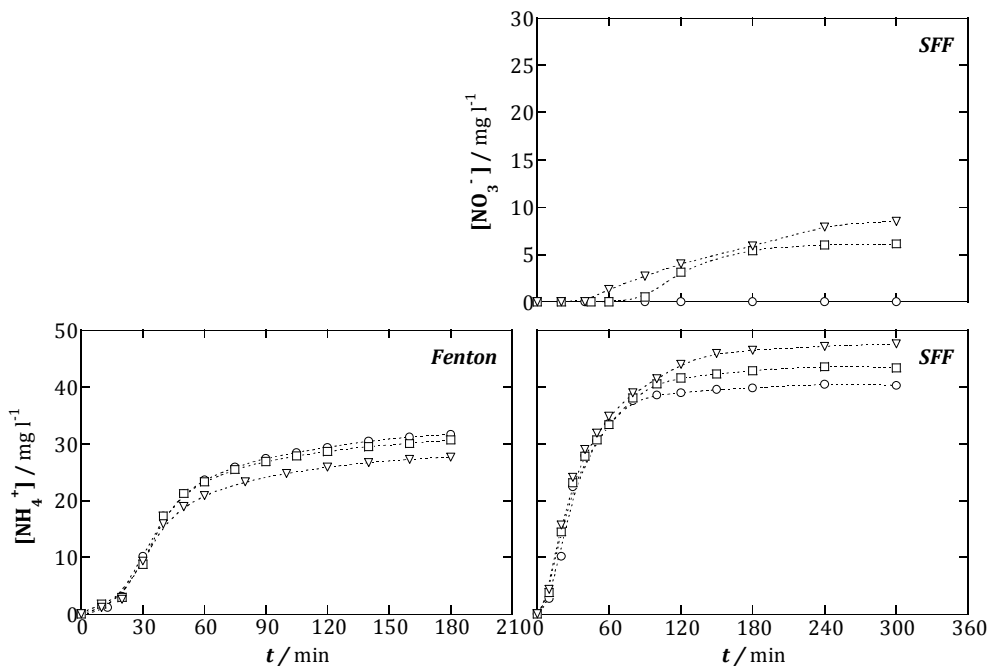
Les espècies nitrogenades majoritàries presents a l'aigua en tractament són l' $\alpha$ -MPG, l'àcid oxàmic, l'amoni i el nitrat. La quantitat de nitrit és pràcticament nul·la per a tots els casos.

La quantitat màxima d'amoni que es podria generar si tot el nitrogen de l' $\alpha$ -MPG s'alliberés en forma d'aquest catió nitrogenat seria de 54,6 mg l<sup>-1</sup>, mentre que si es transformés en nitrat s'obtidrien 187,7 mg l<sup>-1</sup>. La comparació d'aquests valors amb els obtinguts experimentalment permetrà acabar de definir la via degradativa proposada.

El seguiment temporal dels ions inorgànics nitrogenats per als diversos AOPs i en les diferents condicions experimentals es mostra a la Figura 4.12.

En el procés de Fenton, la quantitat de nitrat produït al llarg del tractament és menyspreable; és per aquets motiu que la corba corresponent no apareix a la Figura 4.12. La quantitat d'amoni generada a les 3 hores de tractament és semblant per a les tres condicions, essent de 31,6, 30,6 i 27,6 mg l<sup>-1</sup> (generació del 58, 56 i 51% d'amoni respecte al total), de menor a major concentració inicial de peròxid d'hidrogen. La concentració d'aquest catió al medi augmenta considerablement durant la primera hora de tractament, en la que l' $\alpha$ -MPG és degradada completament durant els 30 primers minuts.

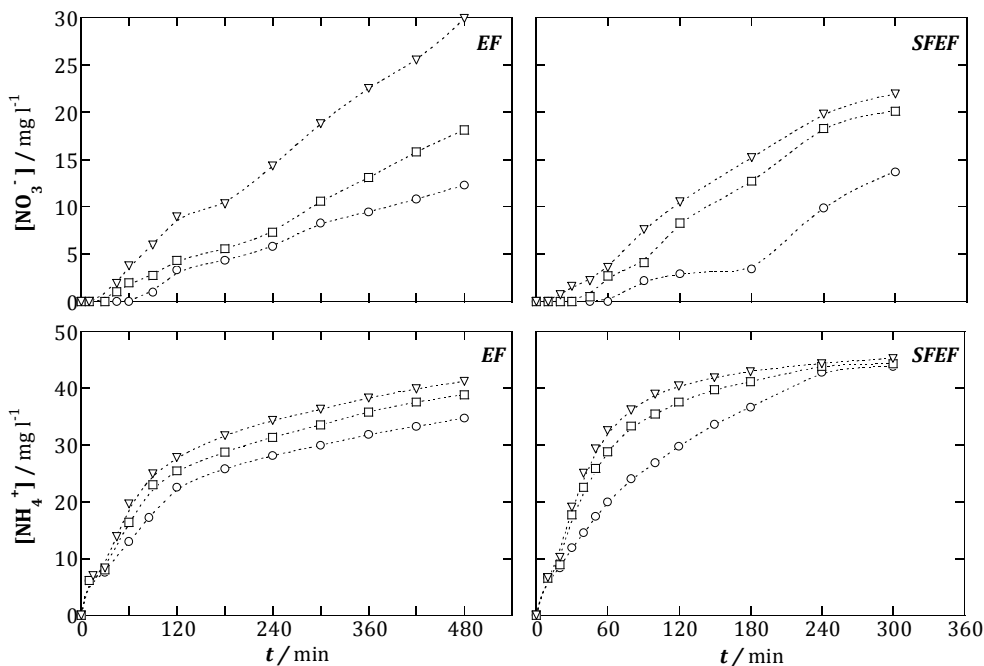
Per al procés de SFF, les concentracions d'amoni obtingudes són significativament superiors a les de nitrat, i ambdues superiors a les detectades en el procés de Fenton: 38,5, 46,4 i 47,7 mg l<sup>-1</sup> d'amoni (generació del 71, 85 i 87%) de menor a major concentració inicial de peròxid d'hidrogen a les 5 hores de tractament, respectivament; la concentració de nitrat és inferior als 9 mg l<sup>-1</sup> (inferior al 5% de la teòrica) per a les diverses condicions operacionals.



**Figura 4.12.** Evolució temporal de la concentració d'amoni i de nitrat per als processos de Fenton i SFF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9, 25°C, per les següents concentracions inicials de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (○) 36,3 mM; (□) 72,5 mM; (▽) 145 mM.

L'evolució temporal de les principals espècies nitrogenades inorgàniques per als processos electroquímics s'exposa a la Figura 4.13. Aquests venen caracteritzats per la generació de concentracions d'amoni i de nitrat relativament elevades i, en general, superiors a les dels respectius processos químics. En l'EF, després de 8 hores de tractament, s'acumulen quantitats de 34,7, 38,8 i 41,2 mg l<sup>-1</sup> d'amoni (63, 71 i 75% de generació), i de 12,3, 18,1 i 29,9 mg l<sup>-1</sup> de nitrat (7, 10 i 16% de generació), de menor a major densitat de corrent aplicada.

Per al SFEF, després de 5 hores, les quantitats acumulades són de 43,8, 44,4 i 45,2 mg l<sup>-1</sup> d'amoni (80, 81 i 83% de generació) i de 13,7, 20,1 i 21,9 mg l<sup>-1</sup> de nitrat (7, 11 i 12% de generació), de menor a major densitat de corrent aplicada.



**Figura 4.13.** Evolució temporal de la concentració d'amoni i de nitrat per als processos d'EF i SFEF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a pH ~ 2,9, 25°C, i en les següents densitats de corrent: (○) 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; (□) 100 mA cm<sup>-2</sup>; (▽) 150 mA cm<sup>-2</sup>.

Per a tots els AOP/AEOPs, la generació de nitrat al medi és significativament menor a la d'amoni, formant-se'n una major quantitat en els processos electroquímics que en els químics. Conseqüentment, la concentració d'aquesta espècie en el medi podria ser funció del poder oxidant associat a les condicions d'un determinat procés, incrementant amb l'augment de la densitat de corrent aplicada, i amb la concentració inicial de peròxid d'hidrogen addicionada als processos químics. Tanmateix, inclús en condicions fortament oxidants, l'oxidació d'amoni a nitrat no es veu significativament afavorida.

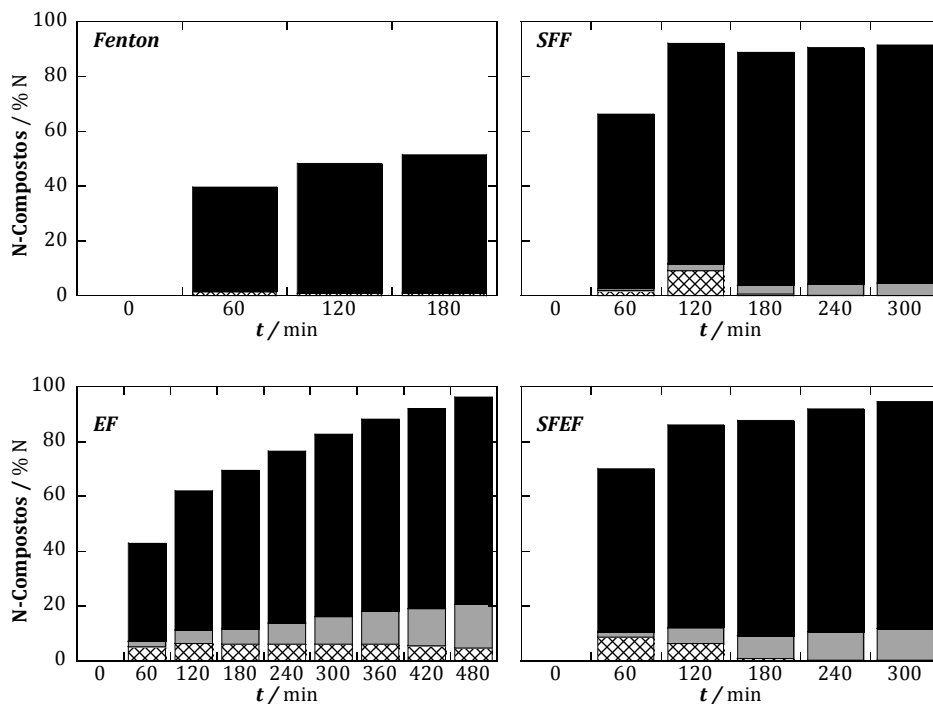
Per a tots els casos, es generen elevats percentatges d'amoni al medi des dels primers estadis de tractament, fet que corrobora la desaminació de l' $\alpha$ -MPG com una de les primeres i principals etapes de la via degradativa.



La presència de nitrit al medi de reacció és menyspreable degut a que, en les condicions fortament oxidants amb les que es treballa, aquesta espècie és ràpidament oxidada a nitrat.

Comparant els valors d'amoni i de nitrat obtinguts experimentalment amb els seus límits legals d'abocament a una EDAR, establerts pel Decret 130/2003 i recollits a la Taula 1.4, es posa de manifest que no és necessari un post tractament d'eliminació d'amoni i de nitrat ja que cap de les dues espècies supera la concentració màxima legal (60 mg l<sup>-1</sup> per l'amoni i 100 mg l<sup>-1</sup> pel nitrat).

Finalment, s'ha dut a terme l'evolució temporal del balanç de massa pel nitrogen tenint en compte el percentatge de nitrogen corresponent a l'àcid oxàmic, al nitrat i a l'amoni. La Figura 4.14 exemplifica l'evolució d'aquest balanç per a cadascun dels processos en una determinada condició experimental.



**Figura 4.14.** Percentatge d'espècies nitrogenades majoritàries per al tractament de 250 ml d'una dissolució de 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> (i 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per als processos electroquímics), a pH = 2,9, 25°C, i per al procés de Fenton i SFF a una concentració inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 145 mM; i per al d'EF i SFEF a 150 mA cm<sup>-2</sup>: (■) amoni; (■) nitrat; (▨) àcid oxàmic.

El balanç de massa pel nitrogen no és complet per a cap dels AOP/AEOPs. Tanmateix, als estadis finals de tractament, el percentatge de nitrogen experimental és superior al 80% del valor teòric per a tots els processos i condicions, a excepció del procés de Fenton on resten espècies aromàtiques intermèdies nitrogenades en dissolució als 180 minuts de reacció. El procés de SFEF presenta un balanç de massa gairebé complet (92, 97 i 94% de menor a major densitat de corrent aplicada, a les 5 hores de tractament), principalment com a conseqüència de que és el que presenta un major percentatge de mineralització.

L'error aleatori o indeterminat, juntament amb la possibilitat de que alguns dels compostos que componen el TOC residual siguin nitrogenats, i la formació d'espècies nitrogenades volàtils com els NO<sub>x</sub>, podrien ser els motius de que el balanç de massa no fos complet.

La formació de NO<sub>2</sub> ha estat postulada per alguns autors (Logan 2000) a través de l'oxidació del nitrit per part del radical hidroxil, afavorida a pH neutre i bàsic, seguint la reacció 4.4:



#### **4.1.7. SISTEMA CATALÍTIC Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> EN ELS AOP/AEOPs**

Estudis previs (Sirés et al. 2007a) han avaluat el comportament del sistema catalític Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> en una cel·la electroquímica utilitzant un càtode de difusió d'oxigen i un ànode de BDD, tenint en compte els següents aspectes fonamentals:

i) La capacitat reductora del càtode per regenerar el Fe(II), seguint la reacció 4.5:



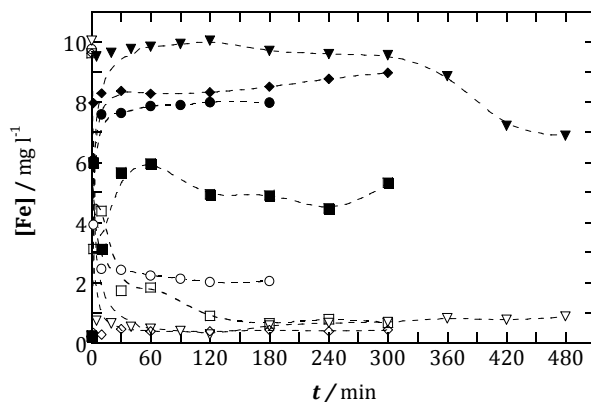
ii) La capacitat oxidativa de l'ànode per oxidar el Fe(II) a Fe(III), seguint la reacció 4.6:



El comportament d'aquest parell redox pot ésser estès als processos químics i electroquímics utilitzats en aquesta tesi, i avaluar el pes de la regeneració del catalitzador per via electroquímica o per la contribució de la radiació solar. Tanmateix, l'evolució temporal d'aquestes espècies en presència d'α-MPG no s'ha pogut efectuar com a conseqüència de l'elevat grau d'interferències en la mesura colorimètrica, degudes a la complexitat de la matriu de la mostra, que ha donat lloc a que la lectura d'absorbància no fos estable al llarg del temps, o bé que s'obtinguessin valors incongruents.

Conseqüentment, com s'ha especificat a l'apartat 3.2.4, s'ha dut a terme l'evolució temporal del Fe(II) i Fe(III) en dissolucions amb una concentració inicial de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , en absència de l'espècie contaminant  $\alpha$ -MPG, i sotmeses als processos de Fenton i SFF (sota una concentració inicial de  $72,5 \text{ mM}$  de peròxid d'hidrogen) i als processos d'EF i SFEEF (amb una densitat de corrent aplicada de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 4.15.



**Figura 4.15.** Evolució temporal de la concentració de ferro per al tractament de  $250 \text{ ml}$  d'una dissolució de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , a  $\text{pH} \sim 2,9$ ,  $25^\circ\text{C}$ , i sota les següents condicions: per als processos químics (F i SFF),  $72,5 \text{ mM}$  de concentració inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; i per als electroquímics (EF i SFEEF),  $50 \text{ mM}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Fenton: (○) Fe (II), (●) Fe(III); SFF: (□) Fe (II), (■) Fe (III); EF: (▽) Fe (II), (▼) Fe(III); SFEEF: (◇) Fe (II), (◆) Fe(III).

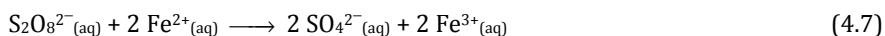
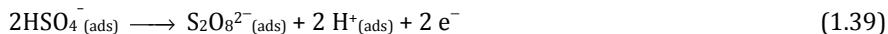
En tots els processos s'observen les següents característiques comunes:

- i) Ràpida evolució del Fe(II) a Fe(III) en els primers minuts de reacció com a conseqüència de l'elevada velocitat de la reacció de Fenton (1.6).
- ii) Estabilització del parell redox al voltant d'un determinat valor de concentració, fixat en una major acumulació de Fe(III) i en una lenta regeneració de Fe(II).

Per al procés de Fenton, el Fe(III) s'estabilitza al voltant de  $8 \text{ mg l}^{-1}$ , mentre que el Fe(II) als  $2 \text{ mg l}^{-1}$ , sent aproximadament complet el balanç de massa durant els 180 minuts de tractament. Per a la resta de processos, el consum de Fe(II) al llarg del tractament és més accentuat, arribant a valors de concentració inferiors a la unitat com a conseqüència, en primer lloc, de la major regeneració d'aquesta espècie (per l'efecte de la radiació solar i/o per la reducció del Fe(III) al càtode) i seguidament, pel seu major consum.

En el procés de SFF, el Fe(II) s'estabilitza per valors inferiors a la unitat, mentre que el Fe(III) per aproximadament 5 mg l<sup>-1</sup>. En aquest cas, el balanç de massa no és complet. Una possible explicació seria la presència de ferril o perferril al medi, generat en les reaccions de foto-Fenton-like (1.28–1.31), i en els que el ferro està formalment en estat d'oxidació IV o V, respectivament.

En el procés de SFEF, la concentració de Fe(II) s'estabilitza al voltant de 0,4 mg l<sup>-1</sup>, valor inferior al de SFF, mentre que la de Fe(III) augmenta al llarg del temps d'electròlisi fins als 9 mg l<sup>-1</sup>. La menor quantitat d'ió fèrrós en el medi respecte a la del procés de SFF podria atribuir-se al major poder oxidant del procés electroquímic respecte al químic, on aquesta espècie és oxidada a Fe(III) a la superfície anòdica, i també pot ésser oxidada per espècies amb un menor poder oxidant que el radical hidroxil, com el peroxodisulfat, el qual és produït a l'ànode de BDD, seguint les reaccions 1.39 i 4.7 (Sirés et al. 2007a):



En el procés d'EF, el balanç de massa és pràcticament complet durant les 5 primeres hores de reacció, moment a partir del qual decreix significativament la quantitat de Fe(III) dissolt, mentre que la quantitat de Fe(II) roman pràcticament igual i inferior a la unitat. Aquest fet és degut a que, per a temps d'electròlisi elevats, es diposita sobre la tela de tefló del càtode una fina pel·lícula de Fe(OH)<sub>3</sub> com a conseqüència de la presència del OH<sup>-</sup> a les proximitats del càtode, el qual es genera durant la formació de peròxid d'hidrogen (reaccions 1.42–1.47). Treballar a temps d'electròlisi elevats comporta la pèrdua d'una de les formes químiques del catalitzador, fet que implicaria una reducció en l'eficiència del procés homogeni. Aquesta disminució de l'eficiència és també extensible al procés heterogeni ja que la formació de Fe(OH)<sub>3</sub> passiva el càtode.

El comportament d'aquest parell redox probablement seria lleugerament diferent en presència de matèria orgànica. Tanmateix, els resultats presentats permeten comprendre el funcionament dels diferents processos respecte a la regeneració del catalitzador.

#### **4.1.8. CONCLUSIONS GENERALS**

Les conclusions principals a les que s'arriben a partir dels resultats presentats fins al moment són les següents:

- L'ús de radiació solar en els AOP/AEOPs estudiats en aquesta tesi, i que es basen en la reacció de Fenton, comporta un augment de l'eficiència en el tractament depuratiu d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat.

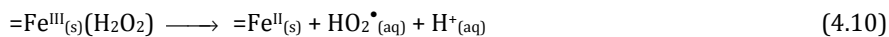
- 
- Sota les condicions experimentals utilitzades, amb el procés de SFEF a 100 i 150 mA cm<sup>-2</sup> s'assoleix l'eliminació pràcticament total de la matèria orgànica de l'aigua contaminada (TOC residual del voltant de 8 mg l<sup>-1</sup>).
  - El procés electroquímic que combina una elevada mineralització i un alt aprofitament de la càrrega subministrada, juntament amb un baix contingut residual de peròxid d'hidrogen, és el de SFEF utilitzant una densitat de corrent de 33,3 mA cm<sup>-2</sup>, per a les 4 i 5 hores de tractament.
  - El procés químic que combina una eficiència de mineralització elevada i un consum moderat de peròxid d'hidrogen és el procés de SFF amb una concentració inicial d'aquest reactiu de 72,5 mM.
  - La velocitat de degradació del contaminant objecte d'estudi,  $\alpha$ -MPG, és superior per als processos químics respecte als electroquímics, especialment quan s'utilitza el procés de SFF, on són necessaris 15 minuts de tractament per eliminar-lo de l'aigua residual. La velocitat de degradació d'aquest contaminant s'ajusta a un ordre de reacció n=0.
  - La via reactiva postulada per a la degradació de l' $\alpha$ -MPG inclou: la hidroxilació de l'anell aromàtic; la desaminació/descarboxilació del grup funcional 2-aminopropiònic de l' $\alpha$ -MPG; i/o la pèrdua directa d'aquest grup funcional.
  - Els àcids carboxílics alifàtics majoritaris són l'oxàlic i l'oxàmic. La seva degradació és veu accelerada sota la presència de radiació solar.
  - La principal espècie inorgànica nitrogenada és l'amoni, el qual es forma durant les primeres etapes de tractament.

## 4.2. FOTOCATÀLISI HETEROGÈNIA

A l'apartat 4.1 s'ha avaluat el procés de foto-Fenton homogeni per al tractament d'aigües residuals de baixa biodegradabilitat. A continuació, s'estudiarà el procés de foto-Fenton heterogeni combinat amb el de fotocatalisi heterogènia utilitzant diòxid de titani.

Els fotocatalitzadors de diòxid de titani i d'òxid/hidròxid de ferro suportats en un mateix film polimèric han estat preparats seguint el procediment A o B, descrits a bastament a l'apartat 3.5. La seva activitat ha estat avaluada pel tractament de 110 ml d'una aigua residual contaminada amb 0,18 mM d'hydroquinona (HQ) sota la influència de radiació solar simulada, amb una concentració inicial de peròxid d'hidrogen de 2,3 mM, a temperatura ambient, i sense control de pH (condicions experimentals descrites a l'apartat 3.5.4).

*A priori*, s'esperaria que el tractament estigués governat principalment per la química heterogènia deguda, d'una banda, al procés de fotocatalisi heterogènia dels dos semiconductors suportats, el TiO<sub>2</sub> i l'òxid/hidròxid de ferro, representats com a SC (reaccions 4.8, 1.53–1.56) i, per l'altra, al procés de foto-Fenton heterogeni (reaccions 4.9–4.12) (Mazille et al. 2009):



Tanmateix, l'anàlisi detallada dels resultats experimentals obtinguts mostra que el procés de foto-Fenton homogeni té un pes significatiu en el procés global de depuració.

La influència del nombre de reutilitzacions dels fotocatalitzadors suportats, el tipus de material polimèric utilitzat com a suport, i la influència de determinats paràmetres analítics, com el pH, han estat estudiats per al tractament depuratiu comentat anteriorment. Per complementar l'estudi s'ha seguit l'evolució temporal del ferro dissolt, que és lixiviat pels fotocatalitzadors. Aquest últim és un paràmetre significatiu a l'hora d'avaluar la contribució homogènia en el procés global.

Els resultats obtinguts es mostren a continuació.

La Taula 4.6 recull els valors de pH inicial i final per al tractament de l'aigua residual amb els diversos fotocatalitzadors suportats, tenint en compte que són la mitjana de les tres últimes reutilitzacions del fotocatalitzador.

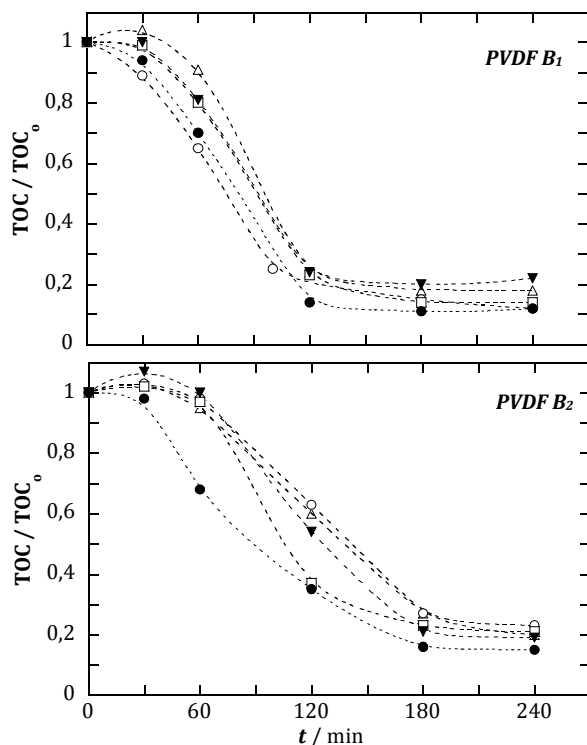
**Taula 4.6.** Valors de pH inicial i final per als diversos tractaments.

<b>Tipus de fotocatalitzador</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
PVDF TiO <sub>2</sub>	5,8	3,6
PVDF A <sub>1</sub>		3,8
PVDF A <sub>2</sub>		3,7
PVDF A <sub>3</sub>		3,7
PVDF A <sub>4</sub>		3,9
PVDF B <sub>1</sub>		4,7
PVDF B <sub>2</sub>		4,3
PE B <sub>1</sub>		4,5
PET B <sub>1</sub>		4,8

#### **4.2.1. INFLUÈNCIA DEL GRAU D'UTILITZACIÓ DELS FOTOCATALITZADORS SUPORTATS I DE LA TEMPERATURA D'ASSECAMENT APLICADA EN LA PREPARACIÓ D'AQUESTS EN EL TRACTAMENT DEPURATIU**

L'eficiència de mineralització, la degradació de la hidroquinona al llarg del tractament i l'evolució temporal de ferro dissolt han estat avaluats per a les successives reutilitzacions dels diversos fotocatalitzadors preparats. En aquest apartat es mostren, a tall d'exemple, els cinc primers experiments consecutius (*runs*) per als polímers de PVDF sintetitzats seguint el procediment B: PVDF B<sub>1</sub> (assecat a temperatura ambient) i PVDF B<sub>2</sub> (assecat a temperatures properes al punt de fusió del material polimèric, 170°C).

L'evolució temporal normalitzada de la matèria orgànica i de la hidroquinona per als cinc primers experiments es mostra a les Figures 4.16 i 4.17, respectivament.



**Figura 4.16.** Evolució temporal normalitzada del TOC per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hydroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocatalàlisi heterogènia amb irradiació solar artificial utilitzant el fotocatalitzador polimèric PVDF B<sub>1</sub> o PVDF B<sub>2</sub>: ( $\Delta$ ) run1; ( $\circ$ ) run2; ( $\square$ ) run3; ( $\blacktriangledown$ ) run4; ( $\bullet$ ) run5.

Per al fotocatalitzador PVDF B<sub>1</sub>, les corbes d'evolució temporal del TOC per a les cinc primeres utilitzacions presenten un comportament relativament semblant, malgrat que, durant la primera hora de tractament, la primera i segona utilització presenten alguna peculiaritat: en el primer experiment, l'eliminació de la matèria orgànica és més lenta, arribant a una mineralització del 9% als 60 minuts; mentre que pel segon cas, i pel mateix temps de tractament, l'eficiència de mineralització és major que per als experiments següents, assolint un percentatge del 35%.

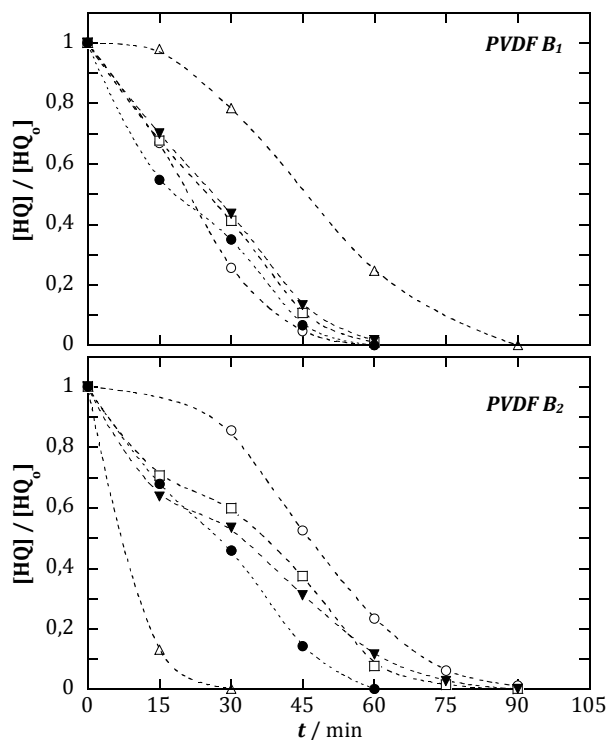
Tanmateix, per a tots els casos, l'eliminació de la matèria orgànica s'estabilitza després de dues hores de tractament. Els percentatges assolits a les 4 hores són del voltant del 80%.

Per al fotocatalitzador PVDF B<sub>2</sub>, l'estabilització de les corbes de TOC relatiu s'assoleix després de les 3 hores de tractament, presentant una eficiència de mineralització menor a la del PVDF B<sub>1</sub>. Tot i així, l'eficàcia d'ambdós fotocatalitzadors és semblant per a les 4 hores



de tractament, assolint una eliminació de la matèria orgànica del 80% aproximadament. En aquest cas, el comportament més diferenciat és pel quart i cinquè *run*, presentant aquest últim una major eficiència de mineralització.

Per al fotocatalitzador que ha estat assecat a 170°C (PVDF B<sub>2</sub>), el temps de resposta al tractament és major que utilitzant el de PVDF B<sub>1</sub>: durant la primera hora de reacció, i per a la majoria de reutilitzacions, el TOC no decau sinó que es manté igual o lleugerament superior a l'inicial. Aquests resultats es poden relacionar amb la quantitat de ferro dissolt en els primers estadis de tractament, com s'argumentarà posteriorment.



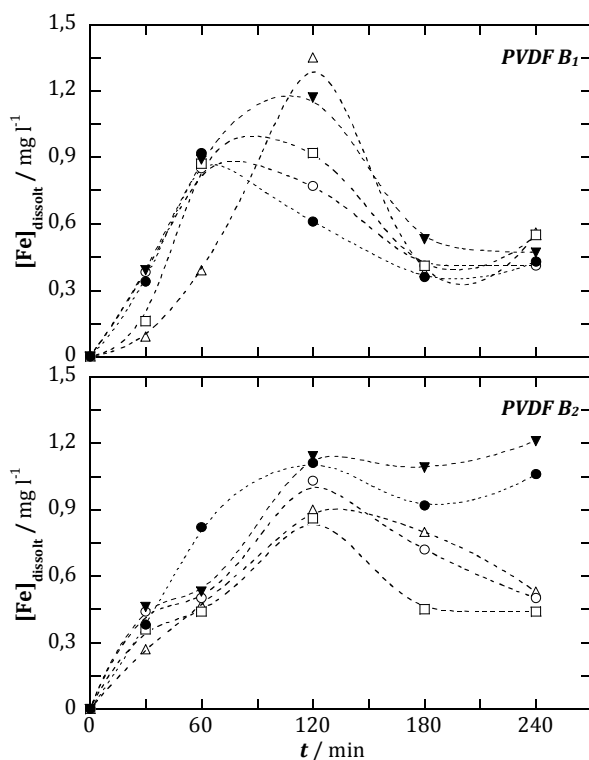
**Figura 4.17.** Evolució temporal normalitzada de la concentració d'hydroquinona per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hydroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocatalàlisi heterogènia amb irradiació solar artificial utilitzant el fotocatalitzador polimèric PVDF B<sub>1</sub> o PVDF B<sub>2</sub>: (△) run<sub>1</sub>; (○) run<sub>2</sub>; (□) run<sub>3</sub>; (▼) run<sub>4</sub>; (●) run<sub>5</sub>.

Els dos primers experiments d'ambdós fotocatalitzadors mostren comportaments cinètics per a la degradació de la hydroquinona diferenciats de la resta. Per al PVDF B<sub>1</sub>, el primer experiment és el que presenta una menor eficiència, sent necessaris 90 minuts per

degradar la pràctica totalitat del contaminant model; pel segon experiment, el percentatge de degradació és superior al 95% en 45 minuts. El comportament cinètic de la hidroquinona és contrari quan s'utilitza el fotocatalitzador PVDF B<sub>2</sub>: per al primer experiment, l'eliminació total d'aquesta substància del medi de reacció és efectiva en un temps de tractament menor als 30 minuts; mentre que per al segon, la cinètica és menor, sent necessaris 90 minuts per a llur degradació.

Per a la resta de reutilitzacions, la degradació del contaminant model es fa efectiva en 60 minuts pel PVDF B<sub>1</sub>, mentre que són necessaris temps de tractament lleugerament superiors, entre 60 i 90 minuts, i unes cinètiques més dispars, pel cas del PVDF B<sub>2</sub>.

L'explicació de les anteriors diferències podria relacionar-se amb la quantitat de ferro total dissolt. El seu seguiment temporal es mostra a la Figura 4.18.



**Figura 4.18.** Evolució temporal de la concentració de ferro total dissolt per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocatalisi heterogènia amb irradiació solar artificial utilitzant el fotocatalitzador polimèric PVDF B<sub>1</sub> o PVDF B<sub>2</sub>: ( $\Delta$ ) run<sub>1</sub>; ( $\circ$ ) run<sub>2</sub>; ( $\square$ ) run<sub>3</sub>; ( $\blacktriangledown$ ) run<sub>4</sub>; ( $\bullet$ ) run<sub>5</sub>.

El primer que cal destacar és que la presència de ferro dissolt és significativa per ambdós fotocatalitzadors. Aquest fet dóna lloc a que, juntament amb l'activitat fotocatalítica del diòxid de titani i l'òxid/hidròxid de ferro, i amb el procés de foto-Fenton heterogeni, es produeixi el procés de foto-Fenton homogeni. Conseqüentment, cal tenir present la contribució d'aquest últim al tractament depuratiu.

Durant els primers 30 minuts de tractament, les quantitats de ferro total dissolt menors es detecten per a la primera i tercera reutilització del PVDF B<sub>1</sub> assolint 0,09 mg l<sup>-1</sup> i 0,16 mg l<sup>-1</sup>, respectivament. Per a la resta d'experiments, i per ambdós fotocatalitzadors, el valor de ferro dissolt per aquest temps de reacció es situa al voltant de 0,25 mg l<sup>-1</sup>. En general, una major velocitat de degradació de la hidroquinona va associada a una major quantitat de ferro dissolt, a excepció de la segona reutilització del PVDF B<sub>2</sub>.

