



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escola Politècnica Superior de Gandia

ELIMINACIÓ DE PARACETAMOL MITJANÇANT CARBÓ
ACTIVAT PROCEDENT DE PNEUMÀTICS USATS

Treball Fi de Grau

Grau en Ciències Ambientals

AUTOR/A: Cantus Enguix, Paula

Tutor/a: González Romero, Juan Andrés

Cotutor/a: Mengual Cuquerella, Jesús

CURS ACADÈMIC: 2022/2023

ÍNDEX

RESUM.....	III
ABSTRACT.....	IV
1. INTRODUCCIÓ.....	1
1.1. El paracetamol com a contaminant.....	1
1.2. Procés d'eliminació de fàrmacs a les depuradores	3
1.3. El carbó actiu com a eliminant de fàrmacs.....	4
1.4. Problemàtica dels pneumàtics usats	5
1.5. De pneumàtic a carbó actiu (definició i preparació)	7
1.6. Capacitat d'adsorció del carbó actiu	8
2. OBJECTIUS	10
2.1. Objectiu general	10
2.2. Objectius específics	10
3. MATERIALS I MÈTODES.....	11
3.1. Materials.....	11
3.1.1. Aigües d'estudi	11
3.1.1.1. Característiques principals de les aigües.....	13
3.1.2. Paracetamol.....	13
3.1.2.1. Comportament àcid-base.....	14
3.1.3. Carbó actiu	15
3.2. Metodologia experimental.....	17
3.2.1. Estudi en discontinu	17
3.2.1.1. Estudi cinètic	18
3.2.2. Estudi en continu.....	19
3.3. Mètodes d'anàlisi	21
3.3.1. Caracterització de l'aigua.....	21
3.3.1.1. Anàlisi del paracetamol	21
3.3.1.2. Demanda química d'oxigen	24
3.3.1.3. Demanda bioquímica d'oxigen	24
3.3.1.4. Sòlids dissolts totals i fracció volàtil	25
3.3.2. Caracterització del carbó.....	26
3.3.2.1. Densitat aparent i densitat real.....	27
3.3.2.2. Porositat	27
3.3.2.3. Determinació de la càrrega superficial del carbó.....	28

3.3.2.4.	Determinació del punt isoelèctric	30
4.	RESULTATS	31
4.1.	Caracterització dels materials	31
4.1.1.	Propietats físiques del carbó	31
4.1.2.	Càrrega superficial.....	32
4.1.3.	Punt isoelèctric.....	33
4.1.4.	Característiques de les aigües	36
4.2.	Estudi en discontinu	37
4.2.1.	Efecte del temps de contacte	37
4.2.2.	Efecte de la temperatura.....	38
4.2.2.1.	Velocitat inicial de reacció.....	39
4.2.3.	Efecte de la concentració de paracetamol	40
4.2.4.	Efecte de la concentració de carbó actiu.....	41
4.2.4.1.	Relació sòlid-líquid	41
4.2.4.2.	Eliminació de paracetamol	42
4.2.5.	Efecte del pH.....	43
4.2.6.	Efecte de la salinitat	44
4.2.7.	Efecte de la qualitat de l'aigua.....	45
4.3.	Estudi en continu.....	47
4.3.1.	Corba de ruptura	47
4.3.2.	Capacitat de retenció	48
4.3.3.	Conductivitat i pH.....	50
5.	CONCLUSIONS	52
6.	REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.....	54

RESUM

Aquest estudi aborda una preocupació creixent: la presència del paracetamol, un contaminant farmacèutic, a les aigües residuals. Aquesta substància és nociva per a l'ecosistema aquàtic i pot tenir impactes en la salut humana. En aquest context, s'explora l'ús del carbó actiu com a mitjà per eliminar aquest contaminant, per tal de contribuir a la comprensió de com els contaminants farmacèutics poden ser tractats mitjançant tècniques d'adsorció. A més, s'utilitza un carbó actiu procedent del reciclatge de pneumàtics usats, valoritzant així aquest tipus de residu sòlid.

Durant aquest treball, s'han realitzat diversos experiments per avaluar la retenció del paracetamol pel carbó actiu sota diferents condicions. Per determinar la capacitat de retenció, s'ha estudiat el procés d'eliminació tant en discontinu com en continu, analitzant la influència de les principals variables sobre l'eficàcia d'aquest material adsorbent en la remoció del paracetamol. En concret, s'ha caracteritzat aspectes com la cinètica d'adsorció, l'estat d'equilibri i la influència del pH i la salinitat en aquest procés.

Els resultats indiquen que el carbó actiu procedent de pneumàtics usats pot ser una solució efectiva per eliminar el paracetamol de les aigües residuals, i es conclou que el rati sòlid-líquid és un factor determinant en aquesta eliminació. Per tot açò, en aquest treball aporta es destaca la prometedora eficàcia del carbó actiu en aquest context i obre la porta a futures investigacions en aquest àmbit.