Als 60 minuts de tractament, la quantitat de ferro dissolt és superior per al procés dut a terme amb el PVDF B<sub>1</sub> (0,9 mg l<sup>-1</sup> aproximadament, amb excepció del primer experiment) que amb el de PVDF B<sub>2</sub> (0,5 mg l<sup>-1</sup> aproximadament, amb excepció del cinquè experiment). La quantitat de ferro lixiviat d'ambdós fotocatalitzadors suportats incrementa especialment durant la segona hora de tractament. Els màxims assolits amb la utilització del PVDF B<sub>1</sub> es situen en un rang més ampli (0,6–1,35 mg l<sup>-1</sup>) que amb els del PVDF B<sub>2</sub> (0,9–1,1 mg l<sup>-1</sup>). A partir de la segona hora de reacció, la quantitat de ferro total dissolt decau per a la majoria de casos, a excepció de les dues últimes reutilitzacions del PVDF B<sub>2</sub>.

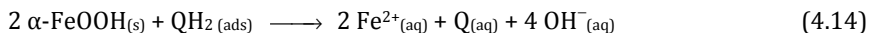
La menor eficiència de mineralització i de velocitat de degradació del contaminant model quan s'utilitza el fotocatalitzador PVDF B<sub>2</sub> respecte al PVDF B<sub>1</sub>, especialment durant la primera hora de tractament, podria associar-se amb la menor quantitat de ferro dissolt en aquest estadi i, per tant, a la menor contribució del procés de foto-Fenton homogeni al procés global. *A priori*, aquest resultat portaria a suposar una contribució significativa del procés homogeni en l'augment de l'eficiència del tractament depuratiu.

La variació temporal de ferro dissolt podria atribuir-se a varis fets experimentals:

- a) El pH del medi no es manté constant al llarg del tractament. S'observa un augment de l'acidesa del medi durant els primers 60 minuts de reacció, passant d'un pH inicial de 5,8 a un pH al voltant de 3 per a tots els casos. La reducció del pH afavoreix la dissolució de les espècies de ferro més superficials, a través de la formació d'aquacomplexos de ferro.
- b) La fotòlisi dels òxids/hidròxids de Fe(III) per absorció de radiació pot iniciar reaccions redox que donen lloc a la generació de Fe(II), el qual es difon ràpidament a la dissolució seguint la reacció 4.13, sent els òxids amorfs més reactius que els cristal·lins (Cunningham et al. 1988):



Per al cas de la goetita (òxid/hidròxid de ferro(III),  $\alpha$ -FeOOH) es proposa l'oxidació de la hidroquinona (QH<sub>2</sub>) a *p*-benzoquinona (Q), donant lloc a la dissolució del semiconductor per formació de Fe(II), seguint la reacció 4.14:



En presència d'hidroquinona, la velocitat màxima de dissolució de la goetita es situa entre un pH de 3,5–4,5; quan aquest és superior a 6, la dissolució és pràcticament inexistent (Cornell i Schwertmann 1996). Altres articles també descriuen la dissolució d'alguns òxids/hidròxids de Fe(III) per part d'aquest contaminant (Kung i McBride 1988).

- c) La reducció relativa de la quantitat de ferro total dissolt durant els estadis finals del tractament, podria atribuir-se, per a la majoria de casos, al lleuger augment del pH durant les dues darreres hores de tractament, situant-se a un valor de 4,7 i 4,3 per als fotocatalitzadors PVDF B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub>, respectivament.

El destí del ferro reprecipitat en els últims estadis pot ésser diversa: una petita quantitat roman en suspensió; una altra part, és readsorbida a la superfície polimèrica; i la resta, s'adsorbeix al reactor de Pyrex i a les gomes de recirculació. Aquest últim aspecte suposa un inconvenient operacional, ja que, en el nostre cas, implicava la neteja diària del fotoreactor amb àcid clorhídric per facilitar la desorció del ferro, el canvi periòdic de les gomes de recirculació, i la pèrdua progressiva del fotocatalitzador d'òxid/hidròxid de ferro suportat amb l'ús continuat d'aquest.

Finalment, es podria concloure el següent:

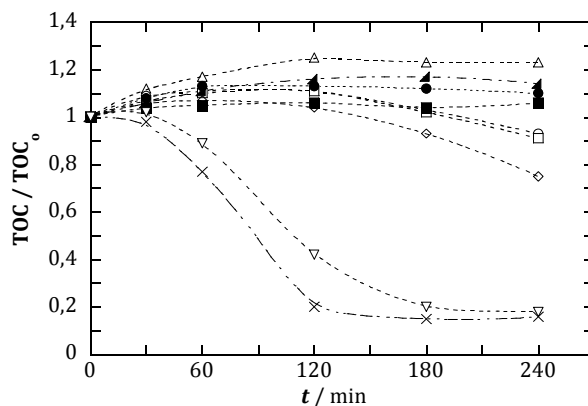
- a) El fet d'assecar els fotocatalitzadors a temperatures properes al punt de fusió del suport polimèric, 170°C, no aporta cap avantatge significativa en el procés global: l'eficiència del tractament depuratiu utilitzant aquest fotocatalitzador és menor respecte al de PVDF B<sub>1</sub>; el màxim de ferro alliberat al llarg de tractament correspon a quantitats relativament elevades. És per aquest motiu que es va optar per no dur a terme l'assecamment tèrmic dels fotocatalitzadors suportats en PE i PET.
- b) Per a les cinc primeres reutilitzacions dels fotocatalitzadors, l'eficiència del tractament depuratiu no es veu pràcticament alterada. Tanmateix, la pèrdua progressiva del fotocatalitzador d'òxid/hidròxid de ferro a través de la dissolució del ferro, provocaria la pèrdua d'estabilitat d'aquests fotocatalitzadors i la progressiva reducció d'efectivitat del tractament depuratiu a llarg termini.

#### 4.2.2. INFLUÈNCIA DEL PROCEDIMENT DE PREPARACIÓ DELS FOTOCATALITZADORS SUPORTATS EN PVDF EN EL TRACTAMENT DEPURATIU

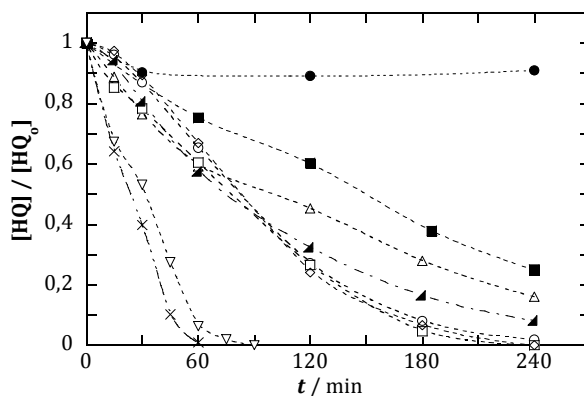
En aquest apartat s'avalua la influència del procediment de preparació dels diversos fotocatalitzadors en el tractament dels 110 ml d'aigua residual contaminada amb 0,18mM d'hydroquinona seguint les condicions experimentals descrites anteriorment.

S'ha dut a terme l'evolució temporal del TOC (Figura 4.19), de la hydroquinona (Figura 4.20) i del ferro total dissolt (Figura 4.21) per als tractaments depuratius utilitzant els fotocatalitzadors suportats en PVDF, preparats seguint dos procediments diferents: el *procediment A* (PVDF A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> i A<sub>4</sub>), en que l'etapa de funcionalització del suport, per part del TiO<sub>2</sub>, i la d'hidròlisi del FeCl<sub>3</sub> tenen lloc simultàniament durant el procés d'irradiació solar; i el *procediment B* (PVDF B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub>), en el que aquestes etapes tenen lloc successivament: primerament, la funcionalització amb TiO<sub>2</sub> i irradiació solar, i posteriorment, la hidròlisi del FeCl<sub>3</sub> a 75°C durant 1 hora (Figures 3.3 i 3.4).

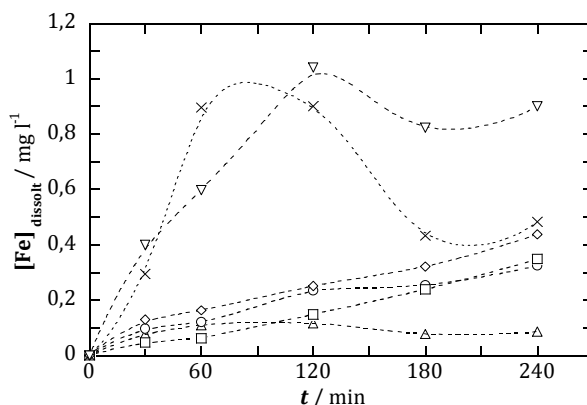
Els resultats graficats són la mitjana de la tercera, quarta i cinquena reutilització dels diversos fotocatalitzadors. També s'inclouen els resultats dels experiments preliminars (blancs) duts a terme en absència dels fotocatalitzadors suportats (amb i sense addició de peròxid d'hidrogen); i utilitzant el fotocatalitzador PVDF TiO<sub>2</sub> en el que s'hi troba suportat el diòxid de titani en absència del fotocatalitzador d'òxid/hidròxid de ferro.



**Figura 4.19.** Evolució temporal normalitzada del TOC per al tractament de 110 ml d'aigua contaminada amb 0,18 mM d'hydroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocatalisi heterogènia amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (●) blanc sense peròxid d'hidrogen; (■) blanc amb peròxid d'hidrogen; (▲) PVDF TiO<sub>2</sub>; (△) PVDF A<sub>1</sub>; (○) PVDF A<sub>2</sub>; (□) PVDF A<sub>3</sub>; (◇) PVDF A<sub>4</sub>; (X) PVDF B<sub>1</sub>; (▽) PVDF B<sub>2</sub>.



**Figura 4.20.** Evolució temporal normalitzada de la concentració d'hydroquinona per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hydroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hydrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàtlisi heterogènia amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (●) blanc sense peròxid d'hydrogen; (■) blanc amb peròxid d'hydrogen; (▲) PVDF TiO<sub>2</sub>; (△) PVDF A<sub>1</sub>; (○) PVDF A<sub>2</sub>; (□) PVDF A<sub>3</sub>; (◇) PVDF A<sub>4</sub>; (×) PVDF B<sub>1</sub>; (▽) PVDF B<sub>2</sub>.

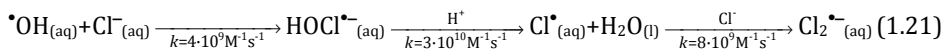
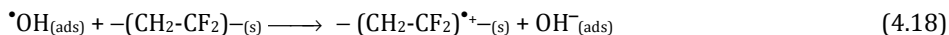
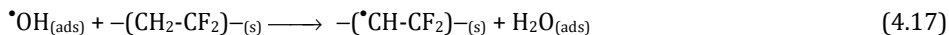
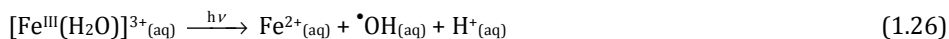


**Figura 4.21.** Evolució temporal de la concentració de ferro total dissolt per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hydroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hydrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàtlisi heterogènia amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (△) PVDF A<sub>1</sub>; (○) PVDF A<sub>2</sub>; (□) PVDF A<sub>3</sub>; (◇) PVDF A<sub>4</sub>; (×) PVDF B<sub>1</sub>; (▽) PVDF B<sub>2</sub>.

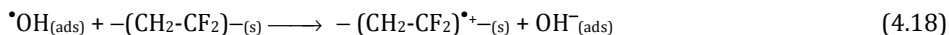
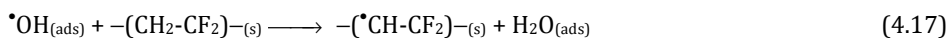
L'eficiència obtinguda per al procés depuratiu que utilitza els fotocatalitzadors preparats seguint el procediment B és significativament superior a la del procés que utilitza els preparats amb el procediment A. Aquest fet és atribuïble a dues causes: la major quantitat de ferro dissolt quan es duu a terme el tractament mitjançant els fotocatalitzadors del

procediment B, que contribueix a la reacció homogènia; i la major quantitat de fotocatalitzadors adsorbida que s'aconsegueix amb l'anterior procediment. Conseqüentment, els resultats indiquen que duent a terme l'etapa de funcionalització (per part del TiO<sub>2</sub> i la radiació solar) separadament de la d'hidròlisi del FeCl<sub>3</sub>, el grau de funcionalització i d'adsorció es veuen augmentats. L'anàlisi de les reaccions principals que tenen lloc en ambdós procediments durant l'etapa de funcionalització permet arribar a una possible explicació.

*Etapa de funcionalització en el procediment A:*



*Etapa de funcionalització en el procediment B:*



En l'etapa de funcionalització del procediment A, les espècies de ferro presenten dos papers clarament oposats: augmentar la quantitat de radical hidroxil del medi a través de la fotòlisi dels seus aquacomplexos (reaccions 1.26 i 1.27); i reduir-ne la quantitat a través de la seva reacció directa amb aquests (1.7) i, indirectament, a partir de la reacció del Fe(II) i Fe(III) amb els forats (4.15) i amb els electrons (4.16) produïts a la superfície del TiO<sub>2</sub>, respectivament. Addicionalment, el clorur present al medi de reacció, provinent de la sal de ferro(III) utilitzada, és el principal *scavenger* del radical hidroxil, amb una velocitat de reacció amb aquest tres ordres de magnitud superior a la del Fe(II). Conseqüentment, la quantitat de radical hidroxil que atacaria el polímer (4.17 i 4.18) i que donaria lloc a la seva funcionalització és significativament menor en el procediment A que en el B (on el FeCl<sub>3</sub> no està present durant l'etapa de funcionalització), afectant a les propietats adherents del suport. Per tant, la presència de ferro dissolt en la fotocatalisi heterogènia, juntament amb la presència del seu contrari, el clorur, disminueix l'efectivitat del procés. Aquest fet ha estat observat en altres treballs (Zhao et al. 2009).

Per al procediment A, el percentatge d'eliminació de matèria orgànica obtingut després de 4 hores de tractament és del 7, 9 i 25 % pels fotocatalitzadors PVDF A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> i A<sub>4</sub>. Contràriament, pel PVDF A<sub>1</sub>, la quantitat de matèria orgànica dissolta augmenta al llarg del temps, fet que indicaria l'oxidació parcial del suport polimèric. El fotocatalitzador PVDF A<sub>1</sub> ha estat preparat a partir de la deposició de diòxid de titani i òxid/hidròxid de ferro després de 4 hores d'irradiació solar de la suspensió/dissolució de TiO<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>. L'anterior resultat, juntament amb la quantitat de ferro dissolt quan s'utilitza aquest fotocatalitzador (inferior a 0,1 mg l<sup>-1</sup>), mostrarien que amb el procediment proposat per la preparació del PVDF A<sub>1</sub> no s'obtenen fotocatalitzadors suficientment estables. Aquest fet evidencia que la hidròlisi del FeCl<sub>3</sub> a òxid/hidròxid de ferro i la seva adsorció en el suport polimèric és difícil en condicions suaus, i que, per tant, és necessari el post tractament tèrmic per a facilitar aquests processos.

També és destacable que la velocitat de degradació de la hidroquinona utilitzant aquest fotocatalitzador polimèric és menor que amb el PVDF TiO<sub>2</sub>. Les causes podrien ésser diverses: en el tractament utilitzant PVDF A<sub>1</sub>, l'oxidació parcial del suport polimèric té lloc en major grau que quan s'utilitza el PVDF TiO<sub>2</sub> (Figura 4.19), sent major la quantitat de matèria orgànica dissolta que competeix amb la hidroquinona per llur oxidació, podent disminuir la velocitat de degradació d'aquest últim compost; i, paral·lelament, la quantitat de TiO<sub>2</sub> dipositat a la superfície del PVDF A<sub>1</sub> és, probablement, menor que en el de PVDF TiO<sub>2</sub> degut a la presència d'un major nombre d'*scavengers* del radical hidroxil en l'etapa de funcionalització del PVDF A<sub>1</sub>, tal com s'ha justificat anteriorment.



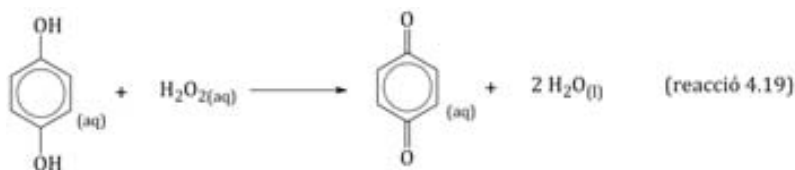
Per a la resta de fotocatalitzadors preparats seguint el procediment A, la hidroquinona és pràcticament degradada abans de les 4 hores de tractament, presentant una major velocitat de degradació que amb el PVDF TiO<sub>2</sub> a partir dels 90 minuts de tractament. Aquest increment es podria relacionar amb l'augment progressiu del ferro dissolt: 0,3, 0,3 i 0,4 mg l<sup>-1</sup> a les 4 hores de tractament per al PVDF A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> i A<sub>4</sub>, respectivament, i per tant, a la progressiva contribució homogènia del procés de foto-Fenton.

Les corbes d'evolució temporal de la hidroquinona i del TOC per al tractament amb els fotocatalitzadors PVDF A<sub>2</sub> i A<sub>3</sub> no presenten diferències substancials. Aquest resultat indicaria que, en la preparació dels fotocatalitzadors, el tractament tèrmic durant 30 minuts de la suspensió/dissolució de TiO<sub>2</sub> i òxid/hidròxid de ferro a 75°C, en presència del suport polimèric, i de la qual s'obté el PVDF A<sub>2</sub>, comporta resultats experimentals pràcticament iguals a si s'augmenta el temps a 60 minuts, de la qual s'obté el PVDF A<sub>3</sub>.

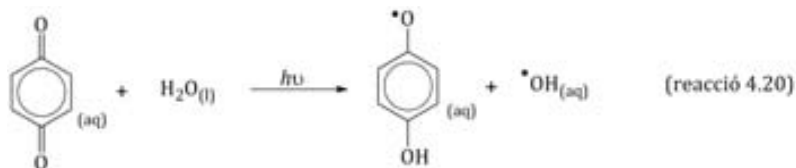
Tanmateix, en el procediment A, l'assecat del fotocatalitzador a 170°C (PVDF A<sub>4</sub>) comporta una millora significativa en l'eficiència de mineralització respecte a l'assecat a temperatura ambient (PVDF A<sub>3</sub>). La causa podria ésser l'augment de l'adherència de les partícules de fotocatalitzador en la superfície polimèrica degut a l'efecte de la temperatura.

Un últim aspecte destacable és el fet que els experiments previs (blancs) duts a terme en absència dels fotocatalitzadors suportats mostren que la hidroquinona es degrada en presència de radiació solar i peròxid d'hidrogen, mentre que en absència d'aquest, la seva concentració roman constant. La següent proposta de via degradativa podria justificar-ho:

- a) Oxidació de la hidroquinona (QH<sub>2</sub>) a *p*-benzoquinona (Q) per part del peròxid d'hidrogen seguint la reacció 4.19. Tenint en compte un E<sup>0</sup><sub>NHE</sub> (Q/QH<sub>2</sub>) = 0,699 V (Kung i McBride 1988) i un E<sup>0</sup><sub>NHE</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) = 1,776 V, la reacció 4.19 estaria termodinàmicament afavorida (E<sup>0</sup><sub>NHE</sub> = 1,077 V).



- b) Posteriorment, pot tenir lloc la fotòlisi de la *p*-benzoquinona, la qual presenta tres màxims d'absorbància a la regió del UV/visible: a 248 nm (Log ε = 4,32), a 298 nm (Log ε = 2,48) i a 426 nm (Log ε = 1,33) (Chen i Pignatelo 1997). La fotòlisi de la *p*-benzoquinona en medi aquós condueix al radical semiquinona i al radical hidroxil (reacció 4.20) (Chen i Pignatelo 1997), els quals poden continuar l'oxidació de la hidroquinona i dels seus intermedis.



Tanmateix el lleuger augment de la concentració de matèria orgànica al llarg dels experiments previs (blancs), sense la presència de fotocatalitzadors, no té un fonament clar. Podria ésser degut a la degradació parcial dels tubs de recirculació, els quals són de silicona, i/o del suport intern de PVC a sobre del qual s'hi col·loca el film polimèric amb els fotocatalitzadors. Aquesta oxidació és superior en presència de peròxid d'hidrogen, ja que és una espècie oxidant que condueix a la generació d'altres espècies oxidants.

Malauradament, aquest fet indica que el disseny del sistema operacional hauria d'haver estat diferent per evitar o minimitzar aquestes variables incontrolades.

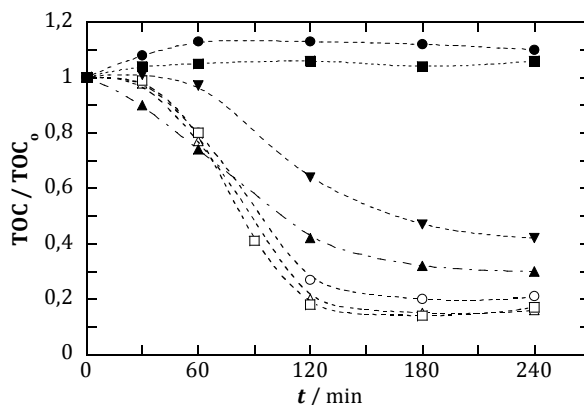
#### **4.2.3. INFLUÈNCIA DEL TIPUS DE SUPORT POLIMÈRIC DELS FOTOCATALITZADORS EN EL TRACTAMENT DEPURATIU**

La influència del tipus de material polimèric en el que estan suportats els fotocatalitzadors ha estat avaluat per a tres materials: PVDF, PE i PET. Els fotocatalitzadors suportats en aquests films han estat preparats seguint el procediment B, detallat a l'apartat 3.5.2. Tots ells han estat assecats a temperatura ambient (PVDF B<sub>1</sub>, PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub>).

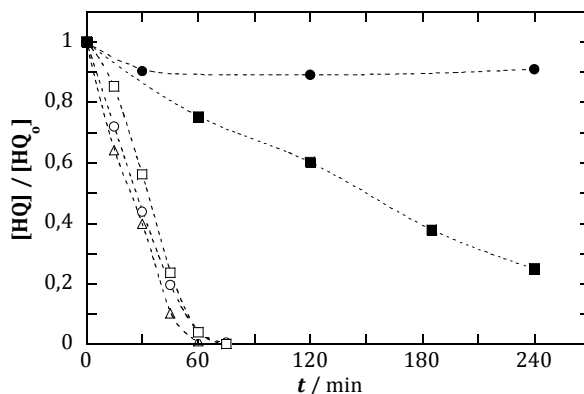
Es presenta l'evolució temporal del TOC (Figura 4.22), de la hidroquinona (Figura 4.23) i del ferro total dissolt (Figura 4.24) quan s'utilitzen aquests tipus de fotocatalitzadors en el tractament depuratiu. Les condicions operacionals són les mateixes que les descrites als paràgrafs anteriors i a l'apartat 3.5.4. Els resultats graficats són la mitjana de la tercera, quarta i cinquena utilització de cada un dels diversos fotocatalitzadors.

Adicionalment, es mostren els resultats obtinguts per al tractament de l'aigua contaminada amb el procés de foto-Fenton exclusivament homogeni, addicionant una determinada quantitat de Fe(III) a l'inici del tractament. Les quantitats de Fe(III) addicionades inicialment són de 0,5 i 1 mg l<sup>-1</sup>, i han estat escollides en base al fet que la quantitat de ferro en dissolució per a tots els fotocatalitzadors suportats és del voltant de 0,4 mg l<sup>-1</sup> als 30 minuts, de 0,7-0,9 mg l<sup>-1</sup> als 60 minuts, i de 0,7-1,0 mg l<sup>-1</sup> als 120 minuts (Figura 4.24).

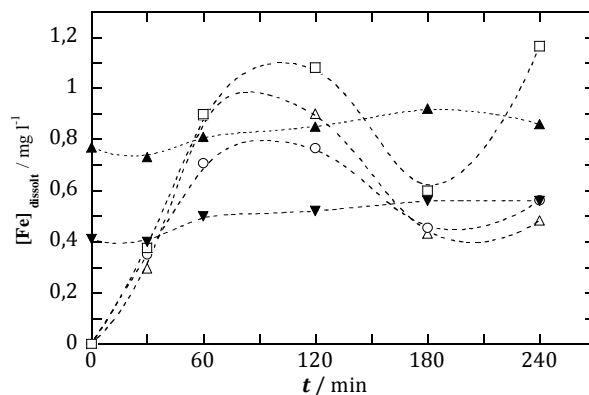
Amb aquests experiments es pretén estimar la contribució del procés de foto-Fenton homogeni quan té lloc el tractament utilitzant els fotocatalitzadors suportats, on hauria de predominar una química bàsicament heterogènia (foto-Fenton heterogeni i fotocàlisi heterogènia), tot seguint les reaccions 4.8–4.12 i 1.53–1.56.



**Figura 4.22.** Evolució temporal normalitzada del TOC per al tractament de 110 ml d'aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (●) blanc sense peròxid d'hidrogen; (■) blanc amb peròxid d'hidrogen; (▼) concentració inicial de 0,5 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>; (▲) concentració inicial de 1,0 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>; (△) PVDF B<sub>1</sub>; (○) PE B<sub>1</sub>; (□) PET B<sub>1</sub>.



**Figura 4.23.** Evolució temporal normalitzada de la concentració d'hidroquinona per al tractament de 110 ml d'aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (●) blanc sense peròxid d'hidrogen; (■) blanc amb peròxid d'hidrogen; (△) PVDF B<sub>1</sub>; (○) PE B<sub>1</sub>; (□) PET B<sub>1</sub>.



**Figura 4.24.** Evolució temporal de la concentració de ferro dissolt per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (▼) concentració inicial de 0,5 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>; (▲) concentració inicial de 1,0 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>; (△) PVDF B<sub>1</sub>; (○) PE B<sub>1</sub>; (□) PET B<sub>1</sub>.

Els resultats obtinguts indiquen que el tipus de material utilitzat de suport no té un efecte significatiu en el tractament depuratiu.

El percentatge d'eliminació de la matèria orgànica obtinguda després de 4 hores de tractament és del 84, 83 i 79% pels fotocatalitzadors suportats en PVDF, PET i PE, respectivament. L'estabilització de la corba d'evolució temporal del TOC té lloc a les 2 hores de tractament per als tres casos.

La degradació pràcticament total de la hidroquinona té lloc als 60, 75 i 75 minuts pels fotocatalitzadors suportats en PVDF, PET i PE, respectivament.

La quantitat de ferro alliberada a la dissolució per part dels fotocatalitzadors segueix una tendència semblant per als tres casos, sent el fotocatalitzador PE B<sub>1</sub> del que se'n lixivia una menor quantitat i per al PET B<sub>1</sub> del que se n'allibera una major quantitat, especialment al llarg de l'última hora de tractament. Les quantitats màximes de ferro dissolt són de 0,7, 0,9 i 1,1 mg l<sup>-1</sup> per al tractament en que s'utilitzen els fotocatalitzadors suportats en PE, PVDF i PET, respectivament.

La quantitat de ferro lixivada podria associar-se amb el tipus de material polimèric, el tipus d'adsorció entre els fotocatalitzadors i el suport, i, per extensió, amb la quantitat de partícules adsorbides. El fet que la quantitat de ferro total dissolt sigui relativament semblant per als tres suports podria relacionar-se amb dos fets: a) funcionalització semblant per als diversos films polimèrics, que posaria de manifest que el procés de

funcionalització amb radiació solar i TiO<sub>2</sub> és efectiu; o b) predominança de l'adsorció física a la química, que indicaria que el procés de funcionalització proposat no és efectiu. La caracterització dels films polimèrics amb XPS ajudarà a aclarir aquest últim aspecte.

#### **4.2.4. CONTRIBUCIÓ HOMOGÈNIA AL PROCÉS GLOBAL**

La relativament elevada quantitat de ferro dissolt per als diversos fotocatalitzadors suportats crea el dubte sobre si la contribució del procés de foto-Fenton homogeni en l'eficiència de depuració global podria tenir un pes significatiu.

Per aclarir aquesta variable es varen dur a terme els processos de foto-Fenton homogeni comentats anteriorment, els quals pretenen simular la contribució homogènia en el sistema heterogeni. Els resultats obtinguts per a l'evolució temporal del TOC i del ferro dissolt es mostren a les Figures 4.22 i 4.24, respectivament.

El percentatge d'eliminació de matèria orgànica utilitzant els fotocatalitzadors PVDF B<sub>1</sub>, PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub> als 30 primers minuts de tractament, quan la concentració de ferro dissolt és de 0,4 mg l<sup>-1</sup>, és pràcticament menyspreable. Aquesta eliminació negligible també és observada per al mateix temps de tractament quan es duu a terme el procés de foto-Fenton homogeni amb addició inicial de 0,5 mg l<sup>-1</sup> de Fe(III). Als 60 minuts de tractament, quan la concentració de ferro lixiviat és de 0,7-0,9 mg l<sup>-1</sup>, la mineralització assolida amb els anteriors fotocatalitzadors és aproximadament igual a la del procés homogeni quan s'ha addicionat inicialment 1,0 mg l<sup>-1</sup> de Fe(III). A partir dels 90 minuts, la mineralització obtinguda amb els fotocatalitzadors és superior a la del procés de foto-Fenton homogeni.

La comparació entre el procés homogeni i heterogeni es pot dur a terme assumint les següents limitacions:

- a) En el procés homogeni la quantitat de ferro és aproximadament constant al llarg del temps, mentre que en l'heterogeni aquesta quantitat varia al llarg del tractament.
- b) El tipus de ferro addicionat en el procés homogeni és Fe(III) ja que presenta el mateix estat d'oxidació que *a priori* s'esperaria per a l'òxid/hidròxid de ferro utilitzat com a fotocatalitzador.

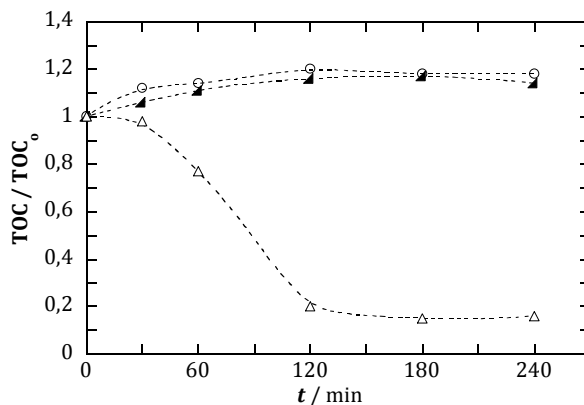
Tenint en compte les anteriors limitacions, es podria afirmar que els tractaments que utilitzen els fotocatalitzadors suportats assoleixen mineralitzacions superiors a les del procés de foto-Fenton homogeni: després de 4 hores de reacció, el procés homogeni mineralitza un 70% de la matèria orgànica, mentre que amb els altres s'assoleix un 80% aproximadament. En conseqüència, el procés de foto-Fenton homogeni suposa una contribució significativa al procés global quan es treballa amb els fotocatalitzadors suportats. La diferència de percentatge en la mineralització obtinguda per ambdós casos

pot ésser deguda a la major quantitat de ferro dissolt, entre la primera i segona hora, pel tractament amb fotocatalitzadors (i per tant, a una major contribució homogènia); o bé, a la contribució heterogènia dividida en dos components: el procés de foto-Fenton heterogeni i el de fotocatàlisi heterogènia del diòxid de titani i de l'òxid/hidròxid de ferro.

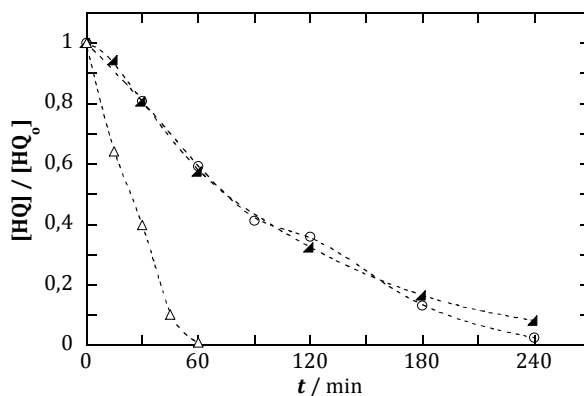
#### 4.2.5. CONTRIBUCIÓ HETEROGÈNIA AL PROCÉS GLOBAL

Per tal de discernir el pes dels dos tipus de contribucions heterogènies, s'ha dut a terme un experiment addicional en el que es tracten els 110 ml de l'aigua contaminada amb hidroquinona utilitzant el fotocatalitzador PVDF B<sub>1</sub>, i mantenint el pH constant al voltant de 6 al llarg del tractament. El fet de mantenir el pH proper a la neutralitat dóna lloc a que la major part del ferro es trobi precipitat, possibilitant que la contribució del procés de foto-Fenton homogeni sigui pràcticament menyspreable. La mineralització i degradació de la hidroquinona, en aquest cas, serà deguda principalment al procés heterogeni. Els resultats obtinguts són comparats amb els del tractament utilitzant el suport de PVDF on hi ha dipositat el diòxid de titani, en absència del fotocatalitzador de ferro (PVDF TiO<sub>2</sub>). La diferència entre ambdós correspondrà, *a priori*, a la contribució del procés de foto-Fenton heterogeni.

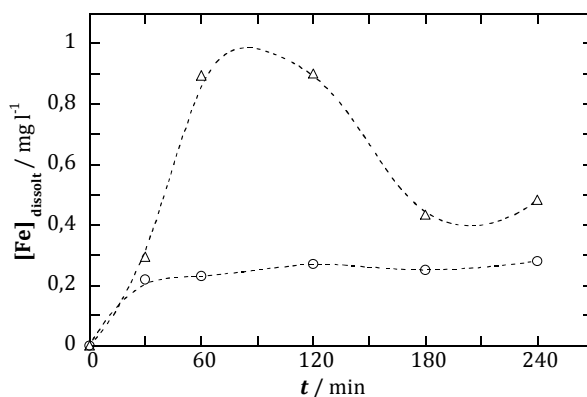
El seguiment temporal del TOC, de la hidroquinona i del ferro total dissolt per al tractament amb PVDF TiO<sub>2</sub> i PVDF B<sub>1</sub>, amb i sense control del pH, es presenten a les Figures 4.25, 4.26 i 4.27, respectivament.



**Figura 4.25.** Evolució temporal normalitzada del TOC per al tractament de 110 ml d'aigua contaminada amb 0,18 mM d'hydroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hydrogen, a temperatura ambient, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (▲) PVDF TiO<sub>2</sub> sense control de pH; (△) PVDF B<sub>1</sub> sense control de pH; (○) PVDF B<sub>1</sub> mantenint el pH constant al voltant de 6.



**Figura 4.26.** Evolució temporal normalitzada de la concentració per al tractament de 110 ml d'una dissolució 0,18 mM d'hydroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hydrogen, a temperatura ambient, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: ( $\blacktriangle$ ) PVDF TiO<sub>2</sub> sense control de pH; ( $\triangle$ ) PVDF B<sub>1</sub> sense control de pH; ( $\circ$ ) PVDF B<sub>1</sub> mantenint el pH constant al llarg del tractament al voltant de 6.



**Figura 4.27.** Evolució temporal de la concentració de ferro total dissolt per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hydroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hydrogen, a temperatura ambient, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: ( $\triangle$ ) PVDF A<sub>5</sub> sense control de pH; ( $\circ$ ) PVDF A<sub>5</sub> mantenint el pH constant al llarg del tractament al voltant de 6.

Com es pot observar a la Figura 4.26, al llarg de 180 minuts de tractament, la degradació de la hidroquinona presenta pràcticament la mateixa cinètica quan s'utilitza el fotocatalitzador PVDF B<sub>1</sub> en condicions de pH constant al voltant de 6, com quan s'utilitza el PVDF TiO<sub>2</sub>. Aquest fet sembla indicar que, mantenint el pH constant i proper a la neutralitat (on la quantitat de ferro dissolt és inferior a 0,3 mg l<sup>-1</sup> al llarg del tractament),

és la fotoactivitat del  $\text{TiO}_2$  la que contribueix més significativament a la degradació de la hidroquinona en el procés heterogeni.

Contràriament, en el cas de la mineralització, ambdós experiments resulten ser ineficients ja que hi ha un lleuger augment del TOC a la dissolució al llarg del temps de reacció. Aquest fet indicaria, probablement, que el procés heterogeni que té lloc en superfície contribueix, no tan sols a la mineralització de la matèria orgànica en dissolució, sinó també a la degradació parcial del polímer orgànic.

Aquests últims resultats evidencien que la contribució del procés de foto-Fenton heterogeni en el procés global, quan es manté el pH constant, és menyspreable. Si s'extrapolen aquests resultats al procés dut a terme sense control de pH, es podria suposar que la contribució més significativa en l'eficiència depurativa prové del procés de foto-Fenton homogeni, seguit per la contribució de l'activitat fotocatalítica del diòxid de titani. Finalment, sembla que l'activitat fotocatalítica lligada al semiconductor d'òxid/hidròxid de ferro no té un pes significatiu, com tampoc el procés de foto-Fenton heterogeni.

El control del pH i l'evolució del ferro dissolt al llarg del tractament són dos paràmetres el seguiment dels quals és necessari, tant per determinar l'estabilitat dels fotocatalitzadors sota condicions àcides i oxidants (Huang i Huang 2009), com per clarificar els tipus de processos que tenen lloc durant el tractament. Malauradament, aquest seguiment passa inadvertit en alguns treballs recents sobre el procés de foto-Fenton heterogeni (Iurascu et al. 2009; Pariente et al. 2008), donant lloc a que, si es tinguessin en compte, les conclusions a les que s'arriben podrien ésser diferents.

Altres estudis (Martínez et al. 2005) han arribat a la conclusió que l'estabilitat del fotocatalitzador en el sistema de foto-Fenton mostra un comportament complex, sent fortament dependent de les condicions de reacció. La radiació incident i la presència de peròxid d'hidrogen són els principals inductors de la lixiviació del ferro per part del fotocatalitzador. La generació d'àcids carboxílics al llarg del tractament també sembla tenir una contribució significativa en la dissolució del fotocatalitzador de ferro(III) suportat. El mecanisme proposat és el mateix que per al procés de foto-Fenton homogeni, a través de la complexació d'aquests àcids amb el ferro(III) i posterior fotòlisi (Adán et al. 2009).

La baixa activitat fotocatalítica de l'òxid/hidròxid de ferro sintetitzat podria ésser justificada a partir de la caracterització d'aquest tipus de sòlid (tipus de semiconductor i grau de cristal·linitat), dut a terme a l'apartat següent.



#### 4.2.6. CARACTERITZACIÓ DELS FOTOCATALITZADORS

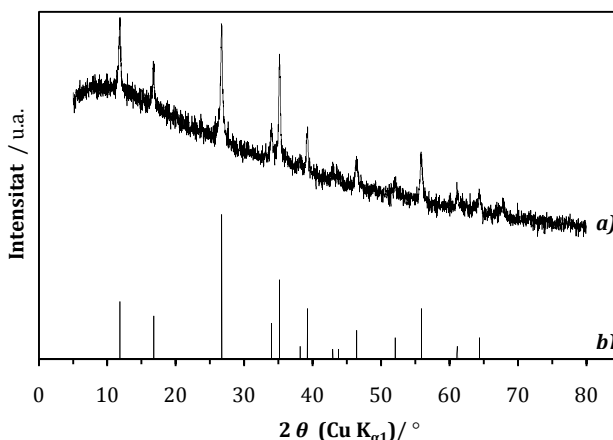
La caracterització dels fotocatalitzadors dipositats sobre la superfície polimèrica ha estat enfocada en la identificació del tipus d'òxid/hidròxid de ferro sintetitzat i de llur cristal·linitat. La determinació d'altres paràmetres com el gruix de la capa dipositada, la variació de la composició de la capa amb la profunditat d'aquesta o bé al llarg de les successives reutilitzacions del fotocatalitzador, l'anàlisi topogràfica, etc. no ha estat realitzada com a conseqüència de que els resultats experimentals anteriors mostren que s'ha de continuar treballant per millorar l'estabilitat d'aquests tipus de fotocatalitzadors. És per aquest motiu que les tècniques utilitzades han estat la Difracció de Raigs X (XRD) i l'Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS), resumides a l'apartat 3.5.5.1 i 3.5.5.2, respectivament. Les condicions experimentals utilitzades es mostren a la Taula 3.3.

##### 4.2.6.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X (XRD)

La tècnica de XRD s'ha emprat per a la identificació del semiconductor de ferro dipositat en els suports polimèrics de PVDF i PE. Prèviament, s'ha sintetitzat un òxid/hidròxid de ferro seguint el procediment esquematitzat a la Figura 3.5. El precipitat resultant, sòlid A<sub>1</sub>, és caracteritzat per XRD i, posteriorment, comparat amb el tipus d'òxid/hidròxid de ferro dipositat en el suport polimèric.

##### SÒLID A<sub>1</sub>.

El difractograma obtingut per la mostra del sòlid A<sub>1</sub>, juntament amb el del patró d'akaganéita de referència 34-1266, es representen a la Figura 4.8.



**Figura 4.28.** Difractograma obtingut en la XRD del sòlid A<sub>1</sub> (a) i patró de XRD per a l'akaganéita amb un codi de referència 34-1266 (b) (Murad 1979).

La Taula 4.7 recull els valors numèrics de  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ , i d'intensitats relatives per aquesta mostra.

**Taula 4.7.** Valors corresponents a  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ , i intensitat relativa dels raigs difractats pel sòlid  $A_1$ , per als pics amb una intensitat relativa superior al 10%, per XRD.

Pics	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	Intensitat relativa / %
1	11,86	7,45	55
2	16,70	5,30	30
3	26,65	3,34	100
4	34,01	2,63	30
5	35,15	2,55	85
6	39,23	2,29	35
7	46,52	1,95	20
8	52,15	1,75	15
9	55,84	1,64	40
10	64,32	1,45	15

La comparació del difractograma experimental obtingut pel sòlid  $A_1$  amb els de diversos patrons de la base de dades 2000 JCPDS del *International Centre for Diffraction Data*, permet afirmar que el compost sintetitzat és akaganéita,  $\beta$ -FeOOH. Tanmateix, cal tenir present que la font generadora de raigs X per a la mostra problema és  $\text{Cu K}\alpha_1$  mentre que per alguns patrons és  $\text{Co K}\alpha$ , i que, per tant, la comparació s'ha de realitzar a partir dels valors de  $d_{hkl}$ , i no dels de  $2\theta$ .

El difractograma del patró d'akaganéita coincident amb el de la mostra problema és el del codi de referència 34-1266 (Murad 1979). En aquest patró, l'akaganéita ha estat sintetitzada a partir d'una dissolució 0,1 M de  $\text{FeCl}_3$  mantinguda a  $60^\circ\text{C}$  durant 8 dies. El precipitat és separat per centrifugació, rentat amb aigua i assecat a  $40^\circ\text{C}$ . L'estructura cristal·lina és tetragonal.

Les diferències entre els valors d'intensitat relativa d'alguns pics obtinguts en el difractograma experimental del sòlid  $A_1$  respecte als del patró de referència 34-1266 (com per exemple el pic 1 i 5, que presenten intensitats relatives lleugerament superiors per a la mostra problema, 55% i 85%, respecte a les del patró, 40 i 55%, respectivament), es podrien atribuir a les diferències en la preparació del semiconductor, en la morfologia i en la mida de partícula, etc.

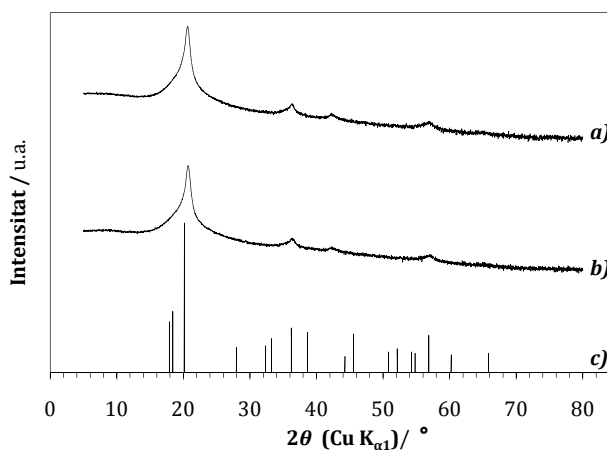
El difractograma del sòlid  $A_1$  també coincideix amb altres difractogrames experimentals obtinguts per a l'akaganéita, consultats en la literatura existent i que són més recents que els del patró 34-1266, com per exemple, el de Parida (1988) o bé el de Deliyanni (2001).

Per tant, es podria concloure que quan s'irradia amb llum solar una dissolució de  $2 \text{ g l}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$  durant 4 hores i, posteriorment, es sotmet a  $75^\circ\text{C}$  durant una hora, s'obté un semiconductor d'òxid/hidròxid de ferro(III) anomenat akaganéita,  $\beta\text{-FeOOH}$ .

Degut a l'ús de la radiació solar, aquest procediment de síntesi combina temperatures i temps de tractament relativament baixos ( $75^\circ\text{C}$  durant 1 hora; 5 hores de tractament en total) i sense addició d'agents complexants, quan es compara amb la majoria de procediments proposats a la literatura (Musić et al. 2003; Bakoyannakis et al. 2003; Deliyanni et al. 2001). Aquest resultat dona la possibilitat de continuar investigant en aquesta línia ja que, si l'estabilitat del material i llur activitat fotocatalítica fossin elevades, podria proposar-se com a un procediment innovador de síntesi per a l'akaganéita.

### **FOTOCATALITZADOR PVDF B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub>**

Els difractograms experimentals obtinguts per les mostres de PVDF B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub> es representen a la Figura 4.29. Juntament, s'hi mostra el del patró de polifluorur de vinilidè, PVDF ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ )<sub>n</sub>, de referència 42-1650 (Hasegawa et al. 1972), com a suport polimèric utilitzat.



**Figura 4.29.** Difractograma obtingut en la XRD del fotocatalitzador PVDF B<sub>1</sub> (a), del PVDF B<sub>2</sub> (b) i del patró de  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$  amb un codi de referència 42-1650 (c) (Hasegawa et al. 1972).

Els valors de  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$  i d'intensitats relatives per ambdós fotocatalitzadors es mostren a la Taula 4.8.

**Taula 4.8.** Valors corresponents a  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ , i intensitat relativa dels raigs difractats pels fotocatalitzadors PVDF B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub>, per XRD.

Pics	PVDF B <sub>1</sub>			PVDF B <sub>2</sub>		
	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	Intensitat relativa / %	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	Intensitat relativa / %
1	20,72	4,28	100	20,61	4,30	100
2	36,33	2,47	2	36,32	2,47	2
3	42,29	2,13	1	42,29	2,13	2
4	56,94	1,61	1	56,94	1,61	1

Ambdós fotocatalitzadors presenten uns difractogrames amb elevades similituds. Es caracteritzen per presentar un pic d'intensitat màxima a 20,7° i 20,6° pel PVDF B<sub>1</sub> i PVDF B<sub>2</sub>, respectivament, i tres pics addicionals, a angles de desviació superiors, d'una intensitat significativament menor.

Els quatre pics obtinguts presenten una mateixa tendència per ambdues mostres i condueixen a la possibilitat que els senyals obtinguts corresponguin principalment al suport polimèric de PVDF.

Els diversos patrons del polifluorur de vinilidè consultats a la base de dades 2000 JCPDS del *International Centre for Diffraction Data* també es caracteritzen per presentar un pic d'intensitat màxima situat al voltant de  $2\theta \sim 20^\circ$ .

Concretament, en el difractograma del patró de  $(C_2H_2F_2)_n$  de referència 42-1650 (Hasegawa et al. 1972), el senyal d'intensitat màxima es situa a 20,1°. Els pics 2, 3 i 4 dels difractogrames experimentals, amb intensitats relatives entre l'1-2%, presenten angles de difracció concordants amb els del patró; tanmateix llurs intensitats relatives no concorden. També és destacable que els pics situats a angles de difracció inferiors a 20° no són observats en les mostres problema, probablement degut a la part amorfa del polímer de PVDF subministrat per *Goodfellow*, el qual és semicristal·lí (Adem et al. 2003; Lim et al. 2006).

No hi ha concordança entre cap dels senyals obtinguts en els difractogrames experimentals dels fotocatalitzadors suportats en PVDF i els dels diversos patrons d'òxids/hidròxids de ferro enregistrats a la base de dades 2000 JCPDS, així com tampoc amb els d'anatasa i rutil.

En conseqüència, aquests fets condueixen a diverses afirmacions i suposicions:

- Els pics obtinguts en els difractogrames dels fotocatalitzadors PVDF B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub> podrien correspondre principalment al suport polimèric de polifluorur de vinilidè.
- No s'obté senyal per l'òxid/hidròxid de ferro dipositat. Aquest fet podria atribuir-se a tres factors: baixa cristal·linitat d'aquest; la seva baixa concentració a la mostra

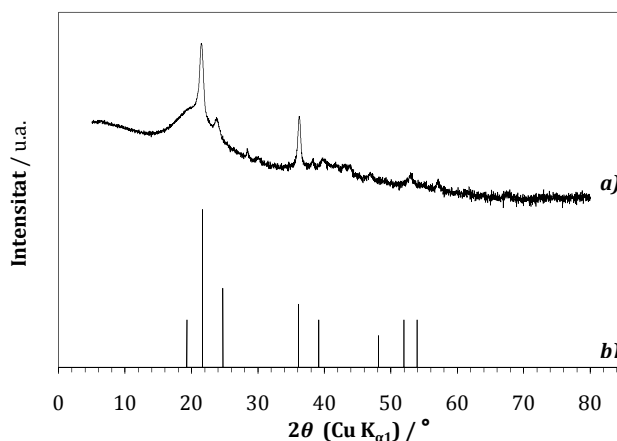
problema; i degut a que, utilitzant una font de raigs X de Cu  $K_{\alpha}$ , s'ha observat que les espècies de ferro emeten fluorescència, generant un soroll de fons que sovint impedeix observar el senyal provinent d'aquesta espècie.

- El senyal associat al  $TiO_2$  *Degussa P-25* no és observat. Tenint en compte que és un sòlid majoritàriament cristal·lí, i que visualment s'ha observat la seva presència a la mostra de fotocatalitzadors, es podria atribuir la inexistència de senyal a dos factors: la seva baixa concentració respecte a la quantitat de fase polimèrica; i al relativament elevat soroll de fons, principalment degut a l'emissió de fluorescència per part de les espècies de ferro.

Conseqüentment, la identificació del tipus d'òxid/hidròxid de ferro no és possible mitjançant la difracció de raigs X per als fotocatalitzadors suportats en PVDF. Alternativament, es va optar per analitzar els fotocatalitzadors suportats en una altre tipus de fase polimèrica, concretament, la de polietilè, mitjançant aquesta mateixa tècnica.

#### **FOTOCATALITZADOR PE B<sub>1</sub>.**

El difractograma obtingut per al fotocatalitzador PE B<sub>1</sub> es presenta a la Figura 4.30, juntament amb el del patró de polietilè, PE (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, de referència 11-0834 (Dawkins, Private Communication), com a suport polimèric utilitzat.



**Figura 4.30.** Difractograma obtingut en la XRD del fotocatalitzador PE B<sub>1</sub> (a) i del patró de polietilè amb un codi de referència 11-0834 (b) (Referència primària: Dawkins, Private Communication).

Els valors de  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ , i d'intensitats relatives es recullen a la Taula 4.9.

**Taula 4.9.** Valors corresponents a  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ , i intensitat relativa dels raigs difractats pel fotocatalitzador PE B<sub>1</sub>, per XRD.

Pics	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	Intensitat relativa / %
1	21,51	4,13	100
2	23,73	3,74	5
3	27,02	3,30	<1
4	36,19	2,48	10
5	38,31	2,35	1
6	39,65	2,27	1
7	46,95	1,93	<1
8	53,19	1,72	1
9	57,11	1,61	<1

Coincidint amb els difractogrames obtinguts pels fotocatalitzadors suportats en PVDF, en aquest cas, també s'observa un pic d'intensitat significativament superior a la resta, al voltant de  $20^\circ$ , concretament a  $21,5^\circ$ . A més a més, per al PE B<sub>1</sub>, s'obtenen dos pics amb intensitats relatives del 5 i 10% a  $23,7$  i  $36,2^\circ$ , respectivament. Aquests tres pics de major intensitat obtinguts en el difractograma experimental presenten valors de  $2\theta$  i  $d_{hkl}$  identificables als del polietilè de referència 11-0834, tot i que les seves intensitats relatives són menors a les del patró.

La resta de pics obtinguts amb unes intensitats relatives inferiors al 5% no es poden associar amb claredat amb cap dels del patró de polietilè.

El pic número 3, podria relacionar-se amb el pic d'intensitat màxima associat a l'akaganéita, corresponent a una distància interplanar de 3,30-3,33 Å. Tanmateix, la intensitat d'aquest pic és inferior a l'1% en el fotocatalitzador PE B<sub>1</sub>, fet que dificulta la seva identificació.

La resta de pics de la Figura 4.30 no es corresponen amb cap dels obtinguts en els difractogrames dels diversos òxids/hidròxids de ferro recollits a la base de dades 2000 JCPDS, ni amb els de TiO<sub>2</sub>. Una possible explicació seria el fet de que els difractogrames dels patrons enregistrats són, majoritàriament, de compostos cristal·lins no suportats, mentre que, en el nostre cas, aquests compostos es troben adsorbits en una superfície polimèrica, fet que podria donar lloc a lleugers desplaçaments de l'angle de difracció respecte als patrons.

En aquest cas, tampoc és possible caracteritzar el tipus de fotocatalitzador de ferro dipositat a la superfície polimèrica.

#### 4.2.6.2. ESPECTROSCÒPIA FOTOELÈCTRÒNICA DE RAIGS X (XPS)

Alternativament, es va optar per utilitzar la tècnica d'espectroscòpia fotoelèctronica de raigs X (XPS) en les mostres dels fotocatalitzadors per obtenir informació sobre la seva composició atòmica i l'estat químic dels elements que les formen.

Com s'ha comentat a l'apartat 3.5.5.2, les mostres analitzades corresponen al sòlid A<sub>1</sub> i als fotocatalitzadors suportats PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub>. Per als suportats en PVDF no s'ha dut a terme l'anàlisi de XPS ja que aquesta havia estat realitzada anteriorment (Mazille et al. 2009) per la capa de diòxid de titani i òxid/hidròxid de ferro dipositada en aquest tipus de suport polimèric, sota condicions operacionals semblants i seguint el procediment B.

Mazille (2009) suggereix la hipòtesi que l'òxid de ferro dipositat superficialment en el PVDF és akaganéita ja que el pic de ferro del Fe<sup>3+</sup> està localitzat a 711 eV. No obstant, aquest valor també és característic del Fe<sup>3+</sup> per a l'orbital-spin Fe 2p<sub>3/2</sub> per a altres òxids de ferro en que aquest metall es troba en estat d'oxidació III, com la magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Lin et al. 1997). La tècnica que podria ajudar a resoldre aquesta incògnita és la de XRD. Malauradament, els resultats de l'apartat anterior no permeten aclarir aquest aspecte.

A continuació, s'estudiaran detalladament els espectres obtinguts per a varies mostres, enfocant l'anàlisi en els pics més intensos: Fe 2p, O 1s i C 1s.

L'anàlisi dels pics corresponents al Fe 2p en l'espectre de XPS permetrà obtenir informació sobre l'estat d'oxidació en que es troba el ferro a la mostra problema. En general, els òxids de ferro presenten dos pics de major intensitat per al Fe 2p, corresponents a l'orbital-spin Fe 2p<sub>3/2</sub> i Fe 2p<sub>1/2</sub>, situats a 711 i 725 eV, respectivament (Yamashita i Hayes 2008; Lin et al. 1997; McIntyre i Zetaruk 1977). Ambdós pics són deguts a l'emissió de fotoelectrons des de l'orbital 2p del ferro i poden estar formats per altres subpics corresponents al Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>, situats de menor a major energia d'enllaç (Lin et al. 1997). Associats a aquests, es poden observar els pics satèl·lits (*shake-up lines*) com a conseqüència dels electrons emesos des dels estats excitats situats a pocs electronvolts per sobre del nivell n=2. El seu valor energètic pot proporcionar una idea de l'estat d'oxidació del ferro. Per exemple, per a l'espectre del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en que el ferro està present en l'estat d'oxidació (II) i (III), Lin et al. (1999) situen aquests pics satèl·lits a 714,5 eV per al Fe<sup>2+</sup> (2p<sub>3/2</sub>), a 719,0 eV per al Fe<sup>3+</sup> (2p<sub>3/2</sub>), i a 727,7 eV per al Fe<sup>2+</sup> (2p<sub>1/2</sub>).

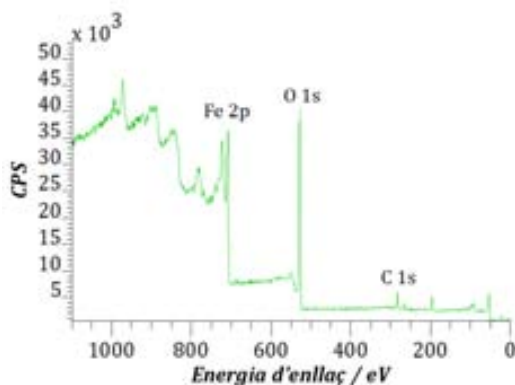
Amb l'anàlisi del pic corresponent a l'O 1s es complementarà la informació sobre l'entorn del ferro, ja que aquest permetrà determinar si l'oxigen enllaçat al ferro es troba en forma d'òxid o hidròxid. Els fotoelectrons emesos des de l'orbital 1s de l'oxigen presenten una energia d'enllaç d'entre 525–535 eV (Bard 1994) i generen el pic corresponent a l'O 1s.

Aquest pot estar format per 3 subpics: el del l'O 1s corresponent a l'aigua, el de l'hidròxid i el de l'òxid, situats de major a menor energia d'enllaç. La desconvolució del pic O 1s en aquests tres, i la quantificació de l'àrea relativa corresponent a cadascun d'ells permetrà estimar si el compost de ferro està en forma d'òxid, d'hidròxid, hidratat, o en una barreja dels tres (Lin et al. 1997).

La informació proporcionada pel pic del C 1s és relativa ja que és un element present en totes les superfícies analitzables per XPS: rutinàriament, a les anàlisis de mostres preparades a l'exterior de càmeres amb buit elevat, es formen capes superficials que contenen carboni (Yamashita i Hayes 2008). Tanmateix, en algunes mostres, també és possible l'assignació del tipus d'entorn que presenta el carboni en funció de la posició del pic: per exemple, el del polietilè es situa a 284,6 eV; el del PVDF a 290,4 eV; el del grup carboxil en l'àcid acètic a 289,0 eV; etc. (Bard 1994).

### SÒLID A<sub>1</sub>

L'espectre de XPS pel sòlid A<sub>1</sub> es presenta a la Figura 4.31.



**Figura 4.31.** Espectre de XPS obtingut pel sòlid A<sub>1</sub>.

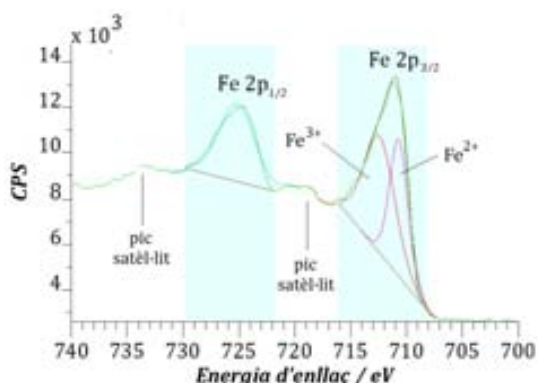
Els pics més intensos corresponen principalment al Fe 2p i a l'O 1s. La seva desconvolució es presenta a les Figures 4.32 i 4.33, respectivament. La Taula 4.10 agrupa els valor numèrics de l'energia d'enllaç, l'àrea relativa dels diversos pics, i la composició atòmica de la mostra analitzada.

S'obtenen dos pics corresponents als electrons emesos des de l'orbital 2p del ferro situats al voltant de 725 i 711 eV, assignables a l'orbital-spin Fe 2p<sub>1/2</sub> i Fe 2p<sub>3/2</sub>, respectivament. L'energia d'enllaç d'ambdós pics és comparable amb l'obtinguda en alguns articles per la goetita ( $\alpha$ -FeOOH) (McIntyre i Zetaruk 1977) o l'akaganéita ( $\beta$ -FeOOH) (Deliyani et al. 2006), per exemple.



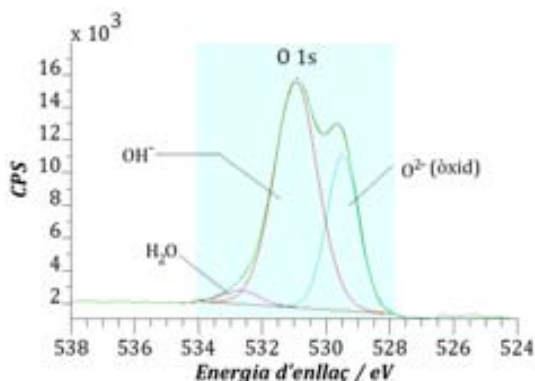
El pic del Fe 2p<sub>1/2</sub> és assignable al Fe<sup>3+</sup>, situat a 724,9 eV (Lin et al. 1997); mentre que el del Fe 2p<sub>3/2</sub> es podria desconvolucionar en dos, amb unes energies d'enllaç de 712,1 i 710,4 eV, que correspondrien al Fe<sup>3+</sup> i al Fe<sup>2+</sup>, respectivament.

S'obtenen dos pics satèl·lits associats al Fe 2p al voltant de 718 i 733 eV. Tenint en compte els valors obtinguts per Lin et al. (1999) per al Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, llur posició podria correspondre al Fe 2p<sub>3/2</sub> (Fe<sup>3+</sup>) i, probablement, al Fe 2p<sub>1/2</sub> (Fe<sup>3+</sup>), respectivament.



**Figura 4.32.** Desconvolució dels pics del Fe 2p en l'espectre de XPS pel sòlid A<sub>1</sub>.

L'espectre de XPS pel sòlid A<sub>1</sub> presenta un pic per l'O 1s localitzat al voltant de 530 eV (Figura 4.33), que es pot desconvolucionar en tres, situats a 529,5, 530,9 i 532,6 eV, i corresponents a l'O 1s (O<sup>2-</sup>), O 1s (OH<sup>-</sup>) i O 1s (H<sub>2</sub>O), respectivament (Lin et al. 1997).



**Figura 4.33.** Desconvolució del pic de l'O 1s en l'espectre de XPS pel sòlid A<sub>1</sub>.

Finalment, cal destacar que el pic corresponent al C 1s de l'espectre de XPS pel sòlid A<sub>1</sub> presenta una intensitat relativament baixa. Tenint en compte que la mostra hauria d'estar formada principalment per espècies de ferro i d'oxigen, la presència de carboni es podria assignar a la contaminació de la mostra al llarg del procediment de síntesi i manipulació.

L'anàlisi quantitativa dels pics anteriors, especificat a la Taula 4.10, pot ajudar a aclarir la composició de la mostra problema.

**Taula 4.10.** Posició i àrea relativa dels pics del Fe 2p, O 1s i C 1s de l'espectre de XPS pel sòlid A<sub>1</sub>. Composició atòmica de la mostra.

Element, orbital i spin associat	Energia d'enllaç / eV	Àrea relativa / %	Composició atòmica / %	
Fe 2p <sub>1/2</sub> (Fe <sup>3+</sup> )	724,9	15,6	Fe <sub>total</sub> : 29,8	Fe <sup>2+</sup> : 8,4 Fe <sup>3+</sup> : 21,4
Fe 2p <sub>3/2</sub> (Fe <sup>3+</sup> )	712,1	20,2		
Fe 2p <sub>3/2</sub> (Fe <sup>2+</sup> )	710,4	14,0		
O 1s (H <sub>2</sub> O)	532,6	1,5	O <sub>total</sub> : 54,6	O (H <sub>2</sub> O): 1,8 O (OH <sup>-</sup> ): 35,1 O (òxid): 17,7
O 1s (OH <sup>-</sup> )	530,9	29,4		
O 1s (òxid)	529,5	14,8		
C 1s	288,5	0,6	C: 15,6	
	286,0	1,6		
	284,6	2,3		

Una anàlisi general de les dades recollides a la Taula 4.10 mostra que la proporció Fe:O és de 1:1,8 per al sòlid A<sub>1</sub>. Aquest resultat seria concordant amb el de la XRD, que assenyalava el compost obtingut com a akaganéita (β-FeOOH), on la proporció Fe:O és 1:2. Tanmateix, tenint en compte l'estat d'oxidació del ferro associat a les diferents energies d'enllaç dels pics desconvolucionats, s'obté que no tot el ferro de la mostra es troba en estat d'oxidació III, sinó que el 8,4% del total s'assignaria a Fe(II). Per tant, l'anàlisi s'hauria d'enfocar de manera diferent: tenint en compte que la relació entre Fe(III):O<sup>2-</sup>:OH<sup>-</sup> per a l'akaganéita hauria d'ésser de 1:1:1, i suposant que tot l'òxid forma part de l'akaganéita, es podria assignar la següent composició atòmica per al sòlid A<sub>1</sub>: 17,7% de Fe(III), 17,7% d'hidròxid i 17,7% d'òxid en forma de β-FeOOH, representant un 53% de la composició atòmica total.

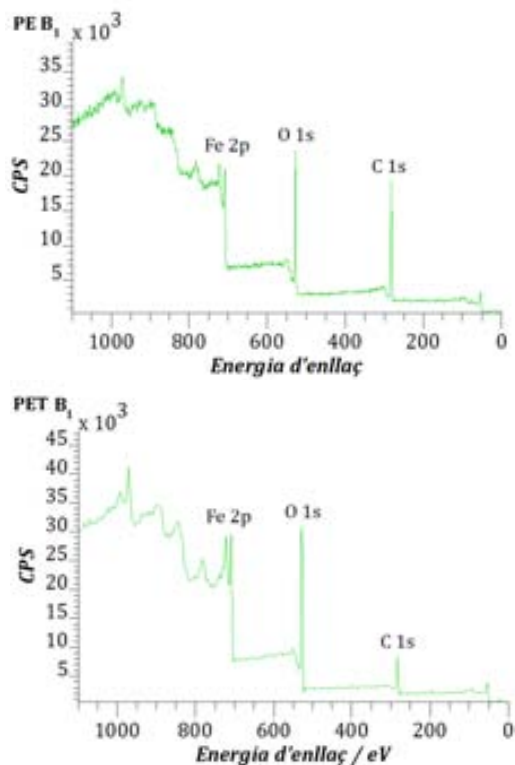
Un 15,6% de la composició és associada al carboni, el qual probablement prové d'impureses orgàniques associades a la preparació i manipulació de la mostra.

El 31% restant està format principalment per Fe(II) (8,4%), Fe(III) (3,7%) i hidròxid (17,4%).

Per tant, al voltant del 50% de la composició atòmica del sòlid A<sub>1</sub> es podria assignar a l'akaganéita, tenint en compte les suposicions anteriors.

### FOTOCATALITZADORS PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub>

Els espectres de XPS obtinguts per les mostres dels fotocatalitzadors PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub> es presenten a la Figura 4.34.



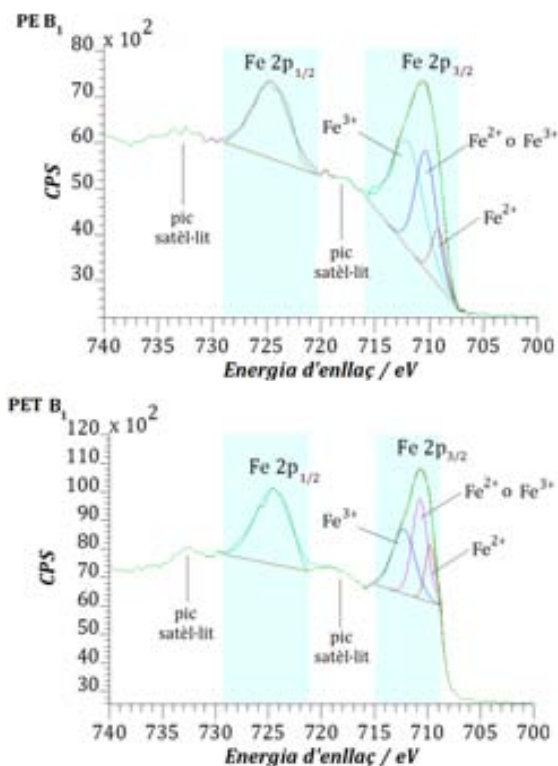
**Figura 4.34.** Espectres de XPS obtinguts pels fotocatalitzadors PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub>.

Els pics més intensos associats a ambdues mostres corresponen als del Fe 2p, O 1s i C 1s. Tanmateix, no s'observa el pic associat als electrons emesos des de l'orbital 2p del titani, amb una energia d'enllaç situada al voltant de 460 eV (Mazille et al. 2009). *A priori*, la presència d'aquesta espècie química seria esperable ja que, en la preparació dels fotocatalitzadors s'observa la deposició de TiO<sub>2</sub> en la superfície polimèrica després de 4 hores de fotocatalisi heterogènia amb radiació solar.