Paraules clau: Carbó Actiu, Adsorció, Tractament d'aigua, Paracetamol, Eliminació.

ABSTRACT

This study addresses a growing concern: the presence of paracetamol, a pharmaceutical contaminant, in wastewater. This substance is harmful to the aquatic ecosystem and can have impacts on human health. In this context, the use of activated carbon as a means to remove this contaminant is explored to contribute to the understanding of how pharmaceutical contaminants can be treated through adsorption techniques. Furthermore, activated carbon from recycled used tires is used, thus valorizing this type of solid waste.

During this study, various experiments have been conducted to assess the retention of paracetamol by activated carbon under different conditions. To determine the retention capacity, the elimination process has been studied both in batch and continuous modes, analyzing the influence of key variables on the effectiveness of this adsorbent material in paracetamol removal. Specifically, aspects such as adsorption kinetics, equilibrium state, and the influence of pH and salinity on this process have been characterized.

The results indicate that activated carbon from used tires can be an effective solution for removing paracetamol from wastewater, and it is concluded that the solid-liquid ratio is a determining factor in this removal. Therefore, this study highlights the promising efficacy of activated carbon in this context and opens the door to future research in this field.

Keywords: Activated Carbon, Adsorption, Water treatment, Paracetamol, Removal.

1. INTRODUCCIÓ

L'ús de carbó derivat de residus com a mitjà per eliminar fàrmacs presents a l'aigua és un tema d'interès creixent en el camp de la depuració d'aigües residuals i de la protecció del medi ambient. Per abordar aquest problema, una de les tecnologies prometedores és l'ús de carbó actiu, també conegut com carbó adsorbent, que té una gran capacitat d'adsorció de molècules contaminants.

El carbó actiu és un material porós amb una àmplia àrea superficial interna que pot capturar i retenir molècules orgàniques, incloent-hi fàrmacs, mitjançant el procés d'adsorció. Mitjançant interaccions químiques, les molècules contaminants es queden atrapades a les superfícies del carbó actiu on penetren dins dels seus porus, resultant en la seva eliminació de l'aigua (Carbotecnia, 2023).

Aquesta capacitat d'adsorció del carbó actiu es realment d'interès en la seva aplicació per a l'eliminació de fàrmacs presents en l'aigua, com el paracetamol, el qual anem a estudiar en aquest treball.

1.1. El paracetamol com a contaminant

L'eliminació dels fàrmacs com el paracetamol de l'aigua pot ser una preocupació mediambiental i de salut pública per diverses raons, com per exemple la resistència a la degradació en el medi ambient i, per tant, la persistència durant llargues períodes de temps. Això pot conduir a la seva acumulació en rius, llacs, aqüífers i altres fonts d'aigua potable. També s'ha de dir que poden tenir efectes negatius sobre els organismes aquàtics, com ara peixos, amfibis i altres organismes vius. Poden alterar el seu creixement, reproducció, comportament i altres processos biològics importants (FUNLAT, 2021).

L'ús generalitzat d'antibiòtics com l'estudiat pot contribuir al desenvolupament de resistència antimicrobiana en bacteris i altres microorganismes. Això és preocupant, ja que fa que els tractaments mèdics siguin menys efectius i pot provocar problemes de salut més greus en el futur (CORDIS, 2016).

Tots sabem que els fàrmacs són dissenyats per al consum humà per a ajudar a pal·liar alguna dolència, tot i això els residus d'aquets poden acabar trobant-se a l'aigua de consum. Això pot conduir a una exposició humana inadvertida a aquests compostos a través de l'aigua potable, amb possibles efectes en la salut humana.

Triar el paracetamol com a fàrmac d'estudi per a l'eliminació d'aquest en l'aigua sorgeix degut a que el paracetamol és un dels fàrmacs més comuns i amplament utilitzats en la pràctica clínica i domèstica (AS, 2023). Això significa que té una alta probabilitat de trobar-se en l'aigua de rebuig o en fonts d'aigua potable contaminades, la seua estabilitat i persistència en el medi durant un període de temps significant implica la dificultat a degradar-se naturalment i per tant acumular-se en els ecosistemes aquàtics.

Hi ha una quantitat considerable d'estudis científics que han investigat la presència, el comportament i els possibles efectes dels fàrmacs com el paracetamol en l'aigua així com altres fàrmacs de característiques semblants. Això proporciona una base de coneixement sòlida i dades de referència per avaluar l'eficàcia de diferents mètodes de tractament i eliminació.

Aquest tipus de fàrmac pot arribar a les aigües per diverses formes (Noche, 2019):

- Excreció humana i animal: quan les persones o els animals prenen fàrmacs, una part d'aquests compostos és metabolitzada i eliminada a través de l'orina i les femtes. Aquesta excreció pot portar a la presència de fàrmacs en les aigües residuals que es generen a partir dels sistemes de sanejament i les plantes de tractament d'aigües residuals.
- Descàrrega directa: l'ús i l'eliminació inadequada de medicaments pot donar lloc a la seva descàrrega directa a l'aigua. Aquesta pràctica pot involucrar el llançament de medicaments vençuts o no utilitzats per l'aixeta o la descàrrega inapropiada en el sistema de clavegueram.
- Activitats agrícoles i ramaderes: en algunes ocasions, els fàrmacs utilitzats en l'agricultura i la ramaderia, com ara els medicaments veterinaris, poden acabar a l'aigua a través de l'ús de fertilitzants o l'escorrentia de terres agrícoles i estructures ramaderes (Arnold, 2019).
- Desbordaments i infiltració: en cas de desbordaments o infiltració d'aigües residuals no tractades o parcialment tractades, els fàrmacs presents en aquestes aigües residuals poden contaminar les aigües superficials i subterrànies.
- Rebutges de plantes de tractament d'aigües residuals: tot i que les plantes de tractament d'aigües residuals estan dissenyades per eliminar contaminants, alguns fàrmacs poden ser difícils de treure completament durant els processos de tractament i, per tant, poden persistir en les aigües residuals tractades que es descarreguen a rius o llacs.

1.2. Procés d'eliminació de fàrmacs a les depuradores

Les plantes de tractament d'aigües residuals, també conegudes com a depuradores d'aigua, utilitzen diversos processos per eliminar els fàrmacs i altres contaminants de l'aigua. Els principals processos de tractament que poden contribuir a l'eliminació dels fàrmacs són els següents (Rodríguez de Jorge, 2020):

- **Tractament físic:** aquesta etapa inicial del procés de tractament d'aigües residuals implica processos físics com la sedimentació, la flotació i la filtració. Durant aquesta fase, es poden eliminar partícules sòlides en suspensió, incloent-hi fàrmacs adsorbits en partícules més grans. No obstant això, aquesta etapa no és suficient per eliminar tots els fàrmacs dissolts.
- **Tractament biològic:** després del tractament físic, l'aigua passa per una etapa de tractament biològic. Aquest procés fa servir microorganismes, com bacteris i altres organismes, per descompondre i metabolitzar contaminants orgànics, incloent-hi fàrmacs. Els microorganismes es nodreixen de la matèria orgànica i, en alguns casos, poden metabolitzar i degradar fàrmacs presents en l'aigua residual.
- **Tractament químic:** en alguns casos, els fàrmacs poden ser resistents a la degradació biològica en el tractament biològic. Per tant, es poden utilitzar tractaments químics com a complement per eliminar els fàrmacs residuals. Aquests tractaments poden incloure l'ús d'oxidants com l'ozó, el clor o el diòxid de clor per descompondre o transformar els fàrmacs en compostos menys contaminants.
- **Tractament d'adsorció:** en algunes plantes de tractament d'aigües residuals, es pot utilitzar el procés d'adsorció per eliminar fàrmacs. Aquest procés implica l'ús de material adsorbent com el carbó actiu, que té una alta capacitat per captar i retenir molècules orgàniques, incloent-hi fàrmacs. El material adsorbent s'utilitza com a mitjà perquè els fàrmacs s'adsorbisquen a les seves superfícies, reduint així la seva concentració a l'aigua tractada (Condorchem Enviro Solutions, 2022).

És important destacar que l'eficàcia de cada procés de tractament depèn de diversos factors, com la concentració inicial de fàrmacs, les condicions de funcionament de la planta de tractament, la qualitat de l'aigua d'entrada i altres paràmetres específics de cada instal·lació.

1.3. El carbó actiu com a eliminant de fàrmacs

El carbó actiu és un material altament prometedor per a l'eliminació de fàrmacs presents a l'aigua en el tractament d'aigües residuals contaminants. Amb la seva capacitat d'adsorció, el carbó actiu és capaç de capturar i retenir molècules contaminants, incloent-hi fàrmacs com el paracetamol. Aquest material porós ofereix una àrea superficial gran amb molts punts d'unió, permetent que les molècules de fàrmacs es queden atrapades a les seves superfícies on es disposen dins dels seus porus. Això resulta en una reducció efectiva de la concentració de fàrmacs i altres contaminants orgànics a l'aigua tractada, contribuint a millorar la qualitat de l'aigua i protegir el medi ambient.

El carbó actiu té una gran àrea superficial i una estructura porosa que ofereix molts punts d'unió per a molècules contaminants. Quan les aigües residuals que contenen fàrmacs passen a través d'un sistema de tractament amb carbó actiu, les molècules dels fàrmacs es queden atrapades a les superfícies del carbó actiu o es difonen dins dels seus porus, adherint-se físicament a aquest material. Això permet la retenció dels fàrmacs en el carbó actiu, reduint la seva concentració a l'aigua tractada.