Una explicació per aquest resultat podria trobar-se en el fet que, per a la tècnica de XPS, es detecten principalment els electrons emesos a una distància menor a les desenes d'àngstroms de la superfície (Bard 1994); si, en els fotocatalitzadors, el diòxid de titani es troba a una profunditat superficial superior a les desenes d'àngstroms, situat per sota de la capa d'òxid/hidròxid de ferro, els electrons emesos des de l'orbital 2p del titani no serien detectats. Mazille et al. (2009) van determinar que, seguint el mateix procediment pel

suport de PVDF, la presència de titani era menyspreable a una distància superficial inferior als 120 nm. Aquests resultats, juntament amb el fet que en la tècnica de XRD tampoc s'hagi detectat diòxid de titani, probablement indicarien que els fotocatalitzadors estan formats per dues capes consecutives: la més superficial formada per un òxid/hidròxid de ferro, i una segona, a més profunditat, formada per diòxid de titani. Per tant, es descarta que els fotocatalitzadors siguin un *composite* de TiO<sub>2</sub>-FeOOH.

La desconvolució dels pics del Fe 2p, O 1s i C 1s pels fotocatalitzadors PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub> es presenten a les Figures 4.35, 4.36 i 4.37, respectivament. Les Taules 4.11 i 4.12 agrupen els valor numèrics d'energia d'enllaç, d'àrea relativa dels diversos pics i composició atòmica de les mostres PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub>, respectivament.



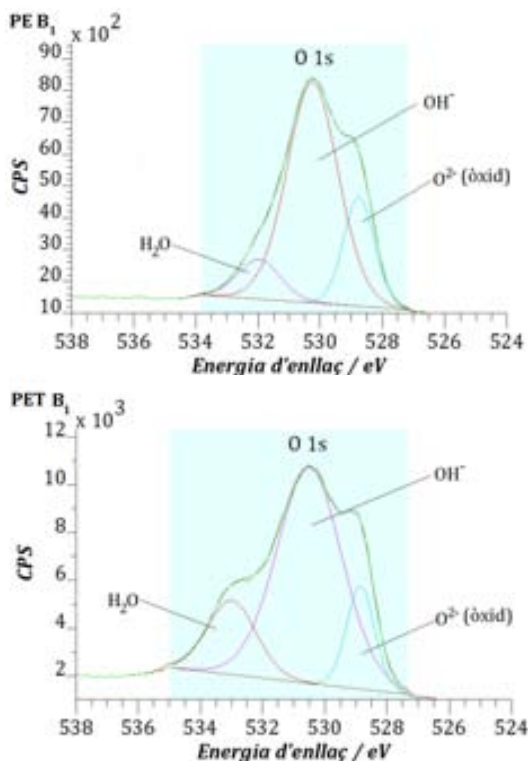
**Figura 4.35.** Desconvolució dels pics del Fe 2p en l'espectre de XPS pels fotocatalitzadors PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub>.

En ambdós fotocatalitzadors, els pics més intensos de l'espectre de XPS pel Fe són per a l'orbital p, obtenint-se dos pics situats al voltant de 725 i 711 eV, associats a l'orbital-spin Fe 2p<sub>1/2</sub> i Fe 2p<sub>3/2</sub>, respectivament. El del Fe 2p<sub>1/2</sub> està format per un sol pic corresponent a

l'estat d'oxidació III del ferro, per ambdues mostres. En canvi, el pic del Fe 2p<sub>3/2</sub> es pot desconvolucionar en tres, situats a energies d'enllaç lleugerament superiors per al PET B<sub>1</sub> (712,2, 710,7 i 709,7 eV) respecte als del PE B<sub>1</sub> (711,2, 710,5 i 709,3 eV). Tenint en compte els valors referenciats en els articles citats anteriorment, l'estat d'oxidació del ferro associat a la major energia d'enllaç correspondria al Fe<sup>3+</sup>, mentre que l'assignat a la menor energia d'enllaç correspondria al Fe<sup>2+</sup>. Tanmateix, no està clar l'estat d'oxidació al que pot ésser assignat el pic situat a 710,7–710,5 eV, podent correspondre tant al Fe(II) com al Fe(III).

L'amplada del pic del Fe 2p<sub>3/2</sub> pel fotocatalitzador PE B<sub>1</sub> és major que en el de PET B<sub>1</sub>. Tanmateix, la intensitat d'aquest últim és major, fet que dóna lloc, en el cas estudiat, a que l'àrea d'aquest pic sigui semblant per ambdues mostres (Taula 4.11 i 4.12).

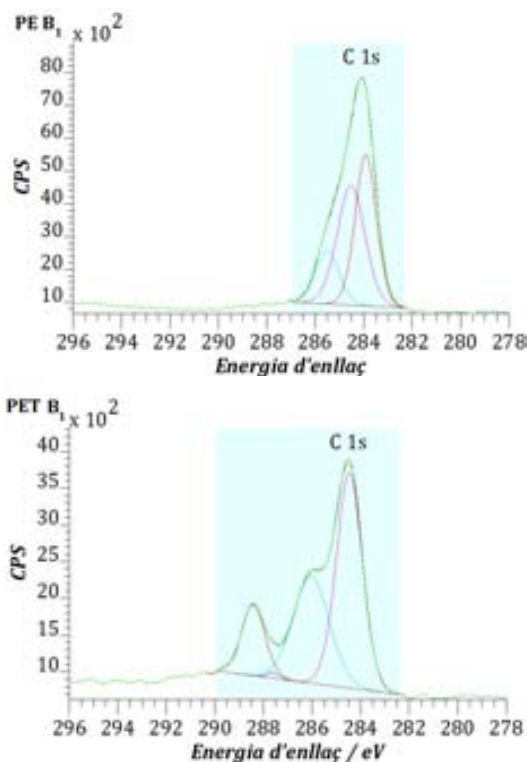
Els pics satèl·lits associats al ferro són observats per ambdós casos amb una intensitat inferior a la del sòlid A<sub>1</sub>. Conseqüentment, assignar un estat d'oxidació concret per al ferro a partir de la posició d'aquests és difícil.



**Figura 4.36.** Desconvolució del pic de l'O1s en l'espectre de XPS pels fotocatalitzadors PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub>.

La desconvolució del pic de l'O 1s (Figura 4.36) presenta una elevada similitud per ambdós fotocatalitzadors. Aquest es pot desconvolucionar en tres, els quals estan situats a valors d'energies d'enllaç lleugerament superiors per al PET B<sub>1</sub> (533,0, 530,6 i 528,9 eV) respecte als del PE B<sub>1</sub> (532,0, 530,2 i 528,8 eV), corresponents a l'O 1s de l'aigua, de l'hidròxid, i de l'òxid, respectivament. A diferència del sòlid A<sub>1</sub>, en el que l'àrea associada a l'O 1s (OH<sup>-</sup>) era pràcticament el doble de la de l'O 1s (O<sup>2-</sup>), en el PET B<sub>1</sub> i en el PE B<sub>1</sub> aquesta àrea és aproximadament cinc i tres vegades superior, respectivament (Taules 4.11 i 4.12). Aquests resultats indicarien que la presència d'hidròxid en els fotocatalitzadors suportats és majoritària respecte a la d'òxid, i superior que en el sòlid A<sub>1</sub>.

Per a les mostres de fotocatalitzadors, és interessant estudiar la desconvolució del pic del C 1s ja que part de la intensitat d'aquest és deguda al senyal del carboni del suport polimèric. La seva desconvolució mostra diferències remarcables entre ambdós fotocatalitzadors (Figura 4.37).



**Figura 4.37.** Desconvolució del pic del C 1s en l'espectre de XPS dels fotocatalitzadors PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub>.

Per al PE B<sub>1</sub>, el pic del C 1s és més intens i més estret, situat a voltant de 285 eV. Aquest correspon principalment al polietilè (suport polimèric), que presenta una energia d'enllaç referenciada de 284,6 eV (Bard 1994). Es pot desconvolucionar en tres pics, situats a unes energies d'enllaç relativament properes (285,5, 284,6 i 283,9 eV), que podrien estar associades als electrons emesos des de l'orbital 1s de diversos tipus de carbonis de la cadena hidrocarbonada que presenten entorns diferents. El pic corresponent al C 1s enllaçat amb algun oxigen, amb unes energies d'enllaç referenciades situades entre els 287–290 eV (Bard 1994), no és obtingut.

El pic associat al C 1s pel fotocatalitzador PET B<sub>1</sub> presenta una intensitat menor que el del PE B<sub>1</sub>, fet que podria indicar un major recobriment del film polimèric de PET. El pic es pot desconvolucionar en quatre, situats a 288,5, 287,7, 286,1 i 284,6 eV. En aquest cas, l'assignació dels carbonis amb entorns diferenciats seria la següent: la primera energia d'enllaç podria associar-se als electrons emesos des de l'orbital 1s dels carbonis enllaçats amb algun oxigen; el segon, que presenta una baixa intensitat, als enllaçats amb una espècie metàl·lica; i els dos últims s'assignarien als de la cadena hidrocarbonada i de l'anell aromàtic que componen el film polimèric.

Els anteriors espectres de XPS cal completar-los amb l'anàlisi de la composició atòmica duta a terme per ambdues cares dels fotocatalitzadors. Els resultats per al PE B<sub>1</sub> es mostren a la Taula 4.11, i per al PET B<sub>1</sub>, a la Taula 4.12.

**Taula 4.11.** Posició i àrea relativa dels pics del Fe 2p, O 1s i C 1s de l'espectre de XPS pel fotocatalitzador PE B<sub>1</sub>. Composició atòmica de la mostra.

Element, orbital i spin associat	Energia d'enllaç / eV	Àrea relativa / %	Composició atòmica (cara polimèrica A) / %		Composició atòmica (cara polimèrica B) / %
Fe 2p <sub>1/2</sub> (Fe <sup>3+</sup> )	724,8	11,4	Fe <sub>total</sub> : 11,5	Fe <sup>2+</sup> : 0,9–4,0 Fe <sup>3+</sup> : 7,5–10,5	Fe <sub>total</sub> : 10,1
Fe 2p <sub>3/2</sub> (Fe <sup>3+</sup> )	711,2	14,1			
Fe 2p <sub>3/2</sub> (Fe <sup>2+</sup> o Fe <sup>3+</sup> )	710,5	10,3			
Fe 2p <sub>3/2</sub> (Fe <sup>2+</sup> )	709,3	3,2			
O 1s (H <sub>2</sub> O)	532,0	3,8	O <sub>total</sub> : 30,5	O (H <sub>2</sub> O): 3,1 O (OH <sup>-</sup> ): 21,1 O (òxid): 6,2	O <sub>total</sub> : 30,7
O 1s (OH <sup>-</sup> )	530,2	25,5			
O 1s (òxid)	528,8	7,5			
C 1s	285,5	3,9	C: 58,0		C: 59,2
	284,6	10,3			
	283,9	10,0			

**Taula 4.12.** Posició i àrea relativa dels pics del Fe 2p, O 1s i C 1s de l'espectre de XPS pel fotocatalitzador PET B<sub>1</sub>. Composició atòmica de la mostra.

Element, orbital i spin associat	Energia d'enllaç / eV	Àrea relativa / %	Composició atòmica (cara polimèrica A) / %		Composició atòmica (cara polimèrica B) / %
Fe 2p <sub>1/2</sub> (Fe <sup>3+</sup> )	724,6	15,8	Fe <sub>total</sub> : 32,5	Fe <sup>2+</sup> : 3,0–11,0 Fe <sup>3+</sup> : 21,5–29,5	Fe <sub>total</sub> : 20,0
Fe 2p <sub>3/2</sub> (Fe <sup>3+</sup> )	712,2	8,9			
Fe 2p <sub>3/2</sub> (Fe <sup>2+</sup> o Fe <sup>3+</sup> )	710,7	9,2			
Fe 2p <sub>3/2</sub> (Fe <sup>2+</sup> )	709,7	3,4			
O 1s (H <sub>2</sub> O)	533,0	8,9	O <sub>total</sub> : 55,9	O (H <sub>2</sub> O): 9,7 O (OH <sup>-</sup> ): 38,3 O (òxid): 7,9	O <sub>total</sub> : 45,9
O 1s (OH <sup>-</sup> )	530,6	35,0			
O 1s (òxid)	528,9	7,2			
C 1s	288,5	1,7	C: 11,6		C: 34,1
	287,7	0,1			
	286,1	4,0			
	284,6	5,8			

La composició atòmica dels fotocatalitzadors suportats és funció del tipus de material utilitzat com a suport polimèric i de la cara del film.

Per al PE B<sub>1</sub>, més del 50% de la composició atòmica de la mostra de fotocatalitzador és carboni, associat a les impureses i a la pròpia cadena hidrocarbonada del suport polimèric. La quantitat de ferro dipositada és gairebé d'un 12%, fet que indicaria l'adsorció d'espècies de ferro en llur superfície. Suposant que el 6,2% de l'òxid correspongués a l'associat amb el Fe(III), i que l'òxid/hidròxid de ferro dipositat fos akaganéite (fet que no s'ha pogut comprovar amb l'anàlisi de XRD), el percentatge atòmic de Fe(III) i d'hidròxid a la β-FeOOH correspondria al 6,2%, per ambdós casos. Tanmateix, restaria aproximadament un 15% d'oxigen absorbit a la superfície polimèrica en forma d'hidròxid, juntament amb petites quantitats de Fe(II) (0,9–4,0%) i de Fe(III) (1,3–4,3%).

D'acord amb la desconvolució del pic del C 1s, corresponent a la cara polimèrica A del PE B<sub>1</sub>, no s'observa cap pic entre els 287–290 eV associat al senyal de carboni quan està enllaçat amb algun oxigen. Aquest resultat, juntament amb el fet que la composició atòmica d'ambdues cares polimèriques és pràcticament igual, indicarien que la funcionalització del polímer de PE és menyspreable, i que predomina l'adsorció física entre els fotocatalitzadors i aquest tipus de superfície polimèrica.

Contràriament, per al PET B<sub>1</sub>, la diferència entre ambdues cares és significativa: la cara A presenta una reducció del carboni en la seva composició atòmica i un augment significatiu de l'oxigen i del ferro. Probablement aquest fet indica que la funcionalització del polímer és



induïda pels grups carboxil de la cara directament exposada a la radiació solar durant el procés de fotocatalísi heterogènia amb  $\text{TiO}_2$ .

L'anàlisi de la composició atòmica, juntament amb l'estudi dels espectres anteriors, indiquen un major recobriment del suport de PET respecte al de PE. Per al PET B<sub>1</sub>, el percentatge atòmic d'oxigen i de ferro que compona la mostra és entre dues i tres vegades superior al del PE B<sub>1</sub>. Tanmateix el percentatge atòmic d'oxigen en forma d'òxid present a la mostra és baix: del 8%. Per tant, la quantitat de ferro i hidròxid que composarien l'akaganéita (suposant que fos aquest l'òxid/hidròxid de ferro adsorbit i tot l'òxid estigués associat al Fe(III)) seria del 8% per ambdós casos. La resta, un 30% de l'oxigen de la mostra, es trobaria en forma d'hidròxid, resultat que indica que la presència d'hidròxid de Fe(II) i (III) seria majoritària en aquest fotocatalitzador.

Els resultats mostren que el percentatge de la suposada akaganéita en el PE B<sub>1</sub> i PET B<sub>1</sub> seria lleugerament semblant, i relativament baix. El major percentatge atòmic de ferro i d'oxigen en el PET B<sub>1</sub> aniria associat a la major adsorció d'hidròxids de Fe(II) i (III), mentre que en la mostra de PE B<sub>1</sub> hi ha predominança de la cadena hidrocarbonada.

Malgrat presentar composicions atòmiques diferenciades, l'eficiència depurativa per al tractament de l'aigua residual contaminada amb hidroquinona, utilitzant tant el fotocatalitzador PE B<sub>1</sub> com el PET B<sub>1</sub>, és pràcticament igual. Probablement, aquest fet corrobora el pes significatiu del procés de foto-Fenton homogeni en el tractament de l'aigua residual, estudiat anteriorment.

#### **4.2.7. CONCLUSIONS GENERALS**

Les expectatives creades *a priori* en el procés de foto-Fenton heterogeni, i en les sinèrgies d'aquest amb la fotocatalísi heterogènia amb  $\text{TiO}_2$ , no han estat acomplertes pel cas estudiat. Els resultats de l'eficiència depurativa per als diversos fotocatalitzadors suportats, juntament amb l'anàlisi estructural d'aquests, permeten arribar a les següents conclusions generals:

- Els procediments proposats per a la síntesi d'un òxid/hidròxid de ferro i posterior deposició d'aquest, juntament amb diòxid de titani, en un film polimèric es basen en la fotocatalísi heterogènia del  $\text{TiO}_2$  amb radiació solar per a la funcionalització del suport, i la hidròlisi de  $\text{FeCl}_3$  per a l'obtenció del semiconductor de ferro. En el procediment A, la funcionalització del polímer amb  $\text{TiO}_2$  i radiació solar té lloc simultàniament a la hidròlisi del  $\text{FeCl}_3$ ; mentre que en el procediment B, aquests processos tenen lloc separadament i consecutivament. La funcionalització obtinguda amb el procediment A

és menor a la del B com a conseqüència de la major quantitat d'*scavengers* que reaccionen amb el radical hidroxil i que donen lloc a una menor oxidació del polímer.

- Elevada lixiviació de ferro per part dels fotocatalitzadors suportats, el que indica una baixa adsorció química i/o una elevada influència de les condicions experimentals.
- No s'ha pogut identificar el tipus d'òxid/hidròxid de ferro dipositat en el suport polimèric per XRD. Les causes podrien ser les següents: baixa quantitat dipositada; llur baixa cristal·linitat; senyal emmascarat pel relativament elevat soroll de fons degut a la fluorescència provinent del ferro, quan s'utilitza una font de raigs X de Cu K $\alpha$ .
- Els resultats de XPS per alguns fotocatalitzadors preparats mitjançant el procediment B indiquen que aquests estan formats per menys d'un 10% del suposat semiconductor de ferro (FeOOH).
- El procediment A dut a terme amb una dissolució de 2 g l<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>, en absència de TiO<sub>2</sub> i de suport polimèric, dóna lloc a la precipitació d'un òxid/hidròxid de ferro(III) identificat per XRD com akaganéita,  $\beta$ -FeOOH.
- El seguiment de diversos paràmetres analítics en el tractament d'una aigua residual contaminada amb hidroquinona mitjançant el procés de foto-Fenton i fotocàlisi heterogènia, utilitzant els anteriors fotocatalitzadors suportats, mostra que el procés predominant és el de foto-Fenton homogeni. La contribució heterogènia és deguda principalment a la fotocàlisi heterogènia del TiO<sub>2</sub> adsorbit; mentre que el procés de foto-Fenton heterogeni és poc significatiu.

Els resultats anteriors mostren que cal continuar investigant en aquests tipus de processos heterogenis i en la preparació dels fotocatalitzadors suportats. La millora d'aquests es podria dur a terme en diversos aspectes:

- a) Síntesi de nanopartícules cristal·lines del semiconductor de ferro amb una major capacitat fotocatalítica de la que presenta *a priori* l'akaganéita, com és el cas de l'hematita,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aquest tipus de semiconductor suportat en sílice ha estat avaluat amb relativament bones efectivitats, per a partícules cristal·lines per Calleja et al. (2005), tanmateix la lixiviació de ferro continua sent un inconvenient a superar.
- b) Síntesi de *composites* de dos semiconductors (TiO<sub>2</sub>-òxid de ferro) preferentment a les capes consecutives d'aquests per tal d'obtenir sinèrgies entre els processos fotoelectroquímics i augmentar-ne l'eficiència a l'utilitzar la radiació solar: absorció de radiació del visible per part del semiconductor de ferro i de l'UV proper pel TiO<sub>2</sub>.
- c) Augment de l'adsorció química entre els fotocatalitzadors i el suport, per tal de minimitzar el deteriorament d'aquests.
- d) Síntesi i control de gruixos de capes de fotocatalitzadors superiors a les del cas estudiat per tal d'evitar l'atac fotocatalític al suport polimèric.

### 4.3. ANÀLISI DE CICLE DE VIDA PER ALS AOP/AEOPs

Obviant el tractament depuratiu mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàlisi heterogènia (apartat 4.2), degut a les limitacions que ha presentat pel cas estudiat, l'avaluació de l'impacte ambiental associat als AOP/AEOPs ha estat realitzada pel tractament de 250 ml de l'aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG mitjançant els processos detallats a l'apartat 4.1.

Aquesta anàlisi permet comparar els anteriors tractaments químics/electroquímics des d'un punt de vista ambiental una vegada s'ha definit la *unitat funcional*: un determinat percentatge de mineralització de la matèria orgànica (70 o 90%) en 250 ml d'afluent que inicialment conté  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG. A partir d'aquesta unitat funcional s'obté l'impacte ambiental associat a un determinat procés i condicions (*escenari*) per a les diverses categories d'impacte proposades a la Taula 3.9. El valor absolut dels diversos impactes es relativitza per facilitar la comparació. També permet determinar quina és l'entrada o sortida del sistema (*factors d'impacte*) que presenta un major o menor impacte ambiental.

L'anàlisi s'ha dut a terme a escala de laboratori. Les principals hipòtesis i limitacions, i els processos inclosos i exclosos s'han enumerat a la Taula 3.7. La metodologia general ha estat detallada a l'apartat 3.8.

Les dades inventariades a partir de les quals es duu a terme l'anàlisi de cicle de vida (*factors d'impacte*) són les següents: consum de reactius, consum d'electricitat, transport dels reactius, emissions a l'atmosfera i a la hidrosfera, i temps de tractament. Les Taules 4.13–4.16 en detallen els diversos valors.

Bàsicament són comparats el procés de SFF i SF EF, encara que també es considera un parell d'escenaris del procés d'EF pel 70% de mineralització.

Els processos més eficients per assolir el 70 i 90% d'eliminació de matèria orgànica són els següents:

- SFF amb una concentració inicial peròxid d'hidrogen de 145 mM per un 70% de mineralització (65 minuts).
- SF EF a  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  per un 90% d'eliminació de la matèria orgànica (130 minuts).

L'ACV permetrà determinar si la correlació és la mateixa en termes d'impacte ambiental.

**Taula 4.13.** Consum de reactius i generació de productes de reacció per als diferents escenaris i per una unitat funcional corresponent al 70% de mineralització.

Escenari	Entrades / mg				Sortides / mg							
					Emissions atmosfera	Emissions a la hidrosfera						
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	TOC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>total</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>
<i>SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM</i>	3,1 · 10 <sup>2</sup>	6,8	–	–	2,2 · 10 <sup>2</sup>	25	10	–	–	2,5	4,3	–
<i>SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM</i>	6,3 · 10 <sup>2</sup>	6,8	–	–	2,1 · 10 <sup>2</sup>	25	9,6	0,13	44	2,5	4,3	–
<i>SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 145 mM</i>	1,2 · 10 <sup>3</sup>	6,8	–	–	2,1 · 10 <sup>2</sup>	25	8,9	0,38	3,5 · 10 <sup>2</sup>	2,5	4,3	–
<i>EF, j = 100 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	6,8	1,8 · 10 <sup>3</sup>	9,9 · 10 <sup>3</sup>	2,1 · 10 <sup>2</sup>	25	9,1	3,5	3,8 · 10 <sup>2</sup>	2,5	1,2 · 10 <sup>3</sup>	5,7 · 10 <sup>2</sup>
<i>EF, j = 150 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	6,8	1,8 · 10 <sup>3</sup>	7,6 · 10 <sup>3</sup>	2,1 · 10 <sup>2</sup>	25	9,0	4,5	6,5 · 10 <sup>2</sup>	2,5	1,2 · 10 <sup>3</sup>	5,7 · 10 <sup>2</sup>
<i>SFEF, j = 33,3 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	6,8	1,8 · 10 <sup>3</sup>	5,4 · 10 <sup>3</sup>	2,1 · 10 <sup>2</sup>	25	9,8	1,5	5,8	2,5	1,2 · 10 <sup>3</sup>	5,7 · 10 <sup>2</sup>
<i>SFEF, j = 100 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	6,8	1,8 · 10 <sup>3</sup>	2,5 · 10 <sup>3</sup>	2,1 · 10 <sup>2</sup>	25	8,7	1,2	21	2,5	1,2 · 10 <sup>3</sup>	5,7 · 10 <sup>2</sup>
<i>SFEF, j = 150 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	6,8	1,8 · 10 <sup>3</sup>	2,5 · 10 <sup>3</sup>	2,1 · 10 <sup>2</sup>	25	9,5	2,0	1,2 · 10 <sup>2</sup>	2,5	1,2 · 10 <sup>3</sup>	5,7 · 10 <sup>2</sup>

- 198 -

**Taula 4.14.** Consum de reactius i generació de productes de reacció per als diferents escenaris i per una unitat funcional corresponent al 90% de mineralització.

Escenari	Entrades / mg				Sortides / mg							
					Emissions atmosfera	Emissions a la hidrosfera						
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	TOC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>total</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>
<i>SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM</i>	6,3 · 10 <sup>2</sup>	6,8	–	–	2,7 · 10 <sup>2</sup>	8,3	11	1,3	2,2	2,5	4,3	–
<i>SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 145 mM</i>	1,2 · 10 <sup>3</sup>	6,8	–	–	2,7 · 10 <sup>2</sup>	8,2	12	1,5	36	2,5	4,3	–
<i>SFEF, j = 33,3 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	6,8	1,8 · 10 <sup>3</sup>	6,8 · 10 <sup>3</sup>	2,7 · 10 <sup>2</sup>	8,3	11	2,9	16	2,5	1,2 · 10 <sup>3</sup>	5,7 · 10 <sup>2</sup>
<i>SFEF, j = 100 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	6,8	1,8 · 10 <sup>3</sup>	3,8 · 10 <sup>3</sup>	2,7 · 10 <sup>2</sup>	8,2	9,8	2,5	71	2,5	1,2 · 10 <sup>3</sup>	5,7 · 10 <sup>2</sup>
<i>SFEF, j = 150 mA cm<sup>-2</sup></i>	–	6,8	1,8 · 10 <sup>3</sup>	3,4 · 10 <sup>3</sup>	2,7 · 10 <sup>2</sup>	8,2	10	2,8	1,6 · 10 <sup>2</sup>	2,5	1,2 · 10 <sup>3</sup>	5,7 · 10 <sup>2</sup>

**Taula 4.15.** Temps de reacció, paràmetres elèctrics operacionals i transport associat als reactius consumits per a cada escenari tenint en compte una unitat funcional del 70% de mineralització.

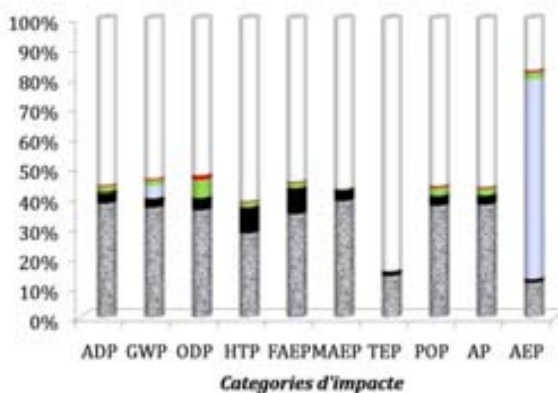
Escenari	Temps del procés / min	Intensitat / A	Voltatge / V	Consum d'electricitat / kWh	Transport / t·km			
					H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM	200	–	–	–	3,1 · 10 <sup>-5</sup>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	–	–
SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	85	–	–	–	6,3 · 10 <sup>-5</sup>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	–	–
SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 145 mM	65	–	–	–	1,3 · 10 <sup>-4</sup>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	–	–
EF, j = 100 mA cm <sup>-2</sup>	380	0,30	20	3,8 · 10 <sup>-2</sup>	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	5,0 · 10 <sup>-4</sup>
EF, j = 150 mA cm <sup>-2</sup>	290	0,45	26	5,7 · 10 <sup>-2</sup>	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	3,8 · 10 <sup>-4</sup>
SFEF, j = 33,3 mA cm <sup>-2</sup>	205	0,10	16	5,5 · 10 <sup>-3</sup>	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	2,7 · 10 <sup>-4</sup>
SFEF, j = 100 mA cm <sup>-2</sup>	95	0,30	20	9,5 · 10 <sup>-3</sup>	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>-4</sup>
SFEF, j = 150 mA cm <sup>-2</sup>	95	0,45	26	1,9 · 10 <sup>-2</sup>	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>-4</sup>

**Taula 4.16.** Temps de reacció, paràmetres elèctrics operacionals i transport associat als reactius consumits per a cada escenari tenint en compte una unitat funcional del 90% de mineralització.

Escenari	Temps del procés / min	Intensitat / A	Voltatge / V	Consum d'electricitat / kWh	Transport / t·km			
					H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	180	–	–	–	6,3 · 10 <sup>-5</sup>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	–	–
SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 145 mM	180	–	–	–	1,3 · 10 <sup>-4</sup>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	–	–
SFEF, j = 33,3 mA cm <sup>-2</sup>	260	0,10	16	6,9 · 10 <sup>-3</sup>	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	3,4 · 10 <sup>-4</sup>
SFEF, j = 100 mA cm <sup>-2</sup>	145	0,30	20	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	1,9 · 10 <sup>-4</sup>
SFEF, j = 150 mA cm <sup>-2</sup>	130	0,45	26	2,5 · 10 <sup>-2</sup>	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	1,7 · 10 <sup>-4</sup>

### 4.3.1. CONTRIBUCIÓ RELATIVA DELS FACTORS D'IMPACTE A L'IMPACTE AMBIENTAL GLOBAL

La Figura 4.38 permet visualitzar la naturalesa i la contribució relativa dels impactes ambientals associats a diverses categories d'impacte per un escenari concret escollit com a exemple: el procés de SFEF a  $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$  i per un 90% de mineralització.



**Figura 4.38.** Impactes relatius per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MP mitjançant el procés de SFEF a  $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$  i pel 90% de mineralització, per als següents factors d'impacte: (■) oxigen consumit; (■) sulfat de ferro(II) consumit; (■) sulfat de sodi consumit; (■) emissions atmosfèriques i hidrosfèriques; (■) transport de l'oxigen consumit; (■) transport del sulfat de ferro(II) consumit; (■) transport de sulfat de sodi consumit; (□) electricitat consumida.

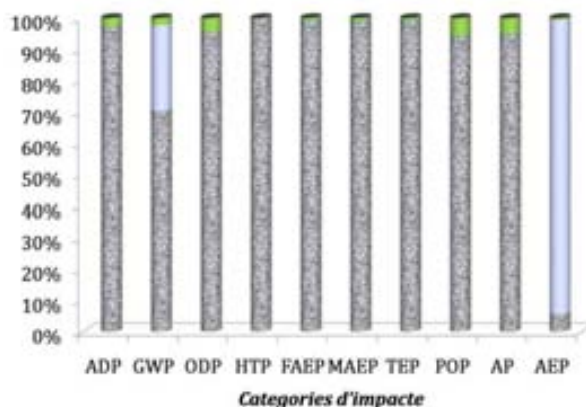
El resultat obtingut per aquest escenari es pot fer extensiu a la resta dels processos de SFEF i EF, per un 70 i 90% de mineralització, ja que tots ells mostren un comportament semblant. De tots els factors d'impacte estudiats, el consum d'electricitat és el que presenta una contribució més significativa per a la majoria de categories d'impacte. El seu pes és especialment important en el procés d'EF en el que, al treballar sense radiació solar, l'oxidació de la matèria orgànica és menys eficient que en el de SFEF i, per tant, el temps en que cal dur a terme el tractament per obtenir un mateix percentatge de mineralització és superior, consumint, conseqüentment, major electricitat. Tanmateix, per a la categoria d'impacte que té en compte la possible eutrofització de l'aigua (potencial d'eutrofització aquàtica, AEP), la major contribució prové de l'emissió de l'efluent al sistema aquàtic ja que aquest presenta una concentració d'espècies nitrogenades elevada (amoni i nitrat, principalment) provinents de la mineralització de l' $\alpha$ -MPG.

El segon factor amb un impacte ambiental significatiu per a la majoria de categories d'impacte és l'associat al consum d'oxigen (principalment degut a l'energia requerida per a la producció d'aquest). La substitució de l'oxigen sintètic com a font d'electrogenació de

peròxid d'hidrogen *in situ* en els experiments electroquímics per una font d'aire sintètic, no redueix substancialment l'impacte ambiental global associat als escenaris electroquímics, com s'ha comprovat a través de l'ACV utilitzant aquesta font alternativa (les gràfiques obtingudes no es mostren en aquesta tesi). El transport dels reactius, juntament amb el consum de sulfat de ferro(II) com a font del catalitzador, i el de sulfat de sodi com a electròlit de fons, presenten una contribució minoritària respecte a l'impacte total per a les diverses categories d'impacte.

Per al procés de SFF, on no s'utilitza directament l'electricitat per electrogenerar *in situ* el peròxid d'hidrogen, sinó que aquest és addicionat inicialment a l'aigua residual, la major contribució per a la major part de categories d'impacte és atribuïda a la producció del peròxid d'hidrogen consumit. Excepcionalment, per a la categoria d'impacte que mesura el potencial d'eutrofització (AEP), l'emissió de l'efluent al sistema aquàtic és el que presenta un paper més significatiu, per la raó exposada anteriorment. Les emissions també tenen un pes elevat en el potencial d'escalfament global (GWP), degut a l'emissió de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera provinent del procés de mineralització de la matèria orgànica. La producció del sulfat de ferro(II) consumit i el transport d'aquest tenen una contribució menyspreable.

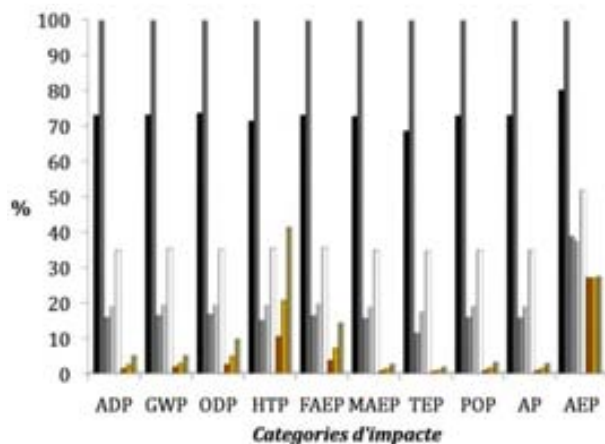
La Figura 4.39 mostra la naturalesa i la contribució relativa dels impactes ambientals per al procés de SFF amb una concentració inicial de 72,5 mM de peròxid d'hidrogen i per un 90% de mineralització. Els resultats obtinguts en aquest cas es poden fer extensius a la resta d'escenaris, ja sigui per un 70 o 90% de mineralització.