La capacitat d'adsorció del carbó actiu és un procés reversible, el que significa que, una vegada saturat amb contaminants, es pot regenerar mitjançant processos tèrmics o químics per tornar-lo a utilitzar. Això el converteix en una opció sostenible i econòmicament viable en comparació amb altres mètodes de tractament de contaminants (Vadequímica, 2022).

Els sistemes convencionals de tractament d'aigües residuals poden no ser del tot efectius per eliminar fàrmacs i altres contaminants orgànics persistents. El carbó actiu és considerat un mètode de tractament avançat que pot complementar els processos de tractament convencionals, millorant l'eliminació de fàrmacs i altres substàncies contaminants, i assegurant així que l'aigua tractada sigui d'alta qualitat abans de ser alliberada al medi ambient.

En determinats casos, l'aigua tractada pot ser reutilitzada per a diferents usos, com ara reg d'espais verds o altres aplicacions no potables. L'ús de carbó actiu en el tractament d'aigües residuals permet millorar la qualitat de l'aigua tractada, fent que sigui més segura per a la reutilització.

1.4. Problemàtica dels pneumàtics usats

Els pneumàtics usats representen un greu problema ambiental a escala global. Quan aquests pneumàtics són descartats sense les precaucions adequades, generen diverses conseqüències negatives. A continuació, es detallen algunes d'aquestes problemàtiques (ECOGREEN, 2014):

- **Contaminació Ambiental:** els pneumàtics contenen substàncies químiques i metalls pesants que poden infiltrar-se al sòl i les aigües subterrànies, contribuint a la contaminació d'aquestes fonts d'aigua i causant danys als ecosistemes terrestres i aquàtics.
- **Incendis Incontrolables:** les acumulacions de pneumàtics en llocs inadequats poden esdevenir focs difícils de gestionar, alliberant contaminants tòxics a l'atmosfera i posant en perill les comunitats properes.
- **Risc per a la Salut Pública:** els pneumàtics abandonats poden acumular aigua de pluja, creant criadors de mosquits i augmentant els riscos de malalties com el dengue i el Zika, afectant així la salut pública.
- **Impacte Visual i Qualitat de Vida:** la presència de pneumàtics usats amuntegats en entorns urbans i rurals afecta negativament la imatge del paisatge i redueix la qualitat de vida de les comunitats.

Antigament, l'obtenció de cautxú es basava principalment en l'extracció als arbres de cautxú *Hevea brasiliensis*, un procés que va contribuir a la desforestació massiva en diverses regions del món. No obstant això, a mesura que augmentava la popularització dels automòbils durant el segle XX, la demanda de cautxú es va disparar i per tant, es va fer evident la necessitat d'una font alternativa i més abundant d'aquest material (Root, 2019).

En 1909, el químic alemany Friedrich Hofmann, que treballava per a l'empresa química Bayer, va inventar el primer cautxú sintètic comercial. Aquest fet va marcar una línia ben clara en la història, ja que va permetre produir un material similar al cautxú natural sense dependre exclusivament dels arbres de cautxú. Poc després, el 1931, l'empresa química nord-americana Du Pont va aconseguir la industrialització de la fabricació de cautxú sintètic (Bolufer, 2009).

Cal recalcar que aquesta goma sintètica es produeix a partir del petroli, les empreses que produeixen cautxú sintètic solen utilitzar tecnologies i processos específics per aconseguir la seva producció de manera eficient. Però cal tenir en compte que al ser un producte derivat del petroli, té un impacte ambiental significatiu, amb un alt potencial de generar contaminació i impactes ambientals greus com ja hem comentat anteriorment.

Actualment, els pneumàtics estan compostos per una combinació de cautxú natural i cautxú sintètic. Aproximadament, al voltant del 19% del pneumàtic està compost per cautxú natural, que encara s'extreu dels arbres de cautxú en certes regions, mentre que el 24% està compost per cautxú sintètic, que és un polímer plàstic produït a partir de matèries primeres petroquímiques (U.S. TIRE MANUFACTURERS, 2020).

A la figura 1 es descriuen les parts d'una roda de vehicle .

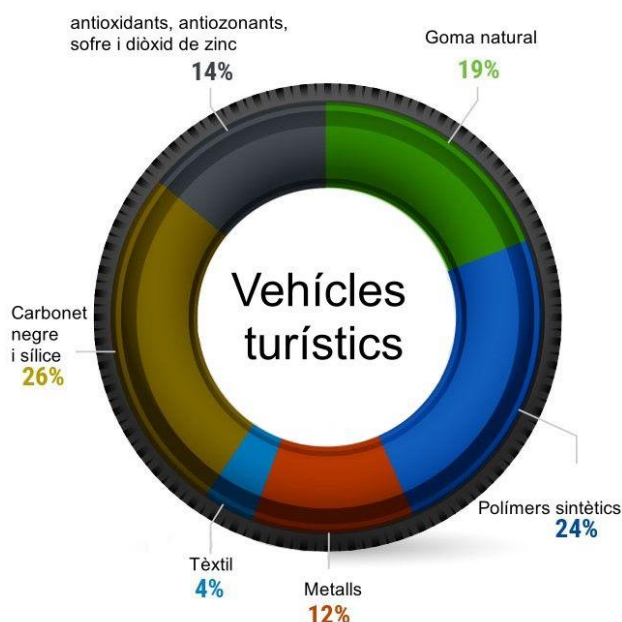


Figura 1: parts d'una roda de vehicle editada al valencià (U.S. TIRE MANUFACTURERS, 2020).