**Figura 4.39.** Impactes relatius per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG mitjançant el procés de SFF amb una  $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5$  mM i pel 90% de mineralització, per als següents factors d'impacte: (■) peròxid d'hidrogen consumit; (■) sulfat de ferro(II) consumit; (□) emissions atmosfèriques i hidrosfèriques; (■) transport del peròxid d'hidrogen consumit; (■) transport de sulfat de ferro (II) consumit.

#### 4.3.2. CONTRIBUCIÓ RELATIVA DELS DIVERSOS ESCENARIS A L'IMPACTE AMBIENTAL GLOBAL

La contribució relativa de cadascun dels escenaris (EF 100 mA cm<sup>-2</sup>; EF 150 mA cm<sup>-2</sup>; SFEF 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; SFEF 100 mA cm<sup>-2</sup>; SFEF 150 mA cm<sup>-2</sup>; SFF [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM; SFF [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; SFF [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 145 mM) a les diverses categories d'impacte per un 70% de mineralització (Figura 4.40) permetrà determinar l'escenari que presenta un menor impacte ambiental global.



**Figura 4.40.** Impactes relatius associats a cadascuna de les categories d'impacte pel 70% de la mineralització de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG i per als següents processos depuratius: (■) EF 100 mA cm<sup>-2</sup>; (■) EF 150 mA cm<sup>-2</sup>; (■) SFEF 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; (■) SFEF 100 mA cm<sup>-2</sup>; (□) SFEF 150 mA cm<sup>-2</sup>; (■) SFF [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM; (■) SFF [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; (■) SFF [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 145 mM.

Com mostra la Figura 4.40, la tendència general és que els escenaris que consumeixen electricitat sense l'ús de radiació solar (electro-Fenton) presenten impactes ambientals a bastament superiors per a totes les categories d'impacte. La radiació solar contribueix significativament en la reducció de l'impacte ambiental associat als processos electroquímics: es redueix entre dues i quatre vegades la seva contribució relativa en les diverses categories d'impacte.

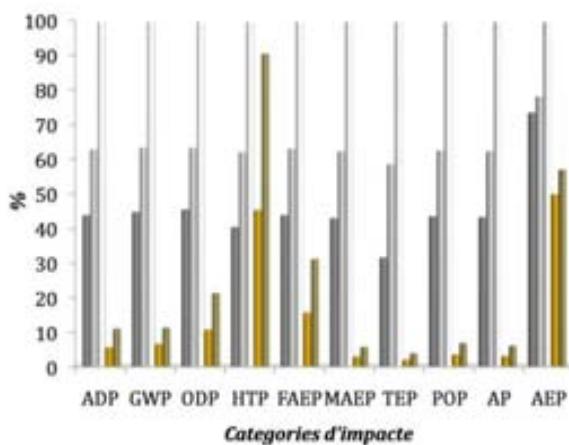
Tanmateix, comparant els escenaris en que hi participa la radiació solar (SFF i SFEF), per a la majoria de les categories d'impacte, el procés químic comporta un menor impacte ambiental que l'electroquímic. Aquest fet evidencia que, tenint en compte les hipòtesis i limitacions assumides en aquest treball, és millor, des d'un punt de vista ambiental, l'ús de peròxid d'hidrogen produït al voltant de 50 km del consumidor que la seva síntesi electroquímica *in situ* a partir d'oxigen o aire sintètic.



L'evolució de l'impacte ambiental per un mateix tipus de procés (EF o SFEF o SFF) és funció de les condicions experimentals. Per als processos electroquímics, al ser el consum elèctric el factor amb impacte ambiental més significatiu, s'observa que com major és la densitat de corrent aplicada, major és l'impacte ambiental associat a l'eliminació del 70% de la matèria orgànica. Per tant, l'EF a  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  és el procés ambientalment menys sostenible. Per als processos químics, el major impacte prové del major consum de peròxid d'hidrogen. Conseqüentment, per una unitat funcional del 70%, el procés ambientalment més sostenible és el de SFF utilitzant una concentració inicial de  $36,3 \text{ mM}$  de peròxid d'hidrogen, corresponent a la meitat de l'estequiometria necessària per mineralitzar l' $\alpha$ -MPG seguint la reacció 1.59. Tanmateix, cal tenir en compte que el temps de tractament requerit per aquest escenari és aproximadament de 200 minuts; mentre que amb el procés de SFF amb una concentració inicial de  $72,5 \text{ mM}$  de peròxid d'hidrogen, segon escenari amb menor impacte ambiental, l'anterior percentatge s'assoleix en 85 minuts. El factor temps per als processos solars no contribueix a l'ACV realitzada en aquest treball, però a nivell operacional caldria tenir-lo en compte.

Per a la unitat funcional corresponent al 90% de la mineralització, es comparen un menor nombre d'escenaris. Només els següents processos solars assoleixen l'anterior percentatge d'eliminació de la matèria orgànica: SFEF  $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; SFEF  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ; SFEF  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ ; SFF  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 72,5 \text{ mM}$ ; SFF  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 145 \text{ mM}$ .

La contribució relativa dels anteriors escenaris en les diverses categories d'impacte es mostra a la Figura 4.41.



**Figura 4.41.** Impactes relatius associats a cadascuna de les categories d'impacte pel 90% de la mineralització de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, i per als següents processos depuratius: (■) SFEF,  $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (□) SFEF,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (□) SFEF,  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (■) SFF,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 72,5 \text{ mM}$ ; (■) SFF,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 145 \text{ mM}$ .

Per a aquesta unitat funcional, també s'observa que els processos solars químics mostren un menor impacte ambiental que els electroquímics per a la majoria de categories d'impacte. L'excepció és per al potencial de toxicitat humana (HTP), en que el procés de SFF amb una major concentració inicial de peròxid d'hidrogen presenta un impacte superior al de SFEF a 100 i 33,3 mA cm<sup>-2</sup>. Aquest resultat indicaria que un consum elevat de peròxid d'hidrogen té un efecte potencial sobre la salut humana superior al fet de produir-lo *in situ* electroquímicament, quan es consumeix electricitat moderadament.

Novament, per un 90% de mineralització, l'elecció final hauria d'ésser una solució de compromís entre l'aspecte temporal i l'impacte ambiental. Mentre que el procés de SFF presenta uns menors impactes ambientals, el procés de SFEF a 100 i 150 mA cm<sup>-2</sup> requereix un temps de tractament menor. Temps de reacció menors involucren la necessitat de volums de reacció menors i menys infraestructura, aspectes que no estan contemplats en aquesta ACV ja que l'anàlisi s'ha dut a terme a escala de laboratori. Aquest fet indicaria la necessitat de tenir en compte l'impacte ambiental associat a la construcció de les plantes de tractament d'aigua residual per al procés de SFF o SFEF.

#### **4.3.3. CONCLUSIONS GENERALS**

A escala de laboratori, i sota les limitacions i hipòtesis assumides en aquesta tesi, es pot afirmar, de forma general, que el procés de SFF amb concentracions inicials de peròxid d'hidrogen moderades és el que presenta un menor impacte ambiental, en discordança amb els processos que presenten una major eficiència depurativa (SFF amb la major concentració inicial de peròxid d'hidrogen de les utilitzades; SFEF amb la major densitat de corrent de les aplicades). No obstant, els processos ambientalment més sostenibles també presenten eficiències depuratives relativament elevades, principalment el procés de SFF amb una concentració inicial de 72,5 mM de peròxid d'hidrogen.

L'anterior conclusió pot variar substancialment per una escala pilot o industrial, tenint en compte l'impacte ambiental associat a la construcció de la planta de tractament: un menor temps de tractament suposaria la necessitat d'un menor volum del tanc de reacció i, per tant, menys infraestructura necessària. Conseqüentment, seria interessant dur a terme una anàlisi comparativa d'aquests processos més enllà de l'escala laboratori.

Finalment, les principals conclusions obtingudes són vàlides al continent europeu i en altres territoris en que l'electricitat és principalment obtinguda de les següents fonts d'energia, en ordre decreixent: energia nuclear, hidràulica, petroli, gas natural, i carbó (Dones et al. 2004). Els resultats d'aquesta mateixa anàlisi duta a terme a territoris en que

l'electricitat fos obtinguda principalment de fonts renovables, probablement variarien substancialment i es reduiria l'impacte ambiental associat als processos electroquímics.

Adicionalment, cal tenir en compte que la base de dades utilitzada, *Ecoinvent* versió 2.1, és una representació mitjana de la situació europea a l'any 2000. En els últims deu anys, l'escenari pot haver-se modificat significativament. Per exemple, segons l'estudi "World Energy Outlook" presentat el novembre del 2008 per l'Agència Internacional de l'Energia (AIE), a partir del 2010 les noves tecnologies basades en energies renovables seran la segona font de producció d'electricitat després del carboni, a nivell mundial (Secretaria de Estado de Energía 2008).

Concretament, en el cas de l'Estat espanyol, l'any 2008 va augmentar el consum d'energia primària en generació d'electricitat provinent d'energies renovables (en un 9,5, 5,3 i 0,4%, respecte l'any 2007 per a l'energia provinent de la biomassa i els residus, de l'energia eòlica, i de l'energia solar, respectivament). Tanmateix, va disminuir el provinent de l'energia hidroelèctrica en un 14,5% i va augmentar en un 27,3 i 7,0% el provinent del gas natural i de la nuclear, respectivament, sent les primeres fonts de consum d'electricitat a l'Estat espanyol (34,2 i 30,4%, respectivament) (Secretaria de Estado de Energía 2008). Per tant, tenint en compte que aproximadament el 85% de l'electricitat s'obté d'energia no renovable, es podria assumir que l'impacte ambiental associat a l'electricitat pel cas concret de l'Estat espanyol seria similar a l'obtingut en aquest treball com a mitjana europea.

#### 4.4. ANÀLISI DE LA BIODEGRADABILITAT

Segons els resultats obtinguts per als diversos AOP/AEOPs utilitzats en aquesta tesi per al tractament d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat, els processos que combinen majors eficiències depuratives i menors impactes ambientals són els que incorporen l'ús de la radiació solar. La resta de la tesi es centrarà en aquest tipus de processos.

La mineralització pràcticament total (combustió) de la matèria orgànica, és assolida exclusivament a través dels processos d'electroxidació avançada amb radiació solar (SFEF) després de 5 hores d'electròlisi, i aplicant 100 i 150 mA cm<sup>-2</sup>. Contràriament, el procés de SFF sota les condicions estudiades, tot i presentar un menor impacte ambiental, no assoleix la combustió de la matèria orgànica. Per tant, la mineralització s'hauria de completar, per exemple, mitjançant l'addició d'una major quantitat de reactius químics o amb temps de tractament majors, que podrien suposar un augment de l'impacte ambiental i econòmic associat. *A priori*, l'alternativa econòmicament i ambientalment més sostenible seria completar la depuració de l'aigua residual a través d'un tractament biològic posterior.

En conseqüència, es planteja la següent qüestió: quin dels tractaments d'eliminació de la pràctica totalitat de la matèria orgànica d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat té associat un menor impacte ambiental, el del procés de SFEF, o bé l'acoblament del procés de SFF amb un tractament biològic posterior?

En base a resoldre l'anterior qüestió, s'ha dut a terme l'acoblament d'un procés biològic de fangs activats al tractament químic de SFF que ha presentat un menor impacte ambiental per a les dues unitats funcionals escollides (apartat 4.3):

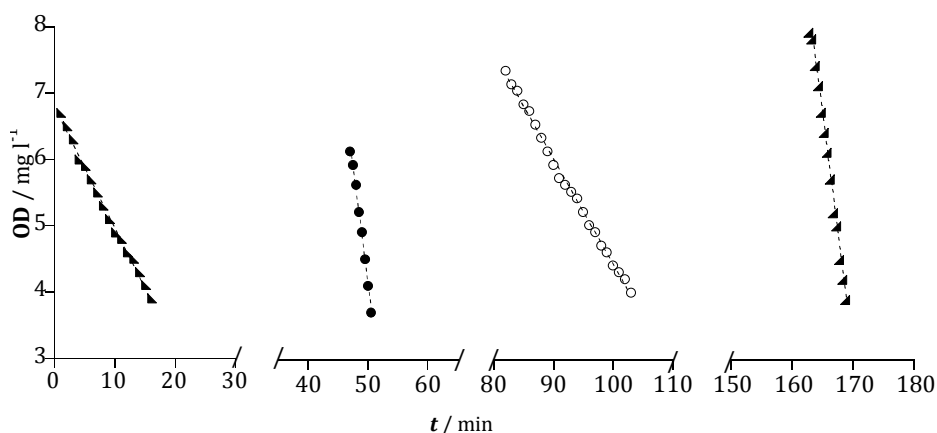
- 70% de mineralització: SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM.
- 90% de mineralització: SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM.

L'anàlisi de l'evolució temporal de la biodegradabilitat de l'aigua residual durant el tractament químic és un pas previ necessari a l'acoblament químic-biològic. Permet avaluar fins a quin moment és necessari el tractament químic, ja que quan l'aigua residual presenti una biodegradabilitat elevada, aquest s'aturaria i es finalitzaria la depuració amb un tractament biològic.

L'anàlisi de la biodegradabilitat s'ha dut a terme a partir de la tècnica que porta implícita més avantatges, segons s'ha descrit a l'apartat 1.6: la *respirometria*. Llurs resultats són comparats posteriorment amb la relació *DBO<sub>5</sub>/DQO*, la qual ha estat extensament utilitzada per a la determinació de la biodegradabilitat (Farré 2007; García-Montaña 2007; Bacardit 2007).

#### 4.4.1. RESPIROMETRIA

La metodologia proposada per a la respirometria ha estat a bastament descrita a l'apartat 3.6, utilitzant un respiròmetre tipus *LSS (Liquid-Static-Static)*. Posteriorment a la determinació de la respiració endògena, les respirometries consten de tres polsos successius de matèria orgànica (àcid acètic – aigua residual – àcid acètic) per a la identificació de l'efecte tòxic/inhibidor o del grau de biodegradabilitat d'un determinat pols d'aigua residual. Per exemplificar el procediment seguit, es representa la Figura 4.42 en la que s'avalua la biodegradabilitat d'un pols d' $\alpha$ -MPG amb una  $DQO_{\text{addicionada}}=5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ . Cal recordar que la mesura de l'oxigen dissolt es comença a anotar 60 segons després d'haver addicionat el pols i tancar hermèticament el reactor (estimat com a temps de resposta de la biomassa).



**Figura 4.42.** Evolució de l'oxigen dissolt al llarg del temps en un respiròmetre de 300 ml de capacitat i una concentració de fangs de  $3000 \text{ mg l}^{-1} \text{ SSV}$ , a  $\text{pH} = 7,5$  i a  $25^\circ\text{C}$ , a l'addicionar polsos successius dels següents compostos: (–▲–) respiració endògena; (–●–) pols d'àcid acètic,  $DQO_{\text{addicionada}} = 5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ ; (–○–) pols d' $\alpha$ -MPG,  $DQO_{\text{addicionada}} = 5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ ; (–▲–) pols d'àcid acètic,  $DQO_{\text{addicionada}} = 5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ .

La representació de l'oxigen dissolt al llarg del temps en el respiròmetre, prèviament saturat d'oxigen, mostra una resposta lineal. El pendent de la recta correspon a l'OUR. La respiració endògena de la biomassa ve representada per la primera recta i llur pendent és l' $\text{OUR}_{\text{endògena}}$ . La velocitat de consum endogen es manté davant la presència d'un substrat extern (Guisasola 2003); per tant, cal restar-la a les OUR obtingudes a l'addicionar els diversos polsos de matèria orgànica.

La segona i quarta representació lineal corresponen al pols d'àcid acètic addicionat ( $DQO_{\text{addicionada}}=5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ ); i la tercera, al d'aigua residual, en aquest cas,  $\alpha$ -MPG ( $DQO_{\text{addicionada}}=5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ ). Les equacions obtingudes per a les diverses rectes presentades

a la Figura 4.42, a partir de les quals es calcula l'OUR<sub>exògena</sub> associada al substrat extern, es presenten a continuació:

$$\begin{aligned} (-\blacktriangle-) \text{ OD} &= 6,81 - 0,18 \text{ t} & R^2 &= 0,9983 & \text{OUR}_{\text{endògena}} &= 0,18 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ (-\bullet-) \text{ OD} &= 39,13 - 0,70 \text{ t} & R^2 &= 0,9966 & \text{OUR}_{\text{àcid acètic}} &= 0,70 - 0,18 = 0,52 \sim 0,5 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ (-\circ-) \text{ OD} &= 24,77 - 0,16 \text{ t} & R^2 &= 0,9984 & \text{OUR}_{\alpha\text{-MPG}} &= 0,16 - 0,18 \sim 0 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ (-\blacktriangleleft-) \text{ OD} &= 185,26 - 0,70 \text{ t} & R^2 &= 0,9981 & \text{OUR}_{\text{àcid acètic}} &= 0,70 - 0,18 = 0,52 \sim 0,5 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

L'OUR associada al consum d'àcid acètic presenta valors relativament elevats, corresponents a  $0,5 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , resultat que indica que aquesta substància és ràpidament biodegradable per part de la biomassa heteròtrofa. Altrament, el pols d' $\alpha$ -MPG presenta una velocitat de consum d'oxigen pràcticament igual a quan no ha tingut lloc l'addició de substrat extern (respiració endògena), és a dir, presenta una OUR pràcticament igual a  $0 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , fet que corrobora que el contaminant model objecte d'estudi d'aquesta tesi no és biodegradable.

L' $\alpha$ -MPG es pot considerar com una substància no tòxica/inhibidora ja que la velocitat de consum de l'àcid acètic en el quart pols, posterior a l'addició d'aquest contaminant al medi, és pràcticament igual a la del segon pols.

#### 4.4.1.1. ESTUDI DE LA REPRODUCTIBILITAT DEL SISTEMA

Primerament, es mostra la reproductibilitat del sistema. La resposta d'una biomassa no aclimatada és funció del tipus i concentració de matèria orgànica que compona el pols d'aigua residual. El valor d'OUR<sub>exògena</sub> per al mateix tipus de pols pot variar entre diversos experiments, principalment degut a l'heterogeneïtat de microorganismes que componen el fang activat. Tanmateix, per un mateix experiment, els valors d'OUR<sub>exògena</sub> per a polsos d'una mateixa substància i una mateixa concentració és semblant.

A tall d'exemple, es mostren els valors d'OUR<sub>exògena</sub> obtinguts per a tres polsos d'àcid acètic ( $\text{DQO}_{\text{addicionada}} = 5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ ) i dos polsos d'àcid propiònic ( $\text{DQO}_{\text{addicionada}} = 5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ ):

- OUR<sub>àcid acètic</sub>:  $(0,51 \pm 0,03) \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . CV: 5,7%
- OUR<sub>àcid propiònic</sub>:  $(0,074 \pm 0,007) \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . CV: 6,8%

En la respirometria, s'obtenen coeficients de variació inferiors al 7%. En canvi, per a la majoria de processos químics, aquest valor es situa per sota el 2%. No obstant, tenint en compte que el tractament biològic presenta un major nombre de variables incontrolables, s'acceptaria el procediment proposat per a la respirometria, utilitzant un reactor tipus LSS, com a reproductible.

El valor d' $OUR_{\text{exògena}}$  és superior per a l'àcid acètic que per al propiònic, fet que indica la major biodegradabilitat del primer àcid respecte al segon.

#### **4.4.1.2. ESTUDI PRELIMINAR DEL COMPORTAMENT RÀPIDAMENT BIODEGRADABLE, INERT O TÒXIC/INHIBIDOR DE VARIS TIPUS DE SUBSTÀNCIES**

Preliminarment, es va dur a terme un estudi respiromètric amb diversos tipus de substàncies, algunes d'elles intermedis de reacció obtinguts a partir de la degradació de l' $\alpha$ -MPG, per determinar-ne el seu grau de biodegradabilitat, llur comportament inert o el seu efecte tòxic/inhibidor. La majoria d'elles han estat avaluades prèviament mitjançant un respiròmetre tipus *LFS* (*Liquid-Flowing-Static*) (Suárez-Ojeda et al. 2007), el qual presenta una major complexitat operacional que l'utilitzat en aquesta tesi.

Els compostos escollits són els següents: àcid acètic, àcid propiònic, fenol, D(+)-glucosa, catecol, *p*-benzoquinona i  $\alpha$ -MPG. La  $DQO_{\text{addicionada}}$  varia entre 5-20  $\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$  (Taula 4.17).

De les diverses substàncies avaluades, l'àcid propiònic és el que presenta un grau de biodegradabilitat superior, després de l'àcid acètic. És classificat com una substància ràpidament biodegradable: les  $OUR_{\text{exògenes}}$  associades a un pols de 20 i 5  $\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$  presenten valors de 0,3 i 0,1  $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , que representen aproximadament un 36 i 16% de la biodegradabilitat respecte a l'àcid acètic (equació 3.10), respectivament.

La D(+)-glucosa, en canvi, seria classificada com una substància lentament biodegradable ja que presenta una  $OUR_{\text{exògena}} = 0,03 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{min}^{-1}$  per una  $DQO_{\text{addicionada}} = 5 \text{ mg l}^{-1} \text{O}_2$ , corresponent a un percentatge de biodegradabilitat respecte a l'àcid acètic del 5%.

El comportament diferenciat de la biomassa vers aquests substrats orgànics també ha estat observat per Guisasola (2003). La major velocitat de consum d'un compost orgànic pot ésser associada a la major habituació de la biomassa a aquest. Per exemple, l'àcid acètic és un dels productes finals en la mineralització d'un significatiu nombre de compostos orgànics presents a l'aigua residual urbana o domèstica tractada a les EDARs. Probablement, la biomassa utilitzada en el respiròmetre d'aquet treball, provinent de l'EDAR de Manresa, ja hi està aclimatada i, per aquest motiu, s'obté una  $OUR_{\text{exògena}}$  superior per a l'àcid acètic.

Altres substàncies avaluades, com el fenol i l' $\alpha$ -MPG, es comporten com a contaminants inerts per a les quantitats estudiades. En canvi, el catecol i la *p*-benzoquinona mostren un comportament diferenciat en funció de la concentració addicionada al respiròmetre: per una  $DQO_{\text{addicionada}} = 5 \text{ mg l}^{-1} \text{O}_2$ , el catecol presenta un comportament inert, mentre que la *p*-

benzoquinona és lleugerament biodegradable (10% de biodegradabilitat respecte a l'àcid acètic); contràriament, per a concentracions superiors ( $DQO_{\text{addicionada}} = 10$  i/o  $20 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ ) tenen un efecte tòxic/inhibidor per a la biomassa. Suárez-Ojeda (2007) també va observar aquesta variació de la toxicitat/inhibició en funció de la quantitat de catecol i de *p*-benzoquinona adicionada al respiròmetre; tanmateix, les seves condicions operacionals i metodologia permetien diferenciar l'efecte tòxic de l'inhibidor per als diversos substrats externs.

**Taula 4.17.** Estudi preliminar de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor de diferents substàncies mitjançant la respirometria.

		<b>Pols 1</b>	<b>Pols 2</b>	<b>Pols 3</b>
<b>Biodegradable</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Àcid propiònic	Àcid acètic + àcid propiònic
	$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	20	20	20 + 20
	$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,7	0,3	0,8
	Pols de substrat	Àcid acètic	Àcid propiònic	Àcid acètic + àcid propiònic
$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	5	5 + 5	
$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,1	0,7	
<b>Biodegradable</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	D(+)-glucosa	Àcid acètic + D(+)-Glucosa
	$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	5	5 + 5
	$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,0	0,7
	Pols de substrat	Àcid acètic	<i>p</i> -benzoquinona	Àcid acètic
$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	5	5	
$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,1	0,5	
<b>Comportament inert</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Fenol	Àcid acètic + fenol
	$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	5	5 + 5
	$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,7	0,0	0,7
	Pols de substrat	Àcid acètic	$\alpha$ -MPG	Àcid acètic
$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	5	5	
$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,0	0,5	
<b>Comportament inert</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	$\alpha$ -MPG	Àcid acètic
	$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	20	10	20
	$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,6	0,0	0,6
	Pols de substrat	Àcid acètic	Catecol	Àcid acètic
$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	5	5	
$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,0	0,5	
<b>Comportament tòxic/inhibidor</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Catecol	Àcid acètic
	$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	10	5
	$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,1	0,3
	Pols de substrat	Àcid acètic	<i>p</i> -benzoquinona	Àcid acètic
	$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	10	5
	$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,1	0,4
<b>Comportament tòxic/inhibidor</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	<i>p</i> -benzoquinona	Àcid acètic
	$DQO_{\text{addicionada}} / \text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$	5	20	5
	$OUR / \text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,4	0,1	0,2



#### 4.4.1.3. ESTUDI DE LA BIODEGRADABILITAT/TOXICITAT/INHIBICIÓ DE L'AIGUA TRACTADA AMB EL PROCÉS DE FENTON ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )

El procés de Fenton amb una menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen és el primer tractament per al que es va dur a terme l'evolució temporal de la biodegradabilitat dels 250 ml de l'aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG (Taula 4.18). La raó principal és la següent: el percentatge de mineralització assolit mitjançant aquest procés és baix, del 20% aproximadament; tanmateix, després de 30 minuts de tractament, l' $\alpha$ -MPG és degradada completament. Per tant, cal comprovar si els intermedis de reacció generats i la concentració d'aquests al medi confereixen una major biodegradabilitat a l'aigua residual, o si pel contrari, n'augmenta la toxicitat o l'efecte inhibidor.

**Taula 4.18.** Evolució temporal de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, en presència de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$ , tractada mitjançant el procés de Fenton ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ ), a  $pH \sim 2,9$  i  $25^\circ C$ .

		1er pols	2on pols	3er pols
<b>Comportament tòxic/inhibidor</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (30 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,2	0,0	0,1
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (60 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,2	0,0	0,1
<b>Comportament inert</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (0 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,0	0,5
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (90 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,2	0,0	0,2
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (120 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,2	0,0	0,2	
Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (180 minuts)	Àcid acètic	
DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5	
OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,2	0,0	0,2	

Durant la primera hora de tractament mitjançant el procés de Fenton, hi ha un lleuger augment de la toxicitat/inhibició de l'aigua residual, arribant a un percentatge proper al 34% de toxicitat/inhibició (seguint l'equació 3.9) als 60 minuts. Aquesta pot ésser associada als primers intermedis aromàtics generats i la concentració d'aquests al medi, com per exemple, el catecol o la hidroquinona, obtinguts com a conseqüència de la pèrdua del grup funcional 2-aminopropiònic de l' $\alpha$ -MPG, postulada en les primeres etapes de la via degradativa (Figura 4.8).

Posteriorment a la primera hora de tractament, l'aigua residual mostra un comportament inert. Aquest resultat sembla indicar que els anteriors intermedis aromàtics que conferien toxicitat/inhibició al medi han estat total o parcialment degradats a substàncies lentament biodegradables i sense un caràcter tòxic/inhibidor.

L'aigua residual tractada amb el procés de Fenton no pot ésser acoblada a un tractament biològic posterior ja que, tot i l'eliminació de l' $\alpha$ -MPG durant els primers 30 minuts de reacció, els productes intermedis en els que es transforma presenten una baixa biodegradabilitat i/o toxicitat/inhibició.

#### 4.4.1.4. ESTUDI DE LA BIODEGRADABILITAT/TOXICITAT/INHIBICIÓ DE L'AIGUA TRACTADA AMB EL PROCÉS DE SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )

L'evolució temporal de la biodegradabilitat i el comportament tòxic/inhibidor dels 250 ml de l'aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, tractada mitjançant el procés de SFF, i utilitzant la menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen ( $36,3 \text{ mM}$ ), es presenta a la Taula 4.19.

**Taula 4.19.** Evolució temporal de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb de  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, en presència de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$ , tractada mitjançant el procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ ), a  $pH \sim 2,9$  i  $25^\circ C$ .

		1er pols	2on pols	3er pols
<b>Comportament tòxic/inhibidor</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (30 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,2	0,0	0,0
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (60 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,4	0,0	0,3
<b>Comportament inert</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (0 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,5	0,0	0,5
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (90 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,4	0,0	0,4
<b>Ràpidament biodegradable</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	<b>Pols (150 minuts)</b>	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,1	0,1	0,1
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (180 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / $\text{mg l}^{-1} O_2$	5	5	5
	OUR / $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,6	0,1	0,6

Les dades obtingudes mostren un comportament semblant al del procés de Fenton durant la primera hora de tractament, tot i que el grau de toxicitat/inhibició aportat per l'aigua residual durant aquest temps de reacció és menor en aquest cas: augment d'aproximadament un 22% de la toxicitat/inhibició de l'aigua residual als 60 minuts, novament deguda als intermedis generats en les primeres etapes de la via degradativa.

L'avaluació de la biodegradabilitat de l'aigua residual als 90 i 120 minuts, indica el seu caràcter inert i la manca de toxicitat/inhibició; conseqüentment, en aquesta etapa, els compostos intermedis que conferien caràcter tòxic/inhibidor al medi s'han degradat total o parcialment a altres substàncies innòcues. Entre els 120 i 150 minuts, la biodegradabilitat del medi augmenta, situant-se a un valor del 93% als 150 minuts (seguint l'equació 3.10), i donant lloc a que, a partir d'aquest moment, l'aigua residual obtinguda sigui ràpidament biodegradable. Aquesta etapa és associada a la generació d'àcids carboxílics alifàtics de cadena curta, que són fàcilment assimilables pels microorganismes heteròtrofs.

Per tant, l'acoblament al procés biològic es pot efectuar després de 2,5 hores de tractament químic mitjançant el procés de SFF quan s'utilitza una concentració inicial de 36,3 mM de peròxid d'hidrogen. La mineralització assolida amb aquest tractament és del 65%.

#### **4.4.1.5. ESTUDI DE LA BIODEGRADABILITAT/TOXICITAT/INHIBICIÓ DE L'AIGUA TRACTADA AMB EL PROCÉS DE SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ )**

L'evolució temporal de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor són avaluats, en aquest cas, per al procés de SFF utilitzant una concentració inicial de 72,5 mM de peròxid d'hidrogen (Taula 4.20).

El comportament és paral·lel al presentat per l'aigua residual tractada amb el mateix procés utilitzant la meitat de peròxid d'hidrogen inicialment. La diferència rau en que, en aquest cas, l'aigua residual és ràpidament biodegradable en un menor temps de reacció: després de 2 hores, i assolint un percentatge de mineralització d'aproximadament el 80%.

És destacable l'OUR associada al pols d'aigua residual als 150 minuts de tractament, el qual presenta un valor superior al del propi àcid acètic, pres com a referència de substància ràpidament biodegradable. Aquest resultat indicaria que l'aigua residual en aquestes condicions presenta una biodegradabilitat comparable a la d'aquest àcid.

Conseqüentment, l'acoblament al procés biològic es pot dur a terme després de 2 hores de tractament químic mitjançant el procés de SFF quan s'addiciona inicialment una concentració de 72,5 mM de peròxid d'hidrogen. La mineralització assolida fins aquest moment és del 87%.

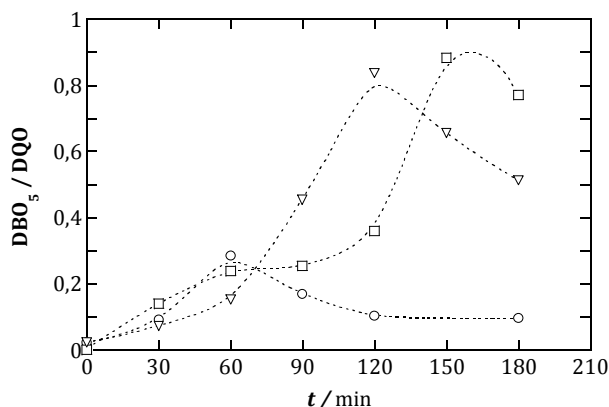
**Taula 4.20.** Evolució temporal de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, i en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, tractada mitjançant el procés de SFF ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM), a pH ~ 2,9 i 25°C.

		<b>1er pols</b>	<b>2on pols</b>	<b>3er pols</b>
<b>Comportament tòxic/inhibidor</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (30 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	5	5	5
	OUR / mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,6	0,2	0,4
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (60 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	5	5	5
	OUR / mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,5	0,1	0,2
<b>Comportament inert</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (0 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	5	5	5
	OUR / mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,5	0,0	0,5
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (90 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	5	5	5
	OUR / mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,3	0,0	0,3
<b>Ràpidament biodegradable</b>	Pols de substrat	Àcid acètic	<b>Pols (120 minuts)</b>	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	5	5	5
	OUR / mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,2	0,2	0,2
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (150 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	5	5	5
	OUR / mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,6	0,7	0,6
	Pols de substrat	Àcid acètic	Pols (180 minuts)	Àcid acètic
	DQO <sub>addicionada</sub> / mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	5	5	5
	OUR / mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,6	0,6	0,6

#### 4.4.2. DBO<sub>5</sub> / DQO

Els resultats obtinguts a partir de la respirometria són comparats amb els de l'evolució temporal de la relació DBO<sub>5</sub>/DQO per als mateixos processos i condicions que en la tècnica anterior. Els resultats obtinguts en aquest últim cas es presenten a la Figura 4.43.

Tenint en compte la classificació de la biodegradabilitat de l'aigua residual en base a la relació DBO<sub>5</sub>/DQO proposada per Bacardit (2007), i introduïda a l'apartat 1.6, una aigua presenta un contingut orgànic ràpidament biodegradable quan la seva relació DBO<sub>5</sub>/DQO és superior a 0,59. Per a valors situats entre 0,1 i 0,59, la biodegradació seria incompleta.



**Figura 4.43.** Evolució temporal de la relació  $DBO_5/DQO$  de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, en presència de  $10 \text{ mg l}^{-1}$   $Fe^{2+}$ , a  $pH \sim 2,9$  i  $25^\circ C$ , tractada mitjançant els següents AOPs: (○) Fenton,  $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ ; (□) SFF,  $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ ; (▽) SFF,  $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ .

Per als processos i condicions estudiats, l'aigua residual tractada amb el procés de Fenton presenta uns valors de  $DBO_5/DQO$  inferiors a 0,3 per a tots els temps de reacció. Per tant, la biodegradació d'aquest tipus d'aigua residual seria incompleta mitjançant un tractament biològic de fangs activats. El valor d'aquesta relació als 120 i 180 minuts és aproximadament igual a l'obtingut als 30 minuts de tractament. Tanmateix, la respirometria permet diferenciar el tipus d'aigua residual: ambdós casos són lentament biodegradables, però amb la diferència que, als 30 minuts, el medi presenta un comportament tòxic/inhibidor per a la biomassa, mentre que als 120–180 minuts és inert.