1.5. De pneumàtic a carbó actiu (definició i preparació)

El carbó actiu, es pot obtenir dels pneumàtics mitjançant un procés de piròlisi. Aquest procés implica sotmetre els pneumàtics a altes temperatures, en una atmosfera controlada amb poc o cap oxigen, per descompondre el material orgànic dels pneumàtics en diferents components. Durant la piròlisi, els pneumàtics es descomponen en gasos, oli i carbonet negre, entre altres productes (Metso, 2023).

El carbonet negre, és una forma de carbó molt porosa, que es recull com a subproducte de la piròlisi dels pneumàtics. Aquest carbonet negre és posteriorment processat i activat per augmentar la seva porositat i àrea de superfície.

Aquest procés d'activació implica sotmetre el carbonet negre a altes temperatures i vapor d'aigua per crear una estructura altament porosa que té una gran capacitat d'adsorció (IQR, 2020).

El carbó actiu obtingut d'aquesta manera és utilitzat en diverses aplicacions, com ara la purificació d'aigua, la filtració d'aire, la desodoració, el tractament de gasos contaminants i moltes altres aplicacions industrials i mediambientals, gràcies a la seva excepcional capacitat d'adsorció. Aquesta és una manera efectiva de reciclar pneumàtics usats i aprofitar el carbó actiu que s'obté durant el procés de piròlisi per crear un producte útil i valuós (Carbotecnia, 2023).

La porositat del carbó actiu es classifica en tres tipus principals: micro porositat, meso porositat i macro porositat. La micro porositat fa referència a petits porus amb diàmetres inferiors a 2 nm, la meso porositat es refereix als porus amb diàmetres entre 2 nm i 50 nm, mentre que la macro porositat són porus de mida superior a 50 nm (IQR, 2020).

Aquesta estructura porosa i àrea superficial gran permeten que el carbó actiu tingui una capacitat d'adsorció molt elevada. Les molècules contaminants es queden atrapades a les parets dels porus mitjançant forces d'atracció, com ara forces de van der Waals o interaccions dipol-dipol. Això fa que el carbó actiu sigui eficaç per eliminar una àmplia gamma de contaminants orgànics, incloent-hi fàrmacs, compostos orgànics volàtils, productes químics industrials i altres substàncies no desitjades (IQR, 2020).

El carbó actiu es prepara mitjançant el procés d'activació, que implica augmentar la porositat i l'àrea superficial del carbó per millorar la seva capacitat d'adsorció.

Hi ha diferents mètodes de preparació del carbó actiu, incloent-hi l'activació química i l'activació física. A continuació, es descriuen breument els dos mètodes més comuns (Carbotecnia, 2023):

- **Activació química:** en aquest mètode, el carbó es tracta amb un agent oxidant, com àcid fosfòric, hidròxid de potassi, hidròxid de sodi o altres compostos químics. El procés es realitza a altes temperatures, generalment entre 500 °C i 600 °C. Durant aquest tractament, l'agent oxidant elimina substàncies volàtils i altres components orgànics del carbó, creant una estructura porosa amb àrea superficial gran. Aquest procés també pot implicar la impregnació del carbó amb l'agent oxidant abans de la piròlisi (Carbotecnia, 2023).
- **Activació física:** aquest mètode utilitza processos físics per augmentar la porositat del carbó. S'inicia amb un carbó ja existent, que es sotmet a temperatures elevades, generalment entre 600 °C i 1100 °C, en presència d'un gas o vapor oxidant, com ara vapor d'aigua o diòxid de carboni. Aquest procés de piròlisi i gasificació causa una pèrdua de substàncies volàtils i altres components orgànics, deixant una estructura porosa amb una major àrea superficial (Carbotecnia, 2023).

Després del procés d'activació, el carbó actiu es sotmet a un procés de rentatge per eliminar els residus de l'agent oxidant o altres contaminants. Aquest rentatge es pot realitzar amb aigua destil·lada o altres dissolvents apropiats.

1.6. Capacitat d'adsorció del carbó actiu

La capacitat d'adsorció és una propietat fonamental i essencial dels materials adsorbents, com ara el carbó actiu, que els permet retenir substàncies i molècules contaminants de l'entorn que els envolta.

Perquè un material siga adsorbent, ha de tenir algunes característiques específiques que afavorisquen el procés d'adsorció de molècules o substàncies contaminants. Algunes de les característiques són (DOM, 2006):

- **Àrea superficial elevada:** el material ha de tenir una àrea superficial gran per proporcionar molts punts d'unió on les molècules contaminants poden adherir-se. Això es pot aconseguir mitjançant una estructura porosa, que augmenta l'àrea superficial disponible.
- **Estructura porosa:** la presència de porus és essencial perquè les molècules contaminants puguin penetrar dins del material i ser retingudes.

- Elevada capacitat d'adsorció: l'adsorbent ha de tenir una gran capacitat per a retenir una quantitat significativa de contaminants, cosa que permetrà una eficaç eliminació d'aquestes substàncies de l'entorn.
- Selectivitat: pot ser que per algun motiu es desitge retindre uns contaminants per damunt d'altres, cosa que pot ajudar a la separació de diverses substàncies. El carbó actiu no té una selectivitat característica elevada però aquesta qualitat es pot elevar modificant la seua superfície o tractant-lo amb diverses substàncies químiques.
- Estabilitat química: no cal dir que l'adsorbent ha de ser estable químicament per a poder realitzar la seua capacitat adsorbent de forma estable i continuada.
- Facilitat de regeneració: per a alguns materials adsorbents, és important que puguin ser regenerats, és a dir, que es pugui eliminar els contaminants retinguts i tornar a utilitzar-los. Això afavorirà la seua reutilització i sostenibilitat.

En contraposició encara que el material estudiat pugui tenir més o menys capacitat d'adsorció, aquesta es pot veure afectada per els paràmetres següents:

- El pH de la solució pot afectar la càrrega superficial del carbó actiu i les càrregues dels ions o molècules que es volen adsorbir. Els grups funcionals presents en la superfície del carbó poden ser carregats positivament o negativament depenent del pH.
- La conductivitat elèctrica d'una solució està relacionada amb la concentració d'ions en la solució. Una alta conductivitat pot indicar una concentració elevada d'ions, cosa que pot afectar la competència pels llocs d'adsorció a la superfície del carbó. Una conductivitat més baixa pot afavorir una millor interacció entre les molècules a adsorbir i el carbó.
- La temperatura pot afectar la velocitat de les reaccions químiques i les interaccions moleculars. Un augment de la temperatura pot augmentar l'energia cinètica de les molècules, el que pot afavorir la seua difusió i interacció amb la superfície del carbó. No obstant això, els efectes de la temperatura poden variar en funció dels components de la solució i les propietats del carbó.

Durant el següent treball estudiarem totes aquestes variables principals i secundàries per a profunditzar en el cas del carbó actiu com a adsorbent del paracetamol i donar una idea més detallada de les seues propietats i característiques.

2. OBJECTIUS

Aquest treball de final de grau té com a objectiu principal l'estudi del carbó actiu com a adsorbent del paracetamol, degut a la problemàtica amb els pneumàtics usats i una possible segona vida a aquests amb el carbó derivat ja que posseeix unes qualitats adsorbents prou interessants per a estudiar.

2.1. Objectiu general

L'objectiu principal d'aquesta investigació experimental és avaluar l'eficàcia del carbó actiu en l'eliminació del paracetamol present en aigües, i analitzar la influència de les principals variables sobre la capacitat d'eliminació del paracetamol per part del carbó actiu.

2.2. Objectius específics

- Caracteritzar les propietats més rellevants del carbó actiu.
- Analitzar l'efecte del temps de contacte en la remoció de paracetamol i establir la velocitat inicial de reacció.
- Estudiar l'efecte de la concentració inicial i el rati sòlid-líquid influeixen en la remoció.
- Estudiar la influència del pH i conductivitat sobre el procés d'interacció entre el carbó i el contaminant.
- Estudiar l'efecte de la temperatura sobre el procés d'adsorció.
- Caracteritzar la remoció de paracetamol en continu, mitjançant l'ús d'una columna de llit fix.
- Avaluar l'adsorció de paracetamol en diferents tipus d'aigües per tal d'entendre com els paràmetres de l'aigua afecten a l'adsorció de paracetamol.

3. MATERIALS I MÈTODES

En aquesta secció, es descriurà en detall tot el material i les metodologies utilitzades per a realitzar aquest estudi. Això inclourà informació sobre les aigües analitzades, el carbó actiu utilitzat, i els procediments específics que es van seguir per a realitzar les proves i anàlisis necessàries.