La biodegradabilitat és semblant per als tres processos estudiats durant la primera hora de tractament, presentant una  $DBO_5/DQO$  inferior a 0,3. Posteriorment, aquesta augmenta significativament quan s'utilitza el procés SFF amb una concentració inicial de 72,5 mM de peròxid d'hidrogen, situant-se al voltant de 0,5 als 90 minuts i sent superior a 0,8 a les dues hores de reacció. Tanmateix, entre la segona i tercera hora de tractament, la relació  $DBO_5/DQO$  decau fins a valors propers a 0,5 als 180 minuts; aquest últim resultat indicaria una reducció en la biodegradabilitat, fet que no es correspon amb els resultats obtinguts en la respirometria per aquest procés i condicions en la que s'obté que, a partir dels 120 minuts, l'aigua presenta una biodegradabilitat comparable a la de l'àcid acètic.

Per al procés de SFF amb una menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen, l'augment significatiu de la biodegradabilitat té lloc a partir dels 120 minuts, arribant a una relació  $DBO_5/DQO$  superior a 0,7 als 150 i 180 minuts.

Conseqüentment, els resultats obtinguts mitjançant la relació  $DBO_5/DQO$  són concordants amb els de la respirometria per determinar el moment a partir del qual l'aigua residual és ràpidament biodegradable. No obstant, ambdues tècniques presenten alguns resultats discordants puntualment, probablement degut a la diferència entre les condicions experimentals utilitzades en ambdós casos.

#### **4.4.3. CONCLUSIONS GENERALS**

L'efluent provinent del tractament químic de 250 ml d'aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG mitjançant el procés de SFF presenta un caràcter ràpidament biodegradable als 120 i 150 minuts de reacció, quan s'utilitza una concentració inicial de peròxid d'hidrogen de 72,5 i 36,3 mM, respectivament. A partir d'aquest moment, es podria aturar el tractament químic i completar la depuració mitjançant un tractament biològic de fangs activats.

La respirometria i la relació  $DBO_5/DQO$  (utilitzant la classificació de Bacardit (2007)) permeten avaluar correctament el moment a partir del qual una aigua residual és ràpidament biodegradable. Addicionalment, la respirometria permet determinar el seu caràcter inert o tòxic/inhibidor, i quantificar-lo respecte a una substància de referència que sigui ràpidament biodegradable, com per exemple, l'àcid acètic.

## 4.5. ACOBLAMENT QUÍMIC–BIOLÒGIC

El tractament biològic de fangs activats s'ha dut a terme en un reactor seqüencial discontinu (*SBR*), seguint les condicions experimentals detallades a l'apartat 3.7.

Es treballa paral·lelament amb dos *SBRs* per tractar els dos tipus d'afluents provinents del tractament químic: el provinent del procés de *SFF* amb la menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen, 36,3 mM, i el que prové del mateix procés amb una concentració inicial de 72,5 mM de peròxid d'hidrogen.

Inicialment, el temps de retenció hidràulic (*TRH*) ha estat de 2 dies. Conseqüentment, tenint en compte que el volum total del reactor és de 500 ml, el cabal d'entrada/sortida ha estat de 250 ml dia<sup>-1</sup>. La seqüència de funcionament de l'*SBR* per a cada cicle és detallada a la Figura 3.8. Ambdós reactors han estat treballant en les condicions operacionals anteriors durant 10 cicles consecutius. Posteriorment, i amb la biomassa ja aclimatada, el *TRH* s'ha reduït a 1 dia. Sota aquestes últimes condicions s'han realitzat 5 cicles consecutius.

S'ha dut a terme la mesura del *TOC*, de l'amoni, i del nitrat, tant a l'afluent com a l'efluent per ambdós *SBRs*, al llarg dels cicles de funcionament.

La mitjana dels resultats, la seva desviació estàndard i l'interval de confiança (del 95%) són obtingudes a partir dels tres últims cicles per al *TOC*<sub>efluent</sub> i per al percentatge de matèria orgànica eliminada en el tractament biològic, ja que és el moment en el que es considera que la biomassa es troba més aclimatada al tipus d'afluent. La mitjana del *TOC*<sub>afluent</sub> és obtinguda tenint en compte els 10 i 5 cicles realitzats.

### 4.5.1. EFICIÈNCIA DE MINERALITZACIÓ

#### 4.5.1.1. *SSF* ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )–*SBR*

La Taula 4.21 mostra els valors de *TOC* a l'afluent i a l'efluent de l'*SBR*, juntament amb el percentatge d'eliminació de matèria orgànica associat al tractament biològic de fangs activats, per a cada cicle i per un *TRH* de 2 dies.

Per a aquest *TRH*, la càrrega massica correspon aproximadament a 0,19 mg *TOC* mg<sup>-1</sup> *SSV* dia<sup>-1</sup>. S'obté un percentatge de mineralització elevat, del (74 ± 2)%, en els tres últims cicles. Tanmateix la quantitat de matèria orgànica a l'efluent continua essent significativa (propera a un *TOC* de 30 mg l<sup>-1</sup>). Aquest fet indica, probablement, la presència d'algunes substàncies de baixa biodegradabilitat a l'afluent provinent del procés de *SFF* en el que

s'utilitza la menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen, ja que el TOC residual corresponent a la lisi cel·lular presenta valors menors, situats al voltant de 5–7 mg l<sup>-1</sup>, com es mostrarà posteriorment (Taula 4.25).

L'evolució del percentatge de mineralització al llarg dels deu cicles no segueix un comportament definit: per a la majoria de casos, es situa al voltant del 74%, amb excepció del quart i sisè cicle en que s'obtenen els valors més extrems. La variabilitat dels resultats pot ésser funció de la variabilitat en els compostos que formen l'afluent, ja que el procés de SFF depèn a bastament de les condicions climatològiques.

Fins als primers deu cicles, no s'observa l'aclimatació de la biomassa a l'afluent, que comportaria un lleuger augment en el percentatge d'eliminació de la matèria orgànica.

**Taula 4.21.** Tractament dels 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ ) mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat, 600 mg l<sup>-1</sup> SSV i TRH = 2dies. Eliminació del TOC durant els primers 10 cicles de tractament.

TRH / dies	Cicle	TOC afluent / mg l <sup>-1</sup>	TOC efluent / mg l <sup>-1</sup>	TOC eliminat en l'SBR / %
2	1	110,1	27,7	74,8
2	2	111,5	31,1	72,1
2	3	112,7	29,4	73,9
2	4	109,4	35,4	67,6
2	5	112,1	27,7	75,3
2	6	108,3	22,4	79,3
2	7	105,1	25,6	75,6
2	8	110,3	29,0	73,7
2	9	113,7	30,8	72,9
2	10	118,6	27,9	76,5
	Mitjana	111,2 (n=10)	29,3 (n=3)	74,3 (n=3)
	Desviació estàndard	3,6	1,5	1,9
	IC ( $\alpha = 0,05$ )	2,2	1,7	2,1
		<b>(111 ± 2)</b>	<b>(29 ± 2)</b>	<b>(74 ± 2)</b>

Els resultats obtinguts per als cinc últims cicles, duts a terme després dels anteriors amb la mateixa biomassa, amb un TRH = 1 dia i, per tant, una càrrega massica = 0,37 mg TOC mg<sup>-1</sup> SSV dia<sup>-1</sup>, es mostren a la Taula 4.22.



**Taula 4.22.** Tractament dels 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ ) mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat,  $600 \text{ mg l}^{-1}$  SSV i un TRH = 1 dia. Eliminació del TOC durant 5 cicles de tractament consecutius als 10 cicles anteriors.

TRH / dies	Cicle	TOC afluent / $\text{mg l}^{-1}$	TOC efluent / $\text{mg l}^{-1}$	TOC eliminat en l'SBR / %
1	11	115,6	33,2	71,3
1	12	108,2	22,9	78,9
1	13	109,6	25,6	76,6
1	14	110,5	22,0	80,1
1	15	116,6	26,0	77,7
Mitjana		112,1 (n=5)	24,5 (n=3)	78,1 (n=3)
Desviació estàndard		3,8	2,2	1,8
IC ( $\alpha = 0,05$ )		3,3	2,5	2,0
		<b>(112 ± 2)</b>	<b>(25 ± 3)</b>	<b>(78 ± 2)</b>

A partir del desè cicle, s'observa un lleuger augment del percentatge de mineralització, passant del  $(74 \pm 2)\%$  a un  $(78 \pm 2)\%$  en els tres últims cicles, associat a la lleugera i lenta aclimatació dels microorganismes. El TOC residual és, per tant, lleugerament menor ( $25 \pm 3 \text{ mg l}^{-1}$ ).

En conseqüència, mitjançant l'acoblament químic (SFF  $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )–biològic (fangs activats) s'obté, aproximadament, una mineralització del 93% dels 250 ml d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG.

#### 4.5.1.2. SSF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ )–SBR

La Taula 4.23 mostra els resultats obtinguts per al tractament biològic de l'afluent provinent del procés de SFF amb una concentració inicial de  $72,5 \text{ mM}$  de peròxid d'hidrogen, durant els primers deu cicles successius (TRH = 2 dies; càrrega massica =  $0,07 \text{ mg TOC mg}^{-1} \text{ SSV dia}^{-1}$ ); mentre que la Taula 4.24, els corresponents als cinc últims cicles consecutius als anteriors (TRH = 1 dia; càrrega massica =  $0,14 \text{ mg TOC mg}^{-1} \text{ SSV dia}^{-1}$ ).

La quantitat de matèria orgànica eliminada en l'SBR, en valor absolut, és menor en aquest cas que en l'anterior ja que la càrrega massica de l'afluent és significativament menor en aquestes condicions. Tanmateix, en termes relatius, s'obté un major percentatge de mineralització en l'SBR, assolint un  $(83 \pm 5)\%$  per als deu primers cicles. El TOC residual és de  $(8 \pm 1 \text{ mg l}^{-1})$  i és proper al TOC residual corresponent a la lisi cel·lular, com es mostrarà posteriorment (Taula 4.25).

L'aclimatació de la biomassa a l'afluent és significativa, principalment durant els quatre primers cicles en els que es passa d'un 59 a un 80% de TOC eliminat.

**Taula 4.23.** Tractament dels 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ ) mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat,  $600 \text{ mg l}^{-1}$  SSV i TRH = 2 dies. Eliminació del TOC durant els primers 10 cicles de tractament.

TRH / dies	Cicle	TOC afluent / $\text{mg l}^{-1}$	TOC efluent / $\text{mg l}^{-1}$	TOC eliminat en l'SBR / %
2	1	37,0	15,3	58,6
2	2	39,5	12,9	67,3
2	3	40,0	11,3	71,7
2	4	36,2	7,3	80,1
2	5	39,6	5,4	86,4
2	6	50,5	5,9	88,4
2	7	39,9	7,0	82,4
2	8	41,0	9,0	78,0
2	9	52,4	6,6	87,3
2	10	45,4	7,1	84,5
	Mitjana	42,1 (n=10)	7,6 (n=3)	83,3 (n=3)
	Desviació estàndard	5,5	1,3	4,8
	IC ( $\alpha = 0,05$ )	3,4	1,4	5,4
		<b>(42 ± 3)</b>	<b>(8 ± 1)</b>	<b>(83 ± 5)</b>

**Taula 4.24.** Tractament de 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ ) mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat,  $600 \text{ mg l}^{-1}$  SSV i TRH = 1 dia. Eliminació del TOC durant 5 cicles de tractament consecutius als 10 cicles anteriors.

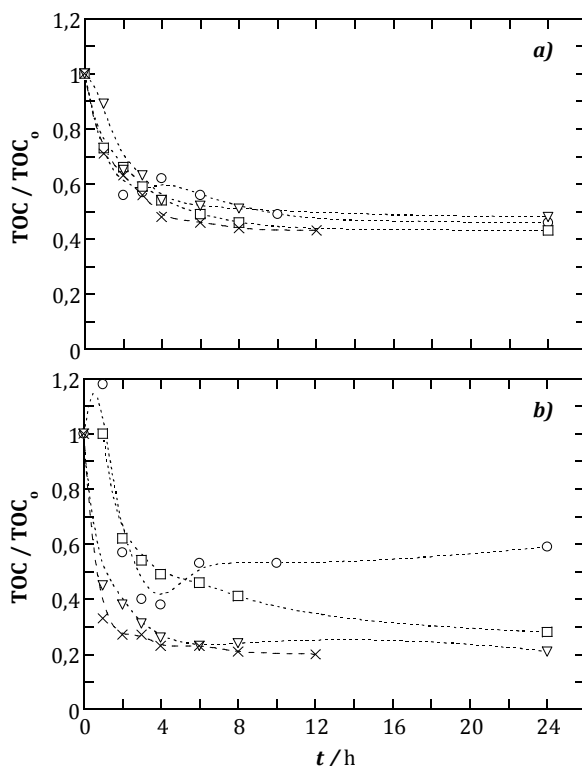
TRH / dies	Cicle	TOC afluent / $\text{mg l}^{-1}$	TOC efluent / $\text{mg l}^{-1}$	TOC eliminat en l'SBR / %
1	11	41,2	14,8	64,2
1	12	45,6	15,3	66,5
1	13	40,5	7,9	80,6
1	14	36,7	5,1	86,2
1	15	49,1	7,3	85,0
	Mitjana	42,6 (n=5)	6,8 (n=3)	83,9 (n=3)
	Desviació estàndard	4,8	1,5	2,9
	IC ( $\alpha = 0,05$ )	4,2	1,7	3,3
		<b>(43 ± 4)</b>	<b>(7 ± 2)</b>	<b>(84 ± 3)</b>

La reducció del TRH a 1 dia comporta un reducció en l'eliminació de la matèria orgànica en els dos primers cicles amb els que es treballa en aquestes condicions, que podria ésser associada principalment a aquesta variació. Tanmateix, per als tres últims cicles, els valors de TOC residual i eliminat són semblants als obtinguts per als cicles 8–10.

Per tant, a través d'aquest acoblament químic (SFF  $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ )–biològic (fangs activats) s'obté una mineralització pràcticament total i superior a la del cas anterior, del 98% aproximadament, dels 250 ml d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG.

#### 4.5.1.3. EVOLUCIÓ TEMPORAL DEL TOC NORMALITZAT EN ELS SBRs

L'evolució temporal del TOC normalitzat al llarg del tractament biològic ha estat mesurat per ambdós reactors i per als cicles 1, 5, 9 i 13. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 4.44.



**Figura 4.44.** Evolució temporal normalitzada del TOC en un SBR de 500 ml de capacitat i  $600 \text{ mg l}^{-1}$  SSV, per al tractament dels 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF amb una concentració inicial de  $H_2O_2$  de  $36,3 \text{ mM}$  (a) o  $72,5 \text{ mM}$  (b), i per als següents cicles: (○) cicle 1; (□) cicle 5; (▽) cicle 9; (x) cicle 13.

Per ambdós casos, i per a la totalitat dels cicles, s'observa una estabilització del TOC després de les 8 hores de tractament biològic amb fangs activats. Com a conseqüència d'aquest fet, es va optar per reduir el TRH a 1 dia, utilitzant un cabal de  $0,5 \text{ l dia}^{-1}$  (cicles de 12 hores). Es podria haver treballat amb un cabal de  $0,75 \text{ l dia}^{-1}$  (TRH = 2/3 dies), que implica cicles de 8 hores; tanmateix, la necessitat d'una persona que operés el sistema de laboratori cada 8 hores feia inviable aquesta opció.

A la Figura 4.44, per al reactor que utilitza l'afluent provinent del procés de SFF amb una major concentració inicial de peròxid d'hidrogen, es pot observar l'augment progressiu de l'eficiència de mineralització al llarg dels cicles successius. Aquesta tendència no és obtinguda per a l'altre SBR, sinó que l'eficiència depurativa és similar per a tots els cicles estudiats. La major eliminació del TOC s'obté al cicle 13, per ambdós SBRs, quan la biomassa està més aclimatada.

#### **4.5.1.4 AVALUACIÓ DEL TOC RESIDUAL CORRESPONENT A LA LISI CEL·LULAR**

El creixement de la biomassa en un reactor discontinu pot representar-se en quatre fases a partir del moment en que s'addiciona el substrat i els nutrients al reactor, corresponents a la fase de latència, la de creixement, l'estacionària, i finalment, la fase de mort. En aquesta última fase, el substrat ja ha estat consumit, per tant, no té lloc el creixement cel·lular, i la variació en la concentració de la biomassa és deguda a la lisi cel·lular.

Conseqüentment, la quantitat de TOC residual que s'obté als reactors després de 12 o 24 hores de funcionament, probablement, correspon als productes resultants de la lisi cel·lular. L'assignació de la quantitat de TOC residual que podria correspondre a la lisi cel·lular de  $600 \text{ mg l}^{-1}$  de SSV s'ha estimat a través d'experiments addicionals duts a terme en ambdós SBRs:

- a) Addició de 250 ml d'una aigua que conté un substrat ràpidament biodegradable a la biomassa aclimatada (utilitzada durant els 15 cicles anteriors) per a cada SBR.
- b) Addició de 250 ml d'una aigua que conté un substrat ràpidament biodegradable a la biomassa no aclimatada (provinent de l'EDAR de Manresa) per a cada SBR.

El substrat utilitzat és àcid acètic. Per a cada reactor, s'utilitza una dissolució de concentració de substrat concreta per simular la mateixa càrrega orgànica de l'afluent provinent del SFF: 250 ml d'una dissolució d'àcid acètic corresponent a un TOC de  $40 \text{ mg l}^{-1}$ ; i una altra, amb una concentració corresponent a un TOC de  $110 \text{ mg l}^{-1}$ .

El tractament biològic de fangs activats s'ha dut a terme durant 1 dia, per a cada reactor i per a cada tipus de biomassa. El TOC residual és mesurat a les 12 i 24 hores simulant un TRH de 1 i 2 dies. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 4.25.

**Taula 4.25.** *Valors de TOC residual a les 12 i 24 hores de tractament biològic de fangs activats mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat i 600 mg l<sup>-1</sup> SSV, per al tractament de 250 ml d'afluent constituït per àcid acètic, utilitzant biomassa aclimatada i no aclimatada.*

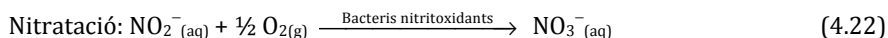
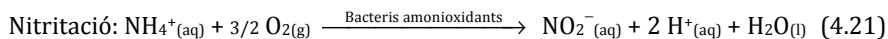
	TOC afluent / mg l <sup>-1</sup>	TOC efluent (12 h) / mg l <sup>-1</sup>	TOC efluent (24 h) / mg l <sup>-1</sup>
Biomassa aclimatada	39,4	7,3	5,0
	111,5	12,9	13,4
Biomassa no aclimatada	38,2	6,5	5,0
	111,3	7,9	7,2

Com mostra la Taula 4.25, quan la càrrega de l'afluent és relativament baixa, associada a un TOC<sub>teòric</sub> = 40 mg l<sup>-1</sup>, el TOC residual a les 24 hores de tractament és d'aproximadament 5 mg l<sup>-1</sup>. Aquest valor correspon principalment a la lisi cel·lular de 600 mg l<sup>-1</sup> de SSV i és similar per una biomassa aclimatada i una que no ho ha estat.

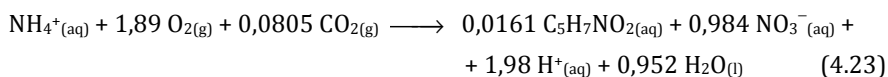
Per a càrregues orgàniques superiors, associades a un TOC<sub>teòric</sub> = 110 mg l<sup>-1</sup>, i per una biomassa no aclimatada, el TOC residual obtingut després de 24 hores de tractament és lleugerament superior al del cas anterior. L'error associat a l'aparell de TOC ( $\pm 1$  mg l<sup>-1</sup>) no permet diferenciar si aquesta variabilitat és associada a l'error intrínsec de la mesura o bé a una major lisi cel·lular deguda a la major producció de microorganismes com a conseqüència de la major concentració de substrat extern addicionat. Tanmateix és remarcable el fet que, per a la biomassa aclimatada, el TOC residual obtingut és del voltant del doble de la resta de casos. Probablement, aquest resultat és conseqüència de la permanència d'algunes substàncies lentament biodegradables al medi, provinents dels cicles anteriors, presents a l'afluent obtingut del procés de SFF amb una menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen.

#### 4.5.2. AMONI I NITRAT

L'aigua residual provinent del procés de SFF presenta una concentració d'amoni elevada (del voltant de 40 mg l<sup>-1</sup>) i una quantitat de nitrat menyspreable. Conseqüentment, davant un afluent d'aquestes característiques, i de l'heterogeneïtat de microorganismes que componen la biomassa provinent de l'EDAR de Manresa, on es treballa amb sistemes d'una etapa (*single-sludge*), és possible que, principalment en els primers cicles en que la biomassa no està aclimatada i, per tant, és més heterogènia, tinguin lloc els processos de nitrificació (oxidació d'amoni a nitrat), integrats per dues etapes consecutives:



Sent la reacció global de nitrificació la següent (Baeza i Gabriel 2006):



Un dels paràmetres més crítics per dur a terme la nitrificació és la relació DQO/N a l'afluent (Carrera 2001) ja que els heteròtrofs competiran per l'oxigen amb els autòtrofs, els primers per oxidar la matèria orgànica i els segons per oxidar l'amoni, i obtenir energia en ambdós casos. Carrera (2001) i altres (Harremoës i Sinkjær 1995) han observat que, en un procés d'eliminació biològica de nitrogen (EBN), com major és la relació DQO/N o DBO<sub>5</sub>/N, menor és la velocitat de nitrificació i el percentatge de bacteris nitrificants. Aquest resultat pot estendre's a un sistema de llots actius (McClintock et al. 1993), que és el sistema que es reproduïx en aquesta tesi.

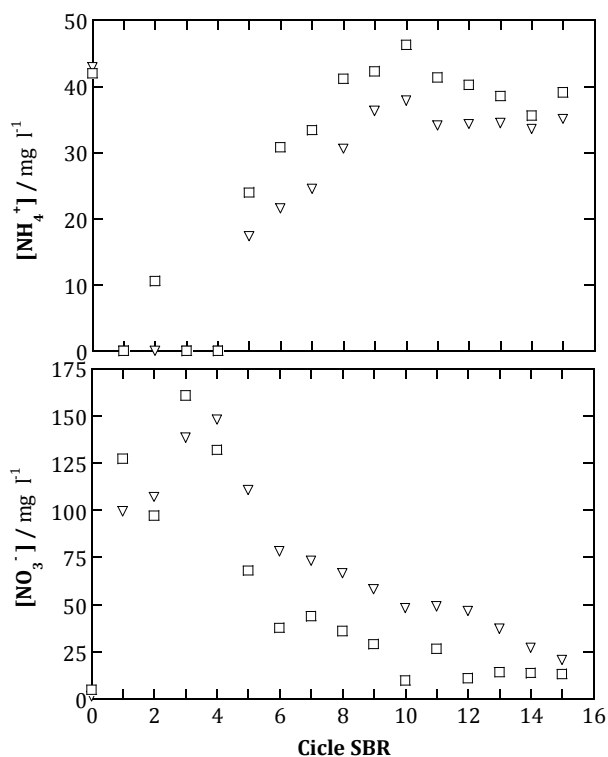
L'explicació al fet anterior és el lent metabolisme dels microorganismes nitrificants i l'accessibilitat a l'oxigen: segons Metcalf & Eddy (2003), els microorganismes nitrificants estan distribuïts a l'interior de flocs que contenen bacteris heteròtrofs i altres sòlids, situats més externament. Quan la càrrega de substrat orgànic és baixa, la quantitat d'oxigen que es difon a l'interior dels flocs és elevada (ja que hi ha un baix consum d'aquest per part dels heteròtrofs) i els autòtrofs poden dur a terme la nitrificació. Contràriament, quan la càrrega de substrat orgànic és elevada, la quantitat d'oxigen que arriba a l'interior dels flocs és baixa ja que la major part d'aquest és consumit prèviament pels microorganismes heteròtrofs. Conseqüentment, la nitrificació es veu reduïda.

La dependència de la velocitat de nitrificació en funció de la relació DQO/N és examinada a través de la velocitat d'eliminació d'amoni, seguint l'equació 4.1 (Carrera et al. 2004):

$$V_{\text{nitrificació}} = \frac{\text{Cabal} ([\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{afluent}} - [\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{effluent}})}{V_{\text{SBR}} [\text{SSV}]_{\text{SBR}}} \quad (\text{equació 4.1})$$

Per als casos estudiats en aquesta tesi, cal destacar que la relació DQO/N a l'afluent és significativament elevada: per al provinent del procés de SFF amb la menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen, aquesta relació és aproximadament de 7,5 mg DQO mg N<sup>-1</sup>; per a l'altre afluent, és del voltant de 2,5 mg DQO mg N<sup>-1</sup>.

Aquestes elevades relacions implicarien, *a priori*, que el procés de nitrificació tingués lloc a velocitats baixes. Tanmateix, per observar quin és el comportament de la biomassa respecte a la nitrificació en els SBRs amb els que es treballa en aquesta tesi, s'ha dut a terme el seguiment de l'evolució de la quantitat d'amoni i de nitrat a l'efluent al llarg dels cicles de funcionament. Les dades obtingudes es representen a la Figura 4.45. La quantitat de nitrit a l'efluent és pràcticament nul·la a tots els experiments.



**Figura 4.45.** Evolució de la concentració d'amoni i nitrat a l'efluent d'un SBR de 500 ml de capacitat i 600 mg l<sup>-1</sup> SSV, al llarg dels cicles de funcionament, per al tractament de 250 ml d'afluent provinent dels següents processos: (▽) SFF amb una concentració inicial de 36,3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (□) SFF amb una concentració inicial de 72,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Com es pot observar a la Figura 4.45, el procés de nitrificació és especialment significatiu durant els quatre primers cicles de funcionament, obtenint-se una velocitat de nitrificació de 0,025–0,028 mg N mg<sup>-1</sup> SSV dia<sup>-1</sup>, per ambdós afluents, consumint-se la pràctica totalitat de l'amoni. Carrera et al. (2004) obtenen, per un procés d'eliminació biològica de nitrogen, que la velocitat de nitrificació s'estabilitza al voltant de 0,032 mg N mg<sup>-1</sup> SSV dia<sup>-1</sup> quan la relació DQO/N de l'afluent és elevada, o bé per una biomassa no aclimatada. En el nostre cas, el procés de nitrificació durant els primers cicles de funcionament seria

degut principalment a l'heterogeneïtat de la biomassa no aclimatada, provinent de l'EDAR de Manresa.

A partir del quart cicle, el procés de nitrificació disminueix progressivament, arribant a valors poc significatius per als últims tres cicles (TRH = 1dia): per a l'afluent amb una relació DQO/N = 7,5 mg DQO mg N<sup>-1</sup>, la velocitat de nitrificació és de (0,011 ± 0,001) mg N mg<sup>-1</sup> SSV dia<sup>-1</sup>, mentre que per a l'afluent amb una relació DQO/N = 2,5 mg DQO mg N<sup>-1</sup>, és de (0,005 ± 0,003) mg N mg<sup>-1</sup> SSV dia<sup>-1</sup>. Ambdues velocitats són significativament menors a les que s'obtidrien, per exemple, mitjançant un sistema d'eliminació biològica de nitrogen, per a les mateixes relacions DQO/N (Carrera et al. 2004).

Un estudi recent (Suárez-Ojeda et al. 2010), realitzat amb biomassa enriquida amb bacteris aminoxidants, mostra que la nitrificació es veu altament inhibida per la presència de baixes concentracions d'hidroquinona (2,7 mg l<sup>-1</sup>), de catecol (2,7 mg l<sup>-1</sup>) i de *p*-benzoquinona (0,6 mg l<sup>-1</sup>) a l'afluent, augmentant el percentatge d'inhibició amb el temps d'exposició (estudi dut a terme fins a les 24 hores). Els resultats de la Figura 4.45 es podrien interpretar tenint en compte aquest treball: probablement, l'afluent de l'SBR conté petites quantitats d'algunes substàncies que, en els primers cicles, comencen a inhibir el procés de nitrificació; tanmateix, després de temps d'exposició més elevats, a partir del cinquè cicle en el nostre cas, es comença a observar la progressiva reducció de la conversió d'amoni a nitrat. Aquest resultat podria indicar que, per a temps d'exposició prolongats, comença a fer-se patent la toxicitat de l'afluent sobre els bacteris aminoxidants.

Conseqüentment, combinar en un mateix SBR l'eliminació biològica de matèria orgànica i d'amoni, seguint les condicions operacionals descrites anteriorment i per als afluents estudiats, no és efectiu.

Finalment, a la Taula 4.26 es presenta la composició d'espècies nitrogenades inorgàniques per a cada tipus d'efluent, tenint en compte els tres últims cicles de l'SBR (TRH = 1dia).

La quantitat d'amoni present a l'efluent d'ambdós tipus d'SBR és semblant (34–38 mg l<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) i lleugerament inferior a la seva concentració a l'afluent (40 mg l<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Com a conseqüència de que la quantitat de nitrat obtingut via nitrificació és significativament baixa, es podria suposar que la major part del nitrat a l'efluent prové de l'oxidació de compostos orgànics nitrogenats per part de la biomassa.

Cal destacar que el balanç de massa pel nitrogen no és complet. Es situa al voltant del 70–80%. Tanmateix, en un procés biològic, és lògic que no es completi aquest balanç de massa ja que el nitrogen també és incorporat per la biomassa per a la formació de noves



cèl·lules. No es contempla la possibilitat de que tingui lloc el procés de desnitrificació ja que serien necessàries condicions anòxiques i una relació DQO/N determinada.

La quantitat de nitrogen inorgànic total és del voltant de 30 mg l<sup>-1</sup> N per ambdós efluent. Cal tenir en compte que l'abocament d'aquests efluent depurats al medi aquàtic hauria d'efectuar-se en zones que no siguin classificades com a sensibles a l'eutrofització, ja que en aquests sistemes, segons la Directiva 91/271/EEC (UE 1991), la concentració límit de nitrogen que pot ésser abocada és de 10 o 15 mg l<sup>-1</sup> N (Taula 1.2).

**Taula 4.26.** Quantificació de l'amoni i del nitrat a l'efluent d'un SBR de 500 ml de capacitat i 600 mg l<sup>-1</sup> SSV, després del tractament de 250 ml d'un afluent provinent del procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$  i  $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ ), per als cicles 13, 14 i 15 (TRH = 1 dia).

		Composició d'espècies nitrogenades de l'efluent				
		Amoni / mg l <sup>-1</sup>	Nitrat / mg l <sup>-1</sup>	% N <sub>amoni</sub>	% N <sub>nitrat</sub>	% N <sub>total</sub>
<b>SFF (<math>[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}</math>) –SBR</b>	Mitjana (cicles 13-15)	34,3	28,4	62,9	15,1	78,0
	Desviació estàndard (cicle 13-15)	0,8	8,4	1,4	4,5	4,3
	IC ( $\alpha = 0,05$ )	0,9	9,5	1,6	5,1	4,9
		<b>(34 ± 1)</b>	<b>(28 ± 9)</b>	<b>(63 ± 2)</b>	<b>(15 ± 5)</b>	<b>(78 ± 5)</b>
<b>SFF (<math>[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}</math>) –SBR</b>	Mitjana (cicles 13-15)	37,7	13,7	69,1	7,4	76,4
	Desviació estàndard (cicle 13-15)	1,9	0,5	3,5	0,3	3,4
	IC ( $\alpha = 0,05$ )	2,1	0,5	3,9	0,3	3,8
		<b>(38 ± 2)</b>	<b>(14 ± 1)</b>	<b>(69 ± 4)</b>	<b>(7,4 ± 0,3)</b>	<b>(76 ± 4)</b>

#### 4.5.3. CONCLUSIONS GENERALS

La depuració d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG és assolida mitjançant el següent procediment: acoblament d'un tractament químic d'oxidació avançada amb radiació solar (SFF) amb un posterior tractament biològic de fangs activats, en un reactor seqüencial discontinu (SBR).

L'acoblament amb el procés de SFF utilitzant una concentració inicial de 72,5 mM i 36,3 mM de peròxid d'hidrogen permet obtenir mineralitzacions del 98% i del 93%, respectivament.

El tipus d'afluent i les condicions operacionals utilitzades en els SBRs donen lloc a que el procés de nitrificació sigui menyspreable després de 15 cicles de funcionament. La concentració de nitrogen als efluent és del voltant de 30 mg l<sup>-1</sup> N.

#### **4.6. ACV PER A L'ACOBLEMENT QUÍMIC-BIOLÒGIC**

Finalment, s'ha dut a terme una anàlisi de cicle de vida comparativa entre dues estratègies de tractament d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat: mitjançant exclusivament un procés químic o electroquímic d'oxidació avançada; o bé, mitjançant l'acoblament del procés de SFF amb un tractament biològic de fangs activats. Aquesta última anàlisi permetrà identificar l'alternativa preferible ambientalment per al tractament de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG.

Els escenaris són comparats per un mateix percentatge de mineralització; concretament, per un 93 i 98%. D'aquesta manera, els processos que assoleixen el primer percentatge inclouen un procés químic i un d'electroquímic solar, juntament amb l'acoblament del procés químic que presenta un menor impacte ambiental (SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM) amb el tractament biològic de fangs activats, especificat anteriorment. Altrament, i per a les condicions operacionals descrites al llarg d'aquesta tesi, la mineralització pràcticament total de la matèria orgànica, 98% de mineralització, només és aconseguida mitjançant un procés electroquímic solar i l'acoblament químic-biològic, quedant el procés de SFF exclòs.

L'anàlisi i els resultats són vàlids a escala de laboratori. La metodologia seguida ha estat detallada a l'apartat 3.8.2. Les principals hipòtesis i limitacions, i els processos inclosos i exclosos s'han especificat a la Taula 3.10.

Les dades inventariades o factors d'impacte a partir de les quals es duu a terme l'anàlisi de cicle de vida són les següents (la seva descripció detallada es pot consultar a la Taula 3.11):

- Consum i transport de reactius en els AOP/AEOPs.
- Electricitat requerida per als AEOPs.
- Consum i transport de nutrients per als SBRs.
- Electricitat requerida per a l'aeració en els SBRs.
- Gestió del fang en excés: assecament, espessament, estabilització i abocament.

Inclou: el consum i transport de productes per aquesta gestió; l'electricitat requerida per a la maquinària de l'abocador i el bombeig del biogàs; i les emissions a l'atmosfera i a la hidrosfera degudes a la digestió anaeròbia del fang estabilitzat, seguint el model teòric ORWARE.

Els seus respectius valors s'especifiquen a les Taules 4.27 i 4.28.