3.1. Materials

En aquest apartat del treball, es descriuran detalladament les aigües emprades per realitzar l'estudi sobre l'adsorció del paracetamol mitjançant el carbó actiu derivat de pneumàtics, com la seua procedència i el seu tractament posterior a l'hora d'analitzar-les. Aquestes aigües, amb diferents fonts i característiques, proporcionaran un espectre de condicions diverses per avaluar l'eficàcia de l'adsorció, a més es descriuran les seues característiques principals com el pH i la conductivitat, en apartats següents ja s'explicaran altres característiques addicionals estudiades. D'altra banda, es farà referència al carbó actiu obtingut a partir de pneumàtics, indicant les seues característiques físiques i químiques.

Aquesta secció proporcionarà una comprensió completa dels materials utilitzats en l'estudi i establirà la base per als resultats i les conclusions presentats en les següents parts del treball.

3.1.1. Aigües d'estudi

L'aigua utilitzada predominant durant tot l'estudi va ser l'aigua desionitzada. Al tractar-se d'una aigua purificada, sense ions i/o contaminants, no provoca interferències a l'hora de fer els assajos d'adsorció i la seua baixa conductivitat i naturalesa neutra permeten un control precís de variables en estudis comparatius.

Així mateix es va ampliar l'estudi amb tres tipus d'aigua més, com son l'aigua provinent de l'efluent de l'Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) La Safor-Gandia, l'aigua del port de Gandia i l'aigua del riu Serpis, totes tres amb característiques diferents per a fer un estudi més complet.

En la figura 2 es mostren els punts específics d'on es van prendre les mostres.

Les aigües van ser replegades amb bidons on seguidament es van filtrar amb un sistema de filtració per buit per a eliminar qualsevol partícula gran i sòlids suspesos. Així, l'estudi es va realitzar amb la fracció filtrada d'aquestes aigües.



Figura 2: imatge satèl·lit de la zona del port de Gandia amb els punts de mostreig de les diferents aigües d'estudi. Font: Google Earth.

3.1.1.1. Característiques principals de les aigües

Les principals característiques de les diferents aigües (aigua del port de Gandia, aigua del riu Serpis, aigua de l'EDAR de Gandia), son el pH i la conductivitat, a la Taula 1 es poden veure els valors d'aquest per a cada tipus d'aigua.

Les mesures del pH es van realitzar mitjançant un pH-metre Crison (pH-Meter BASIC 20+), convenientment calibrat amb patrons de pH 4.7 i 9.2. Per la seua part la mesura de la conductivitat de les aigües es va realitzar mitjançant un conductímetre Crison (CM 35) prèviament calibrat amb una dissolució patró de KCl 0.01M.

Taula 1: pH i conductivitat de les diferents aigües.

	Aigües			
	DESIONITZADA	EDAR	SERPIS	PORT
pH	5.5	8.2	8.12	8.0
Conductivitat (mg/L)	1.2	807.0	247.7	27115.2

3.1.2. Paracetamol

El paracetamol ha sigut el contaminant d'estudi per a tot el nostre treball. Partint d'una solució mare coneguda de 2000 ppm (parts per milió) es va adaptar mitjançant dilució amb aigua desionitzada, fins aconseguir uns nivells més còmodes per a la realització d'experiments.

La concentració de 30 ppm és el valor d'estudi base en les nostres investigacions, es a dir, el nivell a comparar amb altres inferiors o superiors a ell. El rang d'estudi amb diferents concentracions és; 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm, 120 ppm i 200 ppm.

L'elecció d'aquesta concentració base l'hem realitzat a partir d'aquests següents factors:

- **Detecció òptima:** La concentració de 30 ppm es troba dins del rang de detecció dels mètodes analítics utilitzats.
- **Eficiència experimental:** Treballar amb una concentració de 30 ppm redueix la quantitat de paracetamol necessària per als experiments, la quantitat de reactius i les despeses associades.

3.1.3. Carbó actiu

El carbó actiu, figura 4, conegut també com a carbó activat o carbó adsorbent, és un material àmpliament utilitzat. La seva estructura única i la seva alta superfície específica li confereixen propietats d'adsorció excepcionals, permetent-li capturar i retenir molècules contaminants i impureses.

A continuació en la taula 2 es mostrarà un llistat de característiques químiques per a donar una introducció al que serà el nostre material per al estudi d'adsorció del paracetamol (Sales L., 2012). Les propietats físiques es comenten en apartats posteriors on s'indica la metodologia de cada un dels paràmetres analitzats.



Figura 4: material adsorbent (carbó actiu derivat de pneumàtics).

Taula 2: composició química del carbó actiu.