**Taula 4.27.** Entrades i transport associat a cadascun dels escenaris comparats en ambdues unitats funcionals.

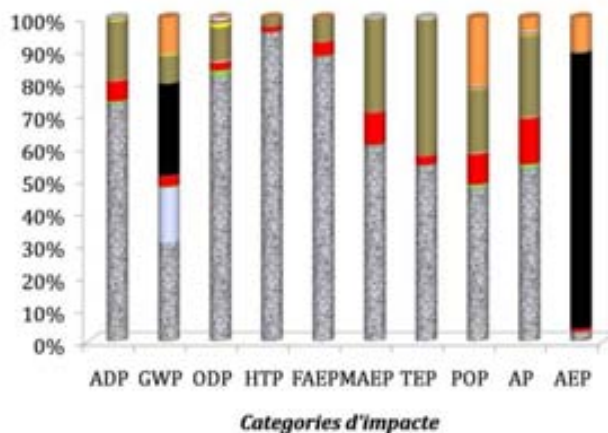
		93% de mineralització					98% de mineralització			
		SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	SFEE, j = 33,3 mA cm <sup>-2</sup>	(SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM)–SBR			SFEE, j = 100 mA cm <sup>-2</sup>	(SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM)–SBR		
				SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM	SBR	Gestió fang		SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	SBR	Gestió fang
Entrades / mg	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,3 · 10 <sup>2</sup>	–	3,1 · 10 <sup>2</sup>	–	–	–	6,3 · 10 <sup>2</sup>	–	–
	FeSO <sub>4</sub>	6,8	6,8	6,8	–	–	6,8	6,8	–	–
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	1,8 · 10 <sup>3</sup>	–	–	–	1,8 · 10 <sup>3</sup>	–	–	–
	O <sub>2</sub>	–	7,8 · 10 <sup>3</sup>	–	–	–	7,8 · 10 <sup>3</sup>	–	–	–
	Mg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	–	–	23	–	–	–	23	–
	CaCl <sub>2</sub>	–	–	–	36	–	–	–	36	–
	Polímer acrilonitril	–	–	–	–	0,23	–	–	–	9,4 · 10 <sup>-2</sup>
	CaO	–	–	–	–	5,2	–	–	–	2,1
	Diesel	–	–	–	–	0,13	–	–	–	5,1 · 10 <sup>-2</sup>
Transport / t km	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,3 · 10 <sup>-5</sup>	–	3,1 · 10 <sup>-5</sup>	–	–	–	6,3 · 10 <sup>-5</sup>	–	–
	FeSO <sub>4</sub>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	–	–	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	3,4 · 10 <sup>-7</sup>	–	–
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	–	–	–	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	–	–	–
	O <sub>2</sub>	–	3,9 · 10 <sup>-4</sup>	–	–	–	3,9 · 10 <sup>-4</sup>	–	–	–
	Mg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	–	–	1,1 · 10 <sup>-6</sup>	–	–	–	1,1 · 10 <sup>-6</sup>	–
	CaCl <sub>2</sub>	–	–	–	1,8 · 10 <sup>-6</sup>	–	–	–	1,8 · 10 <sup>-6</sup>	–
	Polímer acrilonitril	–	–	–	–	4,7 · 10 <sup>-9</sup>	–	–	–	1,2 · 10 <sup>-8</sup>
	CaO	–	–	–	–	1,0 · 10 <sup>-7</sup>	–	–	–	2,6 · 10 <sup>-7</sup>
	Diesel	–	–	–	–	2,5 · 10 <sup>-9</sup>	–	–	–	6,4 · 10 <sup>-9</sup>
	Fang estabilitzat	–	–	–	–	1,7 · 10 <sup>-6</sup>	–	–	–	4,2 · 10 <sup>-6</sup>

**Taula 4.28.** Sortides, electricitat requerida i temps del procés associat a cadascun dels escenaris comparats en ambdues unitats funcionals.

		93% de mineralització					98% de mineralització				
		SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	SFEF, j = 33,3 mA cm <sup>-2</sup>	(SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM)–SBR			SFEF, j = 100 mA cm <sup>-2</sup>	(SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM)–SBR			
				SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM	SBR	Gestió fang		SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM	SBR	Gestió fang	
Sortides / mg	Emissions atmosfera	CO <sub>2</sub>	2,8 · 10 <sup>2</sup>	2,8 · 10 <sup>2</sup>	2,0 · 10 <sup>2</sup>	3,3 · 10 <sup>2</sup>	38	2,9 · 10 <sup>2</sup>	2,7 · 10 <sup>2</sup>	3,8 · 10 <sup>2</sup>	15
		CH <sub>4</sub>	–	–	–	–	4,0	–	–	–	1,6
		NH <sub>3</sub>	–	–	–	–	2,1 · 10 <sup>-2</sup>	–	–	–	8,5 · 10 <sup>-3</sup>
		NO <sub>x</sub>	–	–	–	–	0,12	–	–	–	4,9 · 10 <sup>-2</sup>
	Emissions hidrosfera	TOC	5,7	5,7	–	6,1	5,2 · 10 <sup>-3</sup>	1,9	–	1,7	4,4 · 10 <sup>-3</sup>
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11	11	–	8,5	0,40	11	–	9,4	0,24
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,5	3,4	–	7,1	2,7	5,0	–	3,4	1,1
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	28	–	–	–	2,5 · 10 <sup>2</sup>	–	–	–
		Fe <sub>total</sub>	2,5	2,5	–	–	–	2,5	–	–	–
		Na <sup>+</sup>	–	5,7 · 10 <sup>2</sup>	–	–	–	5,7 · 10 <sup>2</sup>	–	–	–
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		4,3	1,2 · 10 <sup>3</sup>	–	13	–	1,2 · 10 <sup>3</sup>	–	13	–	
Cl <sup>-</sup>	–	–	–	18	–	–	–	18	–		
Electricitat requerida / kWh	Electròlisi	–	8,0 · 10 <sup>-3</sup>	–	–	–	3,0 · 10 <sup>-2</sup>	–	–	–	
	Aeració mecànica	–	–	–	1,6 · 10 <sup>-4</sup>	–	–	–	1,9 · 10 <sup>-4</sup>	–	
	Assecament fang	–	–	–	–	5,2 · 10 <sup>-7</sup>	–	–	–	1,0 · 10 <sup>-6</sup>	
	Espessament fang	–	–	–	–	4,2 · 10 <sup>-7</sup>	–	–	–	1,3 · 10 <sup>-6</sup>	
	Estabilització fang	–	–	–	–	5,2 · 10 <sup>-8</sup>	–	–	–	2,6 · 10 <sup>-7</sup>	
	Maquinària abocador	–	–	–	–	6,4 · 10 <sup>-7</sup>	–	–	–	1,6 · 10 <sup>-6</sup>	
	Bombeig biogàs	–	–	–	–	4,3 · 10 <sup>-8</sup>	–	–	–	1,1 · 10 <sup>-7</sup>	
<b>Temps procés / h</b>		5,0	5,0	2,5	12	–	5,0	2,0	12	–	

#### 4.6.1. CONTRIBUCIÓ RELATIVA DELS FACTORS D'IMPACTE A L'IMPACTE AMBIENTAL GLOBAL PER A L'ACOBLEMENT QUÍMIC-BIOLÒGIC.

La Figura 4.46 permet visualitzar la naturalesa i la contribució relativa dels impactes ambientals associats a diverses categories d'impacte per a l'acoblament del SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )–SBR, mitjançant el qual s'assoleix el 93% de la mineralització.



**Figura 4.46.** Impactes relatius per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG mitjançant l'acoblament del procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ Mm}$ )–SBR i pel 93% de mineralització, per als següents factors d'impacte: (■) peròxid d'hidrogen consumit; (■) sulfat de ferro(II) consumit; (■) emissions del procés de SFF; (■) transport del peròxid d'hidrogen consumit; (■) transport del sulfat de ferro(II) consumit; (■) nutrients consumits a l'SBR; (■) transport dels nutrients consumits; (■) emissions de l'SBR; (■) electricitat requerida per l'SBR; (■) productes consumits per a la gestió del fang en excés; (■) transport del fang en excés i dels productes consumits per a la seva gestió; (■) electricitat requerida per a la gestió del fang en excés; (■) emissions de l'abocador.

En l'acoblament químic-biològic, les majors contribucions ambientals provenen del propi AOP i, en menor grau, del procés biològic de fangs activats: la producció del peròxid d'hidrogen consumit en el procés de SFF és el factor d'impacte major per a la majoria de les categories d'impacte, a excepció de la categoria que mesura el potencial d'eutrofització aquàtica (AEP) per a la qual, el 85% de la contribució, és deguda a l'emissió de l'efluent provinent de l'SBR al sistema aquàtic, associada al contingut d'amoni i nitrat en aquest. Les emissions de diòxid de carboni a l'atmosfera provinents de l'oxidació de la matèria orgànica en el procés de SFF i en l'SBR també tenen un pes significatiu (45%) en l'augment de l'efecte hivernacle (GWP). En canvi, el consum i el transport del sulfat de ferro(II) tenen un pes menyspreable en l'impacte ambiental global (inferior al 0,4% per a les diverses categories d'impacte). Per al procés biològic, després de les emissions, el consum

d'electricitat associat a l'aeració mecànica a través de difusors (3–42%), seguida de la producció dels nutrients addicionats per a la biomassa de l'SBR (2–14%), tenen un pes destacable en les diverses categories d'impacte, a excepció del potencial d'eutrofització, pel qual presenten una contribució inferior a l'1%.

La gestió del fang en excés, 26 mg de matèria seca en aquest escenari en concret, presenta una baixa contribució a l'impacte ambiental global, sent les emissions degudes a la digestió anaeròbia del fang estabilitzat les que presenten un pes més significatiu en aquesta etapa de post tractament. La contribució de la gestió del fang en excés en l'impacte ambiental global és destacable en les següents categories d'impacte: en el potencial d'oxidació fotoquímica (POP), suposant un 22% de la contribució total, degut a l'emissió i reacció entre COVs, com el metà, i els òxids de nitrogen, generats especialment en la crema del biogàs a la torxa; en el potencial d'escalfament global (GWP), amb un 12% de contribució, com a conseqüència de l'emissió de diòxid de carboni i metà a l'atmosfera; en el potencial d'eutrofització (AEP), on aquesta etapa suposa un 10% del total, degut al lixiviat emès a la hidrosfera el qual conté espècies nitrogenades inorgàniques; i en el potencial d'acidificació (AP), on és d'un 6% del total, i és principalment associada a l'emissió de NO<sub>x</sub> a l'atmosfera i a la hidrosfera, a on pot variar l'acidesa del medi afectant la flora i fauna.

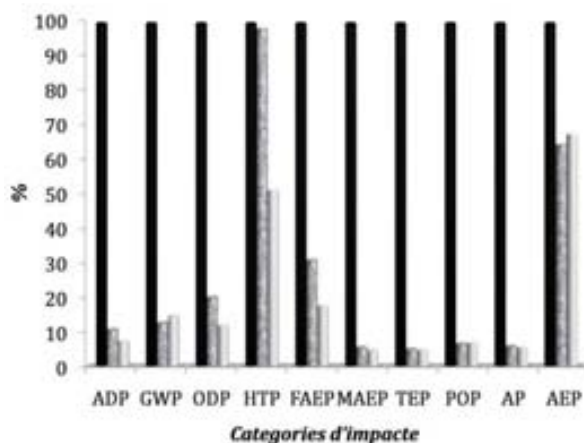
La contribució dels diversos factors d'impacte per aquest escenari en concret poden fer-se extensius a l'acoblament químic–biològic quan s'obté el 98% de la mineralització.

#### **4.6.2. CONTRIBUCIÓ RELATIVA DELS DIVERSOS ESCENARIS A L'IMPACTE AMBIENTAL GLOBAL**

La Figura 4.47 mostra la contribució relativa de cadascun dels escenaris comparats (SFF [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; SFEF 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; SFF([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM)–SBR) en les diverses categories d'impacte per un 93% de mineralització.

Com s'havia obtingut anteriorment per a l'ACV en que es comparaven els diversos AOP/AEOPs, el procés electroquímic és el que presenta un major impacte ambiental respecte a la resta d'escenaris comparats, degut principalment al consum d'electricitat requerida per dur a terme l'oxidació de l'aigua a radical hidroxil i la generació de peròxid d'hidrogen *in situ*. Contràriament, el procés de SFF utilitzant concentracions inicials de peròxid d'hidrogen moderades (72,5 mM) combina elevats percentatges de mineralització de l'aigua residual (93%) amb impactes ambientals comparables a l'acoblament químic–biològic (SFF([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM)–SBR), per a la majoria de categories d'impacte i per a les condicions experimentals d'aquesta tesi.

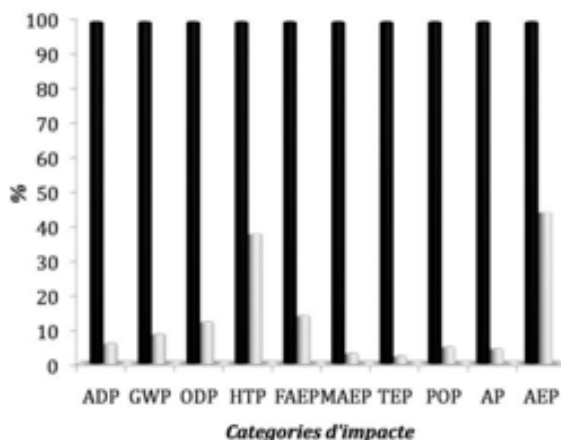
El tractament amb processos químics o electroquímics presenten aproximadament el doble de la contribució sobre el potencial de toxicitat humana (HTP) respecte a l'acoblament químic-biològic, associat principalment a la producció de la quantitat de peròxid d'hidrogen consumida en el procés de SFF i a l'emissió d'aquest al sistema aquàtic en el procés de SFEE. Tanmateix, tot i que el procés de SFF també presenta impactes ambientals lleugerament superiors als de l'acoblament químic-biològic per al potencial d'ecotoxicitat aquàtica en aigua fresca (FAEP) (13% superior), per al potencial de reducció d'ozó (ODP) (aproximadament el 8% superior), i per al potencial de reducció dels recursos abiòtics (ADP) (del 4%), per a la resta de categories d'impacte, les contribucions ambientals d'aquests processos són assimilables. Conseqüentment, les alternatives preferibles ambientalment per al tractament de l'aigua residual estudiada en aquesta tesi fins al 93% de la seva mineralització podrien ésser dues: mitjançant l'acoblament del SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ )–SBR o bé a través de del procés de SFF amb una concentració inicial de 72,5mM de peròxid d'hidrogen.



**Figura 4.47.** Impactes relatius associats a cadascuna de les categories d'impacte pel 93% de la mineralització de 250 ml d'aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, i per als següents processos depuratiu: (■) SFEF,  $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (▨) SFF,  $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ ; (□) SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 36,3 \text{ mM}$ ) – SBR.

Contràriament, l'eliminació pràcticament total de la matèria orgànica, 98% de mineralització, només és assolida, o bé a través de l'acoblament del procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ ) amb el tractament biològic de fangs activats, o bé mitjançant el procés de SFEE aplicant densitats de corrent elevades, de 100 i  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ . La Figura 4.48 mostra que, per a totes les categories d'impacte, el procés electroquímic a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  presenta uns impactes ambientals significativament superiors als de l'acoblament químic-biològic, sent entre 2–45 vegades superiors. En aquest cas, l'elecció de l'estratègia

de tractament dels 250 ml de l'aigua residual seria clara: augment de llur biodegradabilitat a través del procés de SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5mM$ ) durant 2 hores i acoblament posterior amb un tractament biològic de fangs activats mitjançant un SBR (TRH=1dia).



**Figura 4.48.** Impactes relatius associats a cadascuna de les categories d'impacte pel 98% de la mineralització de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG, i per als següents processos depuratius: (■) SFEF,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (□) SFF ( $[H_2O_2]_{inicial} = 72,5 \text{ mM}$ ) –SBR.

#### 4.6.3. CONCLUSIONS GENERALS

L'acoblament del procés de foto-Fenton solar, utilitzant concentracions inicials relativament baixes ( $36,3 \text{ mM}$ ) o moderades ( $72,5mM$ ) de peròxid d'hidrogen, amb un tractament biològic de fangs activats es presenta com una adequada estratègia de tractament d'aigües residuals de baixa biodegradabilitat, com a conseqüència tant dels relativament baixos impactes ambientals associats a l'acoblament, com de l'efectivitat del procés (s'assoleix el 93% o 98% de la mineralització, respectivament). En general, les contribucions principals en l'impacte ambiental global són associades a l'AOP, degudes a la producció del peròxid d'hidrogen consumit.

Alternativament, el procés de SFF utilitzant una concentració inicial de  $72,5 \text{ mM}$  de peròxid d'hidrogen és un tractament efectiu i ambientalment sostenible, que permet assolir el 93% de la mineralització dels 250 ml de l'aigua residual de baixa biodegradabilitat contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG. Aquest presenta impactes ambientals assimilables als de l'acoblament per a la majoria de categories d'impacte, per a les condicions operacionals estudiades i a escala de laboratori.

El procés de SFEF porta associats impactes ambientals significatius, principalment com a conseqüència del consum d'electricitat per fonts majoritàriament no renovables.



#### 4.7. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- Adán, C.; Martínez-Arias, A.; Malato, S.; Bahamonde, A. "New insights on solar photocatalytic degradation of phenol over Fe-TiO<sub>2</sub> catalysts: Photo-complex mechanism of iron lixiviates". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 93, p.96-105.
- Adem, E.; Rickards, J.; Muñoz, E.; "Changes in the physical and chemical properties of PVDF irradiated by 4 MeV protons". *Revista Mexicana de Física*, 2003, vol. 49, núm. 6, p. 537-541.
- Bacardit, J. *Coupled photochemical-biological system to treat bioreclacitrant wastewater* [en línea]. Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 2007. [Consulta: 1 de març de 2010]. Disponible a: <[http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UB/AVAILABLE/TDX-0719107-132020/](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0719107-132020/)>.
- Baeza, J.; Gabriel, D. *Disseny i gestió d'EDARs*. Assignatura del programa de Doctorat de Ciències Ambientals de l'Institut de Ciència i Tecnologia Ambiental de la Universitat Autònoma de Barcelona, 2006. [Document no publicat].
- Bakoyannakis, D.N.; Deliyanni, E.A.; Zouboulis, A.I.; Matis, K.A.; Nalbandian, L.; Kehagias Th. "Akaganéite and goethite-type nanocrystals: synthesis and characterization". *Microporus and Mesoporus Materials*, 2003, vol. 59, p. 35-42.
- Bard, A. J. *Integrated Chemical Systems. A chemical approach to nanotechnology*. John Wiley and Sors, Incorporated, 1994. 342p. ISBN 0-471-007733-1.
- Berger, P.; Karpel Vel Leitner, N.; Doré, M; Legube, B. "Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine". *Water research*, 1999, vol. 33, núm. 2, p. 433-441.
- Calleja, G.; Melero, J.A.; Martínez, F.; Molina, R. "Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol". *Water Research*, 2005, vol. 39, p. 1741-1750.
- Carrera, J. *Eliminación Biológica de nitrógeno en un efluente con alta carga. Estudio de los parámetros del proceso y diseño de una depurador industrial* [en línea]. Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2001. [Consulta: 1 d'abril de 2010]. Disponible a: <[http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UAB/AVAILABLE/TDX-1027104-162956/jcm1de1.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-1027104-162956/jcm1de1.pdf)>
- Carrera, J.; Vicent, T.; Lafuente, J. "Effect of influent COD/N ratio biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater". *Process Biochemistry*, 2004, vol. 39, p. 2035-2041.

- Chen, R.; Pignatello, J.J. "Role of quinine intermediates as electron shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds". *Environmental Science & Technology*, 1997, vol. 31, p. 2399-2406.
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The iron oxides. Structures, properties, reactions, occurrence and uses*. Weinheim: Wiley-VCH, 1996. 573p. ISBN: 3-527-28576-8.
- Cunningham, K.M.; Goldberg, M.C.; Weiner, E.R. "Mechanisms for aqueous photolysis of adsorbed benzoate, oxalate and succinate on iron oxyhydroxide (goethite) surfaces". *Environmental Science & Technology*, 1988, vol. 22, p. 1090-1097.
- Dawkins, G. Private Communication. A: *PDF-2 database* [recurs electrònic]. Swarthmore (PA): International Centre for Diffraction Data, 2000 [Consulta: 14 de novembre de 2009].
- Deliyanni, E.A.; Bakoyannakis, D.N.; Zouboulis, A.I.; Matis, K.A.; Nalbandian, L. "Akaganéite-type  $\beta$ -FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization". *Microporus and Mesoporus Materials*, 2001, vol. 42, p. 49 - 57.
- Deliyanni, E.A.; Nalbandian, L.; Matis, K.A. "Adsorptive removal of arsenates by nanocrystalline hybrid surfactant-akaganéite sorbent". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 302, p. 458 - 466.
- Dones, R.; Bauer, C.; Burger, B.; Faist, M.; Frischknecht, R.; Heck, T.; Jungbluth, N.; Röder, A. *Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz*. Final report Ecoinvent 2000, No 6. Swiss Centre for Lyfe Cycle Inventories, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, 2004.
- Farré, M.J. *Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides*. Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2007. [Biblioteca de Ciències i Enginyeries de la UAB].
- Farré, M.J.; Domènech, X.; Peral, J. "Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water". *Water research*, 2006, vol. 40, p. 2533-2540.
- Flox, C.; Cabot, P.L.L.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Brillas, E. "Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chemosphere*, 2006a, vol. 64, p. 892-902.
- Flox, C.; Ammar, S.; Arias, C.; Brillas, E.; Vargas-Zavala, A.V.; Abdelhedi, R. "Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006b, vol. 67, p. 93-104.

- Flox, C.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Brillas, E. "Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, vol. 75, núm. 1-2, p. 17-28.
- García-Montaño, J. *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal*. Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2007. [Biblioteca de Ciències i Enginyeries de la UAB].
- Guinea, E.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Centellas, F.; Brillas, E. "Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide". *Water Research*, 2008, vol. 42, p. 499-511.
- Guisasola, A. *La respirometria LFS com a eina per a la caracterització dels processos d'eliminació biològica de nutrients en aigües residuals*. Treball de recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, 2003.
- Harremoës, P.; Sinkjær, O. "Kinetic interpretation of nitrogen removal in pilot scale experiments". *Water research*, 1995, vol. 29, núm. 3, p. 899-905.
- Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. "Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride)". *Polymer Journal*, 1972, vol. 3, núm. 5, p. 600-610. A: *PDF-2 database* [recurs electrònic]. Swarthmore (PA): International Centre for Diffraction Data, 2000 [Consulta: 14 de novembre de 2009].
- Hislop, K.A.; Bolton, J.R. "The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-VIS/Ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System". *Environmental Science & Technology*, 1999, vol. 33, p. 3119-3126.
- Huang, C.P.; Huang, Y.H. "Application of an active immobilized iron oxide with catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the mineralization of phenol in a batch photo-fluidized bed reactor". *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 357, p. 135-141.
- Iurascu, B.; Siminiceanu, I.; Vione, D.; Vicente, M.A.; Gil A. "Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite". *Water research*, 2009, vol. 43, p. 1313-1322.
- JCPDS–The International Centre for Diffraction Data. *PDF-2 database* [recurs electrònic]: [Powder diffraction file]. Swarthmore (PA): International Centre for Diffraction Data, 2000. [Consulta: primer trimestre de 2010].

- Karpel Vel Leitner, N.; Berger, P.; Legube, B. "Oxidation of amino groups by hydroxyl radicals in relation to the oxidation degree of the  $\alpha$ -carbon". *Environmental Science & Technology*, 2002, vol. 36, p. 3083-3089.
- Kung, K.H.; McBride, M.B. "Electron transfer processes between hydroquinone and iron oxides". *Clays and Clay Minerals*, 1988, vol. 36, núm. 4, p. 303-309.
- Lim, Y.M.; Kang, P.H.; Lee, S.M.; Kim, S.S.; Jeun, J.P.; Jung, C.H.; Choi, J.H.; Lee, Y.M.; Nho, Y.C. "Effect of electron beam irradiation on poly(vinylidene fluoride) films at the melting temperatures". *Journal of Industrial and Engineering Chemical*, 2006, vol. 12, núm. 4, p. 589-593.
- Lin, T.C.; Seshadri, G.; Kelber, J.A. "A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces". *Applied Surface Science*, 1997, vol. 119, p. 83-92.
- Logan, S.R. *Fundamentos de Cinética Química*. García-Pumarino C.P. (trad.). Harlow [etc.]: Addison Wesley Iberoamericana, 2000. 272p. ISBN: 84-7829-030-3.
- Martínez, F.; Calleja, G.; Melero, J.A.; Molina, R. "Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, vol. 60, p. 181-190.
- Mazille, F.; Schoettl, T.; Pulgarin, C. "Synergistic effect of TiO<sub>2</sub> and iron oxides supported on fluorocarbon films. Part 1: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutants at neutral pH". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 89, p. 635-644.
- McClintock, S.A.; Randall, C.W.; Pattarkine, V.M. "Effects of Temperature and Mean Cell Residence Time on Biological Nutrient Removal Processes." *Water Environment Research*, 1993, vol. 65, núm. 2, p. 110-118.
- McIntyre, N.S.; Zetaruk, D.G. "X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides". *Analytical Chemistry*, 1977, vol. 49, p. 1521 - 1529.
- Metcalf & Eddy, Incorporated. *Wastewater engineering. Treatment and reuse*. Tchobanoglous, G.; Burton, F.L.; Stensel, H.D. (revisors). 4<sup>a</sup> ed. International Edition. Boston [etc.]: Mc Graw Hill, 2003. 1819p. ISBN: 0-07-112250-8.
- Murad, E. "Moessbauer and X-ray data on beta-FeOOH (akaganeite)". *Clay Minerals*, 1979, vol. 14, p. 273-283. A: *PDF-2 database* [recurs electrònic]. Swarthmore (PA): International Centre for Diffraction Data, 2000 [Consulta: 14 de novembre de 2009].

- Musić, S.; Krehula, S.; Popović, S.; Skoko, Ž. "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions". *Materials Letters*, 2003, vol. 57, p. 1096-1102.
- Parida, K.M. "Studies on β-FeOOH. Part 2: Physico-chemical characteristics of thermally treated akaganéite (β-FeOOH)". *Journal of Materials Science*, 1988, vol. 23, p. 1201 – 1205.
- Pariente, M.I.; Martínez, F.; Melero, J.A.; Botas, J.A.; Velegraki, T.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinos, D. "Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, vol. 85, p. 24-32.
- Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J.R.; Cater, S.R. "The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes". *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1996, vol. 1, núm. 1, p. 18-26.
- Secretaría de Estado de Energía. *La energía en España 2008* [en línea]. División de Información, Documentación y Publicaciones. Ministerio De Industria, Turismo y Comercio. Gobierno de España. Madrid: Centro de publicaciones, 2008. 326p. ISBN: 978-84-96275-86-7. [Consulta: gener de 2010]. Disponible a: <[http://www.mityc.es/energia/balances/LibrosEnergia/ENERGIA\\_2008.pdf](http://www.mityc.es/energia/balances/LibrosEnergia/ENERGIA_2008.pdf)>
- Sirés, I.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Brillas, E.; Oturan, N.; Oturan, M.A. "Catalytic behaviour of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007a, vol. 72, núm. 3-4, p. 392-394.
- Sirés, I.; Oturan, N.; Oturan, M.A.; Rodríguez, R.M.; Garrido, J.A.; Brillas, E. "Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban". *Electrochimica Acta*, 2007b, vol. 52, núm. 17, p. 5493-5503.
- Suárez-Ojeda, M.E.; Guisasola, A.; Baeza, J.A.; Fabregat, A.; Stüber, F.; Fortuny, A.; Font, J.; Carrera, J. "Integrated catalytic wet air oxidation and aerobic biological treatment in a municipal WWWT of a high-strength o-cresol wastewater". *Chemosphere*, 2007, vol. 66, p. 2096-2105.
- Suárez-Ojeda, M.E.; Guisasola, A.; Carrera, J. "Inhibitory impact of quinone-like compound over partial nitrification". *Chemosphere*, 2010 (en premsa). Doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.03.041.
- UE. Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment. *Official Journal of European Union*, 30 de maig de 1991, núm. L 135, p. 40-52.
- Walling, Ch. "Fenton's reagent revisited". *Account of Chemical Research*, 1975, vol. 8, núm. 4, p. 125-131.

Yamashita, T.; Hayes, P. "Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials". *Applied Surface Science*, 2008, vol. 254, p. 2441-2449.

Zhao, B.; Mele, G.; Pio, I.; Palmisano, L.; Vasapollo, G. "Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO<sub>2</sub> as heterogeneous photo-Fenton catalyst". *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 176, p. 569-574.

Zuo, Y.; Hoigné, J. "Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of Iron (III)-oxalato complexes". *Environmental Science & Technology*, 1992, Vol. 26, p. 1014-1022.

# CAPÍTOL 5

---

*CONCLUSIONS*

*REMARCABLES I*

*RECOMANACIONS*





## 5.1. CONCLUSIONS REMARCABLES

Les conclusions principals a les que s'arriben en aquesta tesi es destaquen a continuació:

- El tractament d'una aigua residual de baixa biodegradabilitat contaminada amb  $500 \text{ mg l}^{-1}$  d' $\alpha$ -MPG és satisfactòriament acomplert mitjançant els processos químics i electroquímics d'oxidació avançada basats en la reacció de Fenton i que utilitzen radiació solar. S'assoleixen mineralitzacions elevades, del 93% en 5 hores, duent a terme el procés de SFF amb concentracions inicials de peròxid moderades ( $72,5 \text{ mM}$ ) o elevades ( $145 \text{ mM}$ ). Tanmateix, la mineralització pràcticament total de la matèria orgànica, del 98%, només és obtinguda mitjançant el procés de SFEF amb densitats de corrent moderades ( $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) o elevades ( $150 \text{ mA cm}^{-2}$ ), i a les 5 hores de reacció.
- El procés de Fenton, sota les condicions estudiades, es presenta com un procés ineficaç. El d'electro-Fenton, presenta una capacitat oxidativa superior al seu anàleg químic, principalment degut a la contribució de l'ànode de BDD en la generació de radical hidroxil, i a la del càtode de difusió d'oxigen en la generació contínua de peròxid d'hidrogen i en la regeneració del catalitzador (Fe(II)).
- L'eficiència de degradació de l' $\alpha$ -MPG és superior en els processos químics que en els electroquímics, principalment com a conseqüència de les diferències en la concentració de peròxid d'hidrogen en els estadis inicials de tractament.
- Es postula com a primeres etapes de la via degradativa: la desaminació/descarboxilació del grup funcional 2-aminopropiònic de l' $\alpha$ -MPG, l'alliberament d'aquest, i/o la hidroxilació de l'anell aromàtic d'aquest aminoàcid.
- L'ús de radiació solar en el tractament de l'aigua residual aporta un augment de l'eficiència de mineralització i de degradació de l' $\alpha$ -MPG, i una significativa reducció de l'impacte ambiental del procés.
- A escala de laboratori i sota les condicions experimentals d'aquesta tesi, el procés de SFF és presenta com l'alternativa ambientalment més sostenible dels escenaris comparats per a tractaments depurats en que s'assoleix el 70% (SFF,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}}=36,3\text{mM}$ ) i el 90% de la mineralització (SFF,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}}=72,5\text{mM}$ ). La producció del peròxid d'hidrogen consumit és el factor d'impacte que contribueix més significativament a l'impacte ambiental global per al procés de SFF; mentre que per als processos electroquímics, és la generació de l'electricitat consumida en aquests.

- El tractament de l'aigua residual mitjançant el procés de SFF permet augmentar la seva biodegradabilitat fins a obtenir una aigua residual ràpidament biodegradable, a les 2 o 2,5 hores de reacció, sota les condicions oxidants més suaus. A partir d'aquest moment, es pot finalitzar la depuració mitjançant un tractament biològic de fangs activats.
- L'acoblament del procés de SFF, sota les condicions que presenten un impacte ambiental menor, amb un procés biològic de fangs activats en un reactor seqüencial discontinu (SBR), treballant a un TRH=1 dia i un cabal de  $0,5 \text{ l dia}^{-1}$ , permet assolir mineralitzacions elevades. Quan l'acoblament s'efectua amb el procés de SFF que utilitza la menor concentració inicial de peròxid d'hidrogen (36,3 mM) s'elimina el 93% de la matèria orgànica. Per tal d'assolir mineralitzacions pràcticament totals (del 98%), és necessari acoblar el tractament biològic amb el procés de SFF que utilitza una concentració inicial de 72,5 mM de peròxid d'hidrogen.
- Sota les condicions operacionals d'aquesta tesi, i per als afluents estudiats, el procés de nitrificació en l'SBR és menyspreable.
- Tenint en compte criteris ambientals, i a escala de laboratori, és recomanable efectuar el tractament de l'aigua residual fins a un 93% de mineralització a través del procés de SFF a una concentració inicial de 72,5 mM de peròxid d'hidrogen, o bé a través de l'acoblament d'aquest mateix procés, utilitzant concentracions inicials de l'anterior reactiu menors (36,3 mM), amb un tractament biològic de fangs activats en un SBR. Per un 98% de la mineralització, l'alternativa ambientalment més sostenible és clara: acoblament del procés de SFF ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 72,5 \text{ mM}$ ) amb el tractament biològic.
- Alternativament, les avantatges que, *a priori*, s'esperava obtenir amb el tractament d'una aigua residual contaminada amb hidroquinona a través del procés de foto-Fenton heterogeni i de la fotocatalisi heterogènia no han estat acomplertes per als fotocatalitzadors preparats en aquesta tesi. Les causes principals són les següents:
  - Baixa estabilitat dels fotocatalitzadors: elevada lixiviació deguda a la predominança de fisioadsorció entre els semiconductors i el suport.
  - Síntesi de capes de semiconductors en comptes de *composites*.
  - Síntesi majoritària d'hidròxid de ferro en comptes d'un semiconductor d'òxid/hidròxid de ferro, fet que comporta que pràcticament no s'observi activitat fotocatalítica del semiconductor en qüestió, ni del procés de foto-Fenton heterogeni, quan al llarg del tractament es treballa sota un pH constant i proper a la neutralitat.

## 5.2. RECOMANACIONS

Centrant-nos en la creixent presència dels contaminants emergents als sistemes aquàtics naturals, i en el tractament alternatiu a la depuració biològica convencional que una significativa part d'aquests necessitaria per a la seva eliminació del medi, el procés de foto-Fenton utilitzant radiació solar com a font d'energia renovable, o bé l'acoblament d'aquest amb un procés biològic de fangs activats, es presenten com una solució potencial, des del punt de vista d'eficiència depurativa i sostenibilitat ambiental. Tanmateix, cal valorar quin és el tractament adequat per a cada tipus d'aigua residual perquè, en aigües reals, la matriu en que es troben dissolts els contaminants de baixa biodegradabilitat o que presenten ecotoxicitat sol ésser complexa: per exemple, un elevat contingut d'ions inorgànics pot reduir l'eficàcia depurativa del procés de foto-Fenton a l'actuar d'*scavengers* del radical hidroxil. També, un elevat contingut de contaminants orgànics biodegradables en la matriu, a part dels contaminants emergents en qüestió, pot donar lloc a que sigui recomanable dur a terme primerament el procés biològic i, posteriorment, el procés químic.

Escalar el procés, i dur a terme el tractament en aigües residual reals, és un pas previ imprescindible per validar la seva eficiència depurativa, i els impactes ambientals i els costos econòmics que suposaria la construcció i utilització d'una planta de tractament a escala real. Cal avaluar si el consum dels diversos reactius (com el peròxid d'hidrogen, el sulfat de ferro(II) i els àcids i bases consumides en el pre/post tractament) a nivell de planta pilot i, posteriorment a escala industrial, contribueix significativament a l'impacte global.

En aquesta línia, i per aquest tipus d'aigües, seria interessant proposar un tractament que permetés la mineralització pràcticament total del contingut de matèria orgànica ja que l'abocament d'aigües residuals industrials a una EDAR no sempre és possible: per exemple, si en l'EDAR en qüestió s'utilitza la biomassa per al compostatge, els afluents d'aquesta només poden ser aigües residuals domèstiques o urbanes, o bé amb unes característiques semblants a aquestes.

Alternativament, també és interessant proposar un tractament biològic de fangs activats amb aclimatació progressiva de la biomassa al tipus d'aigua residual que es vol tractar. És una alternativa útil a llarg termini, ja que obtenir una biomassa aclimatada pot comportar temps superiors a un any; tanmateix, si els diversos afluents a tractar presenten característiques similars, pot plantejar-se com una solució ambientalment i econòmicament compatible.

Per a territoris en els que no es disposa dels recursos econòmics suficients ni de les infraestructures necessàries per desenvolupar els tractaments depuratius que asseguressin una salubritat de l'aigua adequada, un aspecte crucial seria continuar investigant en la línia de la fotocàlisi heterogènia. Per exemple, es podria treballar en l'adsorció química de semiconductors de ferro, principalment hematita, a l'interior de les parets d'ampolles reutilitzades de PET. L'exposició de l'aigua residual continguda dins d'aquest tipus d'ampolles a la radiació solar, podria donar lloc a diversos processos depuratius:

- Mort bacteriana com a conseqüència de l'exposició solar i de la temperatura.
- Absorció de radiació en el rang del visible per part del semiconductor de ferro, donant lloc al procés de fotocàlisi heterogènia.
- Fotòlisi dels complexos formats entre determinats compostos orgànics i el Fe(III) suportat.

Tanmateix, els esculls a superar en aquesta línia són significatius, i no necessàriament s'arribaria a una solució satisfactòria.

Com a alternativa, en aquest sentit també es podria aplicar el procés de SFEF utilitzant una font d'energia renovable per produir l'electricitat requerida i una bomba que subministrés aire a un determinat cabal per generar el peròxid d'hidrogen *in situ* al sistema que es vol depurar. Una proposta interessant seria utilitzar l'electricitat produïda a través de plaques solars fotovoltaïques per aconseguir el funcionament autònom d'una planta pilot que apliqués aquest procés.

Finalment, els esforços de la comunitat científica per continuar desenvolupant i perfeccionant aquesta i noves línies de recerca destinades al tractament d'aigües residuals des d'un punt de vista de la química verda, també haurien d'anar acompanyats de polítiques i actuacions, a nivell internacional i des de diversos àmbits, per reduir el malbaratament d'aquest recurs hídric i, especialment, per a la prevenció de la contaminació d'aquest.

# CAPÍTOL 6

---

## *ÍNDEX DE FIGURES I*

### *TAULES*



## 6.1. ÍNDEX DE FIGURES

<b>Figura 1.1.</b> Distribució percentual de l'aigua al sistema terrestre (adaptat de Domènech 2008).	3
<b>Figura 1.2.</b> Diagrama de les tecnologies existents per al tractament d'aigua residual en el rang de càrrega orgànica i volum a tractar pels que són més eficients (adaptat de Bacardit 2007).	10
<b>Figura 1.3.</b> Esquema del mecanisme alternatiu involucrat en la reacció de Fenton (adaptat de Bossmann et al. 1998; Sychev i Isak 1995).	14
<b>Figura 1.4.</b> Evolució en funció del pH dels aqua-complexos de Fe(III), a una concentració de 20 mg l <sup>-1</sup> i 20 °C (Gernjak 2006).	15
<b>Figura 1.5.</b> Espectre de radiació solar total (amb les següents condicions atmosfèriques: massa d'aire absoluta (AM) = 1,5; columna de vapor d'aigua equivalent a 1,42 cm; columna d'ozó de 0,34 cm) (ASTM 2003): (·····) radiació extraterrestre; (—) radiació solar global; (—) radiació solar directa mesurades amb una inclinació de 37° de l'aparell de mesura.	18
<b>Figura 1.6.</b> Esquema de l'oxidació indirecta de compostos orgànics en un ànode d'elevat sobrepotencial d'oxigen (Marselli et al. 2003): a) oxidació de l'aigua a radical hidroxil; b) oxidació electroquímica del ·OH a O <sub>2</sub> ; c) formació del metall superòxid (MO); d) oxidació química del MO a O <sub>2</sub> ; e) oxidació de la matèria orgànica (R) via radical hidroxil; f) oxidació de la matèria orgànica via metall superòxid.	21
<b>Figura 1.7.</b> Estructura microscòpica tridimensional d'una capa de BDD dipositada sobre p-Si obtinguda per HF CVD (Michaud et al. 2000).	23
<b>Figura 1.8.</b> Esquema d'un càtode de difusió d'oxigen.	24
<b>Figura 1.9.</b> Bandes energètiques per al rutil i l'anatasa en funció del pH. La línia de la BC del rutil es superposa en tot el rang del pH amb el potencial d'evolució d'hidrogen, H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> (Fujishima et al. 2008).	28
<b>Figura 1.10.</b> Processos que tenen lloc en una partícula de semiconductor després de l'absorció de radiació, en presència d'aigua contaminada amb matèria orgànica (adaptat de Fujishima et al. 2008; Malato et al. 2009).	31
<b>Figura 1.11.</b> Estratègia general per al tractament d'una aigua residual, considerant els AOP/AEOPs com a processos alternatius a la depuració convencional (adaptat de Sarria et al. 2002).	40
<b>Figura 1.12.</b> Etapes en una metodologia d'ACV.	44
<b>Figura 1.13.</b> Especiació de l'α-MPG en funció del pH: (···▲···) α-MPG protonat; (—■—) α-MPG zwitteriò; (---◆---) α-MPG carboxilat.	48
<b>Figura 3.1.</b> Dispositiu experimental per als AOPs.	92
<b>Figura 3.2.</b> Dispositiu experimental per als AEOPs.	92

<b>Figura 3.3.</b> Esquema del procediment A mitjançant el qual es preparen els fotocatalitzadors PVDF A <sub>1</sub> , PVDF A <sub>2</sub> , PVDF A <sub>3</sub> i PVDF A <sub>4</sub> .	96
<b>Figura 3.4.</b> Esquema del procediment B mitjançant el qual es preparen els fotocatalitzadors PVDF B <sub>1</sub> , PVDF B <sub>2</sub> , PE B <sub>1</sub> i PET B <sub>1</sub> .	97
<b>Figura 3.5.</b> Esquema de la síntesi d'un òxid/hidròxid de ferro, en absència de diòxid de titani i de suport polimèric.	98
<b>Figura 3.6.</b> Dispositiu experimental. Tres sistemes en paral·lel: tanc de recirculació, conductes de recirculació i foto-reactors (situats a l'interior del CPS Suntest).	100
<b>Figura 3.7.</b> Disseny experimental del respiròmetre LSS.	104
<b>Figura 3.8.</b> Seqüència de funcionament pels SBRs dissenyats, per un TRH = 2 dies.	109
<b>Figura 3.9.</b> Diagrama simplificat dels límits del sistema per als AOP/AEOPs.	111
<b>Figura 3.10.</b> Diagrama simplificat dels límits del sistema per a l'acoblament químic-biològic.	115
<b>Figura 4.1.</b> Evolució temporal del TOC en el procés de Fenton, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, i una concentració inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 145 mM, a pH ~ 2,9, 25°C, i diferents concentracions inicials de Fe(II): (○) 10 mg l <sup>-1</sup> ; (□) 20 mg l <sup>-1</sup> ; (▽) 30 mg l <sup>-1</sup> .	127
<b>Figura 4.2.</b> Evolució temporal del TOC i del peròxid d'hidrogen en els processos de Fenton i SFF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , a pH ~ 2,9, 25°C, i diferents concentracions inicials de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : (○) 36,3 mM; (□) 72,5 mM; (▽) 145 mM.	129
<b>Figura 4.3.</b> Evolució temporal del TOC en el procés de SFF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , a pH ~ 2,9, 25°C, i una concentració inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 72,5 mM: (○) addició de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al temps inicial; (□) addició de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al temps inicial i als 120 minuts de reacció.	131
<b>Figura 4.4.</b> Electrogeneració de peròxid d'hidrogen en 250 ml d'una dissolució de 50 mM de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , a una densitat de corrent de 100 mA cm <sup>-2</sup> , pH ~ 2,9 i 25°C pels següents processos electroquímics: (○) oxidació anòdica; (□) EF, a una concentració inicial de Fe <sup>2+</sup> de 10 mg l <sup>-1</sup> ; (▽) EF, a una concentració inicial de Fe <sup>2+</sup> de 10 mg l <sup>-1</sup> i 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG.	132
<b>Figura 4.5.</b> Evolució temporal del TOC i del peròxid d'hidrogen en el procés d'EF i SFEEF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , 50 mM de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , a pH ~ 2,9, 25°C, i diferents densitats de corrent: (○) 33,3 mA cm <sup>-2</sup> ; (□) 100 mA cm <sup>-2</sup> ; (▽) 150 mA cm <sup>-2</sup> .	134
<b>Figura 4.6.</b> Evolució de la concentració d'α-MPG en funció del temps en 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'aquest compost, a pH ~ 2,9, 25°C, i sota radicació solar en les següents condicions: (○) sense addició de cap altre compost; (□) addició de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> ; (∅) addició de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>3+</sup> ; (Δ) addició de 100 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>3+</sup> ; (+) addició de 72,5 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	139



- Figura 4.7.** Evolució temporal de la concentració d' $\alpha$ -MPG en 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d'aquest compost, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9 i 25°C (i 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pels processos electroquímics), i mitjançant els següents processos: (■) Fenton, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; (●) SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; (□) EF, 100 mA cm<sup>-2</sup>; (○) SFEE, 100 mA cm<sup>-2</sup>. 140
- Figura 4.8.** Via degradativa proposada per a la degradació de l' $\alpha$ -MPG pel procés d'EF a 100 mA cm<sup>-2</sup>. 144
- Figura 4.9.** Evolució temporal de la concentració dels àcids oxàlic i oxàmic pels processos de Fenton i SFF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9, 25°C, i diferents concentracions inicials de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (○) 36,3 mM; (□) 72,5 mM; (▽) 145 mM. 148
- Figura 4.10.** Evolució temporal de la concentració d'àcid oxàlic i d'àcid oxàmic pels processos d'EF i SFEE, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a pH ~ 2,9, 25°C, i aplicant les següents densitats de corrent: (○) 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; (□) 100 mA cm<sup>-2</sup>; (▽) 150 mA cm<sup>-2</sup>. 150
- Figura 4.11.** Seqüència de reacció proposada per a les últimes etapes de mineralització per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, (i 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per als processos electroquímics), a pH ~ 2,9, 25°C, i pels diversos AOP/AEOPs estudiats. 152
- Figura 4.12.** Evolució temporal de la concentració d'amoni i de nitrat pels processos de Fenton i SFF, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9, 25°C, per les següents concentracions inicials de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (○) 36,3 mM; (□) 72,5 mM; (▽) 145 mM. 153
- Figura 4.13.** Evolució temporal de la concentració d'amoni i de nitrat pels processos d'EF i SFEE, i per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a pH ~ 2,9, 25°C, i en les següents densitats de corrent: (○) 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; (□) 100 mA cm<sup>-2</sup>; (▽) 150 mA cm<sup>-2</sup>. 154
- Figura 4.14.** Percentatge d'espècies nitrogenades majoritàries per al tractament de 250 ml d'una dissolució de 500 mg l<sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> (i 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pels processos electroquímics), a pH = 2,9, 25°C, i pel procés de Fenton i SFF a una concentració inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 145 mM; i pel d'EF i SFEE a 150 mA cm<sup>-2</sup>. (■) amoni; (■) nitrat; (⊠) àcid oxàmic. 155
- Figura 4.15.** Evolució temporal de la concentració de ferro per al tractament de 250 ml d'una dissolució de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, a pH ~ 2,9, 25°C, i sota les següents condicions: pels processos químics (F i SFF), 72,5 mM de concentració inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; i pels electroquímics (EF i SFEE), 50 mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 100 mA cm<sup>-2</sup>. Fenton: (○) Fe (II), (●) Fe(III); SFF: (□) Fe (II), (■) Fe (III); EF: (▽) Fe (II), (▼) Fe(III); SFEE: (◇) Fe (II), (◆) Fe(III). 157

**Figura 4.16.** Evolució temporal normalitzada del TOC per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàlisi heterogènia amb irradiació solar artificial utilitzant el fotocatalitzador polimèric PVDF B<sub>1</sub> o PVDF B<sub>2</sub>: (△) run<sub>1</sub>; (○) run<sub>2</sub>; (□) run<sub>3</sub>; (▼) run<sub>4</sub>; (●) run<sub>5</sub>. 162

**Figura 4.17.** Evolució temporal normalitzada de la concentració d'hidroquinona per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàlisi heterogènia amb irradiació solar artificial utilitzant el fotocatalitzador polimèric PVDF B<sub>1</sub> o PVDF B<sub>2</sub>: (△) run<sub>1</sub>; (○) run<sub>2</sub>; (□) run<sub>3</sub>; (▼) run<sub>4</sub>; (●) run<sub>5</sub>. 163

**Figura 4.18.** Evolució temporal de la concentració de ferro total dissolt per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàlisi heterogènia amb irradiació solar artificial utilitzant el fotocatalitzador polimèric PVDF B<sub>1</sub> o PVDF B<sub>2</sub>: (△) run<sub>1</sub>; (○) run<sub>2</sub>; (□) run<sub>3</sub>; (▼) run<sub>4</sub>; (●) run<sub>5</sub>. 164

**Figura 4.19.** Evolució temporal normalitzada del TOC per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàlisi heterogènia amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (●) blanc sense peròxid d'hidrogen; (■) blanc amb peròxid d'hidrogen; (▲) PVDF TiO<sub>2</sub>; (△) PVDF A<sub>1</sub>; (○) PVDF A<sub>2</sub>; (□) PVDF A<sub>3</sub>; (◇) PVDF A<sub>4</sub>; (X) PVDF B<sub>1</sub>; (▽) PVDF B<sub>2</sub>. 167

**Figura 4.20.** Evolució temporal normalitzada de la concentració d'hidroquinona per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàlisi heterogènia amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (●) blanc sense peròxid d'hidrogen; (■) blanc amb peròxid d'hidrogen; (▲) PVDF TiO<sub>2</sub>; (△) PVDF A<sub>1</sub>; (○) PVDF A<sub>2</sub>; (□) PVDF A<sub>3</sub>; (◇) PVDF A<sub>4</sub>; (x) PVDF B<sub>1</sub>; (▽) PVDF B<sub>2</sub>. 168

**Figura 4.21.** Evolució temporal de la concentració de ferro total dissolt per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i mitjançant els processos de foto-Fenton i fotocàlisi heterogènia amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (△) PVDF A<sub>1</sub>; (○) PVDF A<sub>2</sub>; (□) PVDF A<sub>3</sub>; (◇) PVDF A<sub>4</sub>; (x) PVDF B<sub>1</sub>; (▽) PVDF B<sub>2</sub>. 168

**Figura 4.22.** Evolució temporal normalitzada del TOC per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (●) blanc sense peròxid d'hidrogen; (■) blanc amb peròxid d'hidrogen; (▼) concentració inicial de  $Fe^{3+}$  de 0,5 mg  $l^{-1}$ ; (▲) concentració inicial de  $Fe^{3+}$  de 1,0 mg  $l^{-1}$ ; (△) PVDF B<sub>1</sub>; (○) PE B<sub>1</sub>; (□) PET B<sub>1</sub>. 173

**Figura 4.23.** Evolució temporal normalitzada de la concentració d'hidroquinona per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (●) blanc sense peròxid d'hidrogen; (■) blanc amb peròxid d'hidrogen; (△) PVDF B<sub>1</sub>; (○) PE B<sub>1</sub>; (□) PET B<sub>1</sub>. 173

**Figura 4.24.** Evolució temporal de la concentració de ferro dissolt per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, sense control de pH, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (▼) concentració inicial de  $Fe^{3+}$  de 0,5 mg  $l^{-1}$ ; (▲) concentració inicial de  $Fe^{3+}$  de 1,0 mg  $l^{-1}$ ; (△) PVDF B<sub>1</sub>; (○) PE B<sub>1</sub>; (□) PET B<sub>1</sub>. 174

**Figura 4.25.** Evolució temporal normalitzada del TOC per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (▲) PVDF TiO<sub>2</sub> sense control de pH; (△) PVDF B<sub>1</sub> sense control de pH; (○) PVDF B<sub>1</sub> mantenint el pH constant al voltant de 6. 176

**Figura 4.26.** Evolució temporal normalitzada de la concentració per al tractament de 110 ml d'una dissolució 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (▲) PVDF TiO<sub>2</sub> sense control de pH; (△) PVDF B<sub>1</sub> sense control de pH; (○) PVDF B<sub>1</sub> mantenint el pH constant al llarg del tractament al voltant de 6. 177

**Figura 4.27.** Evolució temporal de la concentració de ferro total dissolt per al tractament de 110 ml d'una aigua contaminada amb 0,18 mM d'hidroquinona, en presència de 2,3 mM de peròxid d'hidrogen, a temperatura ambient, i amb irradiació solar artificial en les següents condicions: (△) PVDF A<sub>5</sub> sense control de pH; (○) PVDF A<sub>5</sub> mantenint el pH constant al llarg del tractament al voltant de 6. 177

**Figura 4.28.** Difractograma obtingut en la XRD del sòlid A<sub>1</sub> (a) i patró de XRD per a l'akaganéita amb un codi de referència 34-1266 (b) (Murad 1979). 179

**Figura 4.29.** Difractograma obtingut en la XRD del fotocatalitzador PVDF B<sub>1</sub> (a), del PVDF B<sub>2</sub> (b) i del patró de (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> amb un codi de referència 42-1650 (c) (Hasegawa et al. 1972). 181

**Figura 4.30.** Difractograma obtingut en la XRD del fotocatalitzador PE B<sub>1</sub> (a) i del patró de polietilè amb un codi de referència 11-0834 (b) (Referència primària: Dawkins, Private Communication). 183

**Figura 4.31.** Espectre de XPS obtingut pel sòlid A<sub>1</sub>. 186

<b>Figura 4.32.</b> Desconvolució dels pics del Fe 2p en l'espectre de XPS pel sòlid A <sub>1</sub> .	187
<b>Figura 4.33.</b> Desconvolució del pic de l'O 1s en l'espectre de XPS pel sòlid A <sub>1</sub> .	187
<b>Figura 4.34.</b> Espectres de XPS obtinguts pels fotocatalitzadors PE B <sub>1</sub> i PET B <sub>1</sub> .	189
<b>Figura 4.35.</b> Desconvolució dels pics del Fe 2p en l'espectre de XPS pels fotocatalitzadors PE B <sub>1</sub> i PET B <sub>1</sub> .	190
<b>Figura 4.36.</b> Desconvolució del pic de l'O1s en l'espectre de XPS pels fotocatalitzadors PE B <sub>1</sub> i PET B <sub>1</sub> .	191
<b>Figura 4.37.</b> Desconvolució del pic del C 1s en l'espectre de XPS pels fotocatalitzadors PE B <sub>1</sub> i PET B <sub>1</sub> .	192
<b>Figura 4.38.</b> Impactes relatius per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG mitjançant el procés de SFEF a 33,3 mA cm <sup>-2</sup> i pel 90% de mineralització, per als següents factors d'impacte: (■) oxigen consumit; (■) sulfat de ferro(II) consumit; (■) sulfat de sodi consumit; (■) emissions atmosfèriques i hidrosfèriques; (■) transport de l'oxigen consumit; (■) transport del sulfat de ferro(II) consumit; (■) transport de sulfat de sodi consumit; (□) electricitat consumida.	200
<b>Figura 4.39.</b> Impactes relatius per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG mitjançant el procés de SFF amb una [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM i pel 90% de mineralització, per als següents factors d'impacte: (■) peròxid d'hidrogen consumit; (■) sulfat de ferro(II) consumit; (■) emissions atmosfèriques i hidrosfèriques; (■) transport del peròxid d'hidrogen consumit; (■) transport de sulfat de ferro (II) consumit.	201
<b>Figura 4.40.</b> Impactes relatius associats a cadascuna de les categories d'impacte pel 70% de la mineralització de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG i per als següents processos depuratius: (■) EF 100 mA cm <sup>-2</sup> ; (■) EF 150 mA cm <sup>-2</sup> ; (■) SFEF 33,3 mA cm <sup>-2</sup> ; (■) SFEF 100 mA cm <sup>-2</sup> ; (□) SFEF 150 mA cm <sup>-2</sup> ; (■) SFF [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM; (■) SFF [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM; (■) SFF [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 145 mM.	202
<b>Figura 4.41.</b> Impactes relatius associats a cadascuna de les categories d'impacte pel 90% de la mineralització de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, i per als següents processos depuratius: (■) SFEF, 33,3 mA cm <sup>-2</sup> ; (■) SFEF, 100 mA cm <sup>-2</sup> ; (□) SFEF, 150 mA cm <sup>-2</sup> ; (■) SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM; (■) SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 145 mM.	203
<b>Figura 4.42.</b> Evolució de l'oxigen dissolt al llarg del temps en un respiròmetre de 300 ml de capacitat i una concentració de fangs de 3000 mg l <sup>-1</sup> SSV, a pH = 7,5 i a 25°C, a l'addicionar polsos successius dels següents compostos: (--▲--) respiració endògena; (--●--) pols d'àcid acètic, DQO <sub>addicionada</sub> = 5 mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> ; (--○--) pols d'α-MPG, DQO <sub>addicionada</sub> = 5 mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> ; (--▲--) pols d'àcid acètic, DQO <sub>addicionada</sub> = 5 mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> .	207
<b>Figura 4.43.</b> Evolució temporal de la relació DBO <sub>5</sub> /DQO de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , a pH ~ 2,9 i 25°C, tractada mitjançant els següents AOPs: (○) Fenton, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM; (□) SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM; (▽) SFF, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM.	215

**Figura 4.44.** Evolució temporal normalitzada del TOC en un SBR de 500 ml de capacitat i 600 mg l<sup>-1</sup> SSV, pel tractament dels 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF amb una concentració inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 36,3 mM (a) o 72,5 mM (b), i per als següents cicles: (○) cicle 1; (□) cicle 5; (▽) cicle 9; (x) cicle 13. 221

**Figura 4.45.** Evolució de la concentració d'amoni i nitrat a l'efluent d'un SBR de 500 ml de capacitat i 600 mg l<sup>-1</sup> SSV, al llarg dels cicles de funcionament, pel tractament de 250 ml d'afluent provinent dels següents processos: (▽) SFF amb una concentració inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 36,3 mM; (□) SFF amb una concentració inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 72,5 mM. 225

**Figura 4.46.** Impactes relatius per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d'α-MPG, per a l'acoblament del procés de SFF ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 Mm)–SBR, i pel 93% de mineralització, per als següents factors d'impacte: (■) peròxid d'hidrogen consumit; (■) sulfat de ferro (II) consumit; (■) emissions del procés de SFF; (■) transport del peròxid d'hidrogen consumit; (■) transport del sulfat de ferro (II) consumit; (■) nutrients consumits a l'SBR; (□) transport dels nutrients consumits; (■) emissions de l'SBR; (■) electricitat requerida per l'SBR; (■) productes consumits per a la gestió del fang en excés; (■) transport del fang en excés i dels productes consumits per a la seva gestió; (□) electricitat requerida per a la gestió del fang en excés; (■) emissions de l'abocador. 231

**Figura 4.47.** Impactes relatius associats a cadascuna de les categories d'impacte pel 93% de la mineralització de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d'α-MPG, i per als següents processos depuratius: (■) SFEF, 33,3 mA cm<sup>-2</sup>; (■) SFF, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM; (□) SFF ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 36,3 mM) – SBR. 233

**Figura 4.48.** Impactes relatius associats a cadascuna de les categories d'impacte pel 98% de la mineralització de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb 500 mg l<sup>-1</sup> d'α-MPG, i per als següents processos depuratius: (■) SFEF, 100 mA cm<sup>-2</sup>; (□) SFF ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 72,5 mM) – SBR. 234

## 6.2. ÍNDIX DE TAULES

<b>Taula 1.1.</b> Requisits per als abocaments procedents d'instal·lacions de depuració d'aigües residuals urbanes mitjançant tractament secundari (UE 1991).	7
<b>Taula 1.2.</b> Requisits per als abocaments procedents d'instal·lacions de depuració d'aigües residuals urbanes mitjançant tractament secundari a zones sensibles a l'eutrofització (UE 1991).	7
<b>Taula 1.3.</b> Paràmetres tractables a les EDARs i amb impacte poc significatiu sobre els objectius de qualitat del medi receptor (Catalunya 2003).	7
<b>Taula 1.4.</b> Paràmetres contaminants difícilment tractables a les EDARs i amb significatiu impacte sobre els objectius de qualitat del medi receptor i els usos potencials de les aigües depurades (Catalunya 2003).	8
<b>Taula 1.5.</b> Classificació dels principals tipus d'AOPs.	11
<b>Taula 1.6.</b> Potencial d'oxidació de les principals espècies oxidatives (Vanysek 2004; Hager 1990).	12
<b>Taula 1.7.</b> Distribució percentual de la irradiància solar en funció de la zona espectral.	19
<b>Taula 1.8.</b> Classificació dels principals tipus d'AEOPs.	24
<b>Taula 1.9.</b> Propietats electròniques dels òxids de ferro (Cornell i Schwertmann 1996).	29
<b>Taula 1.10.</b> Classificació de la càrrega màssica i llur relació amb el TRC.	36
<b>Taula 1.11.</b> Descripció de les diferents etapes de funcionament d'un reactor SBR.	38
<b>Taula 1.12.</b> Condicions operacionals típiques per a un SBR.	38
<b>Taula 1.13.</b> Dades de l' $\alpha$ -MPG.	47
<b>Taula 3.1.</b> Taula de productes químics utilitzats.	67
<b>Taula 3.2.</b> Paràmetres característics de l'EDAR de Manresa per a l'any 2009.	71
<b>Taula 3.3.</b> Tècniques i mètodes analítics aplicats i equipament utilitzat per a la determinació de varis paràmetres analítics.	72
<b>Taula 3.4.</b> Relació entre el rang de DBO <sub>5</sub> estimat i el volum total dins l'ampolla.	89
<b>Taula 3.5.</b> Condicions experimentals per als AOP/AEOPs.	92
<b>Taula 3.6.</b> Fotocatalitzadors preparats pel procediment A o B.	99
<b>Taula 3.7.</b> Processos inclosos i exclosos per a l'ACV dels AOP/AEOPs. Principals hipòtesis i limitacions.	111
<b>Taula 3.8.</b> Principals entrades utilitzades en l'inventari dels AOP/AEOPs.	112
<b>Taula 3.9.</b> Categories d'impacte per a l'ACV. Unitats i descripció.	113
<b>Taula 3.10.</b> Processos inclosos i exclosos per a l'ACV de l'acoblament químic-biològic. Principals hipòtesis i limitacions.	116
<b>Taula 3.11.</b> Principals entrades utilitzades en l'inventari de l'acoblament químic-biològic.	117

<b>Taula 4.1.</b> Eficiència de mineralització per als AOP/AEOPs.	136
<b>Taula 4.2.</b> Eficiències de corrent de mineralització per als AEOPs.	137
<b>Taula 4.3.</b> Temps necessari per a la degradació total de l' $\alpha$ -MPG i constants de velocitat de degradació per al tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'aquest aminoàcid, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , a pH~2,9 i 25°C (i 50 mM de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pels processos electroquímics), i per als processos de Fenton, SFF, EF i SFEF.	141
<b>Taula 4.4.</b> Intermedis aromàtics detectats entre els 10–60 minuts de tractament de 250 ml d'aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , 50 mM de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , a pH ~ 2,9 i 25°C, pel procés d'EF a 100 mA cm <sup>-2</sup> .	143
<b>Taula 4.5.</b> Àcids carboxílics alifàtics detectats durant el tractament de 250 ml d'una aigua contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d' $\alpha$ -MPG, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , a pH ~ 2,9 i 25°C (i 50 mM de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pels processos electroquímics), i pels processos de Fenton, EF, SFF i SFEF.	147
<b>Taula 4.6.</b> Valors de pH inicial i final per als diversos tractaments.	161
<b>Taula 4.7.</b> Valors corresponents a $2\theta$ , $d_{hkl}$ , i intensitat relativa dels raigs difractats pel sòlid A <sub>1</sub> , per als pics amb una intensitat relativa superior al 10%, per XRD.	180
<b>Taula 4.8.</b> Valors corresponents a $2\theta$ , $d_{hkl}$ , i intensitat relativa dels raigs difractats pels fotocatalitzadors PVDF B <sub>1</sub> i B <sub>2</sub> , per XRD.	182
<b>Taula 4.9.</b> Valors corresponents a $2\theta$ , $d_{hkl}$ , i intensitat relativa dels raigs difractats pel fotocatalitzador PE B <sub>1</sub> , per XRD.	184
<b>Taula 4.10.</b> Posició i àrea relativa dels pics del Fe 2p, O 1s i C 1s de l'espectre de XPS del sòlid A <sub>1</sub> . Composició atòmica de la mostra.	188
<b>Taula 4.11.</b> Posició i àrea relativa dels pics del Fe 2p, O 1s i C 1s de l'espectre de XPS pel fotocatalitzador PE B <sub>1</sub> . Composició atòmica de la mostra.	193
<b>Taula 4.12.</b> Posició i àrea relativa dels pics del Fe 2p, O 1s i C 1s de l'espectre de XPS pel fotocatalitzador PET B <sub>1</sub> . Composició atòmica de la mostra.	194
<b>Taula 4.13.</b> Consum de reactius i generació de productes de reacció per als diferents escenaris per una unitat funcional corresponent al 70% de mineralització.	198
<b>Taula 4.14.</b> Consum de reactius i generació de productes de reacció per als diferents escenaris per una unitat funcional corresponent al 90% de mineralització.	198
<b>Taula 4.15.</b> Temps de reacció, paràmetres elèctrics operacionals i transport associat als reactius consumits per a cada escenari tenint en compte una unitat funcional del 70% de mineralització.	199
<b>Taula 4.16.</b> Temps de reacció, paràmetres elèctrics operacionals i transport associat als reactius consumits per a cada escenari tenint en compte una unitat funcional del 90% de mineralització.	199
<b>Taula 4.17.</b> Estudi preliminar de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor de diferents substàncies mitjançant la respirometria.	210

<b>Taula 4.18.</b> Evolució temporal de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , tractada mitjançant el procés de Fenton ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM), a pH ~ 2,9 i 25°C.	211
<b>Taula 4.19.</b> Evolució temporal de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb de 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , tractada mitjançant el procés de SFF ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM), a pH ~ 2,9 i 25°C.	212
<b>Taula 4.20.</b> Evolució temporal de la biodegradabilitat i del comportament tòxic/inhibidor de 250 ml d'una aigua residual contaminada amb 500 mg l <sup>-1</sup> d'α-MPG, i en presència de 10 mg l <sup>-1</sup> de Fe <sup>2+</sup> , tractada mitjançant el procés de SFF ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM), a pH ~ 2,9 i 25°C.	214
<b>Taula 4.21.</b> Tractament dels 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM) mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat, 600 mg l <sup>-1</sup> SSV i TRH = 2 dies. Eliminació del TOC durant els primers 10 cicles de tractament.	218
<b>Taula 4.22.</b> Tractament dels 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM) mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat, 600 mg l <sup>-1</sup> SSV i un TRH = 1 dia. Eliminació del TOC durant 5 cicles de tractament consecutius als 10 cicles anteriors.	219
<b>Taula 4.23.</b> Tractament dels 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM) mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat, 600 mg l <sup>-1</sup> SSV i TRH = 2 dies. Eliminació del TOC durant els primers 10 cicles de tractament.	220
<b>Taula 4.24.</b> Tractament de 250 ml d'afluent provinent del procés de SFF ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM) mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat, 600 mg l <sup>-1</sup> SSV i TRH = 1 dia. Eliminació del TOC durant 5 cicles de tractament consecutius als 10 cicles anteriors.	220
<b>Taula 4.25.</b> Valors de TOC residual a les 12 i 24 hores de tractament biològic de fangs activats mitjançant un SBR de 500 ml de capacitat i 600 mg l <sup>-1</sup> SSV, per al tractament de 250 ml d'afluent constituït per àcid acètic, utilitzant biomassa aclimatada i no aclimatada.	223
<b>Taula 4.26.</b> Quantificació de l'amoni i del nitrat a l'efluent d'un SBR de 500 ml de capacitat i 600 mg l <sup>-1</sup> SSV, després del tractament de 250 ml d'un afluent provinent del procés de SFF ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 36,3 mM i [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 72,5 mM), per als cicles 13, 14 i 15 (TRH = 1 dia).	227
<b>Taula 4.27.</b> Entrades i transport associat a cadascun dels escenaris comparats en ambdues unitats funcionals.	229
<b>Taula 4.28.</b> Sortides, electricitat requerida i temps del procés associat a cadascun dels escenaris comparats en ambdues unitats funcionals.	230



# CAPÍTOL 7

---

## *PUBLICACIONES*



---

### **7.1. ARTICLES PUBLICATS O PENDENTS DE PUBLICACIÓ**

Serra, A.; Domènech, X.; Peral, J.; Arias, C.; Brillas, E. "Electrochemical advanced oxidation treatments of acidic aqueous solutions of the aminoacide  $\alpha$ -methyl-phenylglycine using a boron-doped diamond anode". *Journal of Environmental Engineering Management*, 2008, vol. 18, núm. 3, p. 173-181.

Serra, A.; Domènech, X.; Arias, C.; Brillas, E.; Peral, J. "Oxidation of  $\alpha$ -methyl-phenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 89, p. 12-21.

Mazille, F.; Moncayo-Lasso, A.; Spuhler, D.; Serra, A.; Peral, J.; Benítez N.L.; Pulgarin, C. "Comparative evaluation of polymer surface functionalization techniques before iron oxide deposition. Activity of the iron oxide-coated polymer films in the photo-assisted degradation of organic pollutants and inactivation of bacteria". *Chemical Engineering Journal*, 2010 (en premsa). Doi: 10.1016/j.cej.2010.03.035

Serra, A.; Domènech, X.; Brillas, E.; Peral, J. "Life cycle assessment of solar photo-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes used for the degradation of aqueous  $\alpha$ -methylphenylglycine". (Enviat a: *International Journal of LCA*).