Tipus d'anàlisi	Resultats	Unitats
Anàlisi elemental		
Contingut en carboni	81,7	% p/p
Contingut en hidrogen	0,4	% p/p
Contingut en nitrogen	0,4	% p/p
Contingut en sulfur	3,0	% p/p
HAPs		
Naftalè	1637	µg/Kg
Acenaftilè	3,8	µg/Kg
Acenaftè	168	µg/Kg
Fluorè	88	µg/Kg
Fenantrè	85	µg/Kg
Antracè	30	µg/Kg
Fluorantè	14	µg/Kg
Piren	19	µg/Kg
Crisè	4,8	µg/Kg
ICP-MS		
Antimoni	4350	µg/l
Arsènic	1060	µg/l
Bari	11700	µg/l
Cadmi	2800	µg/l
Crom	9890	µg/l
Cobalt	314000	µg/l
Coure	150000	µg/l
Plom	53500	µg/l
Mercuri	<100	µg/l
Níquel	10600	µg/l
Seleni	<5000	µg/l
Contingut en cendra (a 550°C)	13	% p/p

3.2. Metodologia experimental

En aquest apartat es detalla la metodologia utilitzada per a cada experiment que es van realitzar, tant de forma discontinua com de forma continua.

En els estudis realitzats de manera discontinua, es van dur a terme experiments puntuals on es van preparar mostres amb condicions específiques i es va avaluar la seva adsorció en el carbó actiu. Aquest enfocament ens va permetre analitzar com canviava la capacitat d'adsorció en funció de la concentració inicial i altres paràmetres, proporcionant dades puntuals.

D'altra banda, es va realitzar un estudi de manera continua, on es va passar una corrent continu de solució amb paracetamol a través d'una columna de carbó actiu. Aquest estudi ens va permetre avaluar com el sistema es comportava en condicions de flux continu, proporcionant informació crucial sobre la dinàmica del procés i la seua possible aplicació en el tractament d'aigües.

3.2.1. Estudi en discontinu

Per a aquest estudi, es van realitzar tres conjunts d'experiments, taula 3, cadascun amb diferents ratis de carbó actiu i variant les concentracions del contaminant.

Es van preparar les solucions a partir d'una dilució amb aigua desionitzada que prepararem de la concentració mare. A continuació, en uns matrassos Erlenmeyer, es van mesclar la quantitat requerida de carbó actiu i 50 mL dissolució de paracetamol, tot per a aconseguir el rati desitjat. Les mostres es van mantenir en agitació continua (180 rpm) durant 72 hores. Per tal d'assegurar una temperatura constant es va emprar una cambra termostàtica. A la Taula 3 s'indiquen els 3 tipus d'experiments realitzats, modificant condicions de temperatura (10, 20, 30 °C) i/o rati sòlid-líquid, o be la concentració de contaminant (0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, i 200 ppm).

A continuació, cada mostra es va filtrar amb un filtre Whatmann de 0.47 micres. Quan la solució estava molt torba, prèviament a la filtració, utilitzarem la centrífuga (LBX MC 5000 series). A més, es va mesurar el pH i conductivitat elèctrica. Per últim, es va determinar la concentració final de paracetamol a la dissolució per UV-vis (mitjançant l'espectrofotòmetre Genesys 10S Vis). La diferència de concentració respecte al valor inicial, es va considerar com la quantitat de paracetamol retinguda pel carbó actiu durant el procés de contacte. Per a cada assaig, es va incloure una mostra de referència, sense presència del contaminant, o "blanc", per tal de tenir un punt de referència.

Taula 3: condicions experimentals dels estudis d'equilibri.

	EQUILIBRI 1	EQUILIBRI 2	EQUILIBRI 3
Aigua	Sintètica	Sintètica	Sintètica
Temperatura	20°C	20°C	20°C
Rati	0,1 g/L	1 g/L	10 g/L
Volum dissolució	80 mL	50 mL	25 mL
Concentració del paracetamol	0-80 mg/L	0-80 mg/L	0-200 mg/L
Nº de mostres	8	8	11

3.2.1.1. Estudi cinètic

En el context de l'estudi cinètic, es va realitzar una sèrie d'assajos que van involucrar diferents ratis de carbó actiu-aigua així com temperatures, tot i mantenint la mateixa concentració inicial de paracetamol. Aquest experiment es va desenvolupar durant un període de set dies, durant els quals es van mesurar la quantitat de contaminant al espectrofotòmetre a diferents instants durant els set dies de l'estudi, fins observar que la quantitat de paracetamol a la solució arribava a un equilibri, (punt ja no s'elimina més paracetamol), o s'elimina molt lentament degut a una velocitat d'eliminació que ja era molt baixa.

Per a cada mostra que realitzàrem, hi havia una mostra de referència anomenada "blanc" (mostra sense contaminant), per a tenir un punt de referència, per tant vàrem obtenir dades detallades sobre l'absorbància en funció del temps en la cinètica d'eliminació del paracetamol.

En la taula 4 es detallen les dades de les cinètiques realitzades.

Taula 4: dades dels estudis de cinètica realitzats.

	CINÈTICA 1	CINÈTICA 2
Aigua	Sintètica	Sintètica
Temperatura	10-20-30 °C	10-20-30 °C
Rati	0.13 g/L	1.13 g/L
Concentració del paracetamol	30 mg/L	30 mg/L
Nº de mostres per a cada temperatura	8 amb PC 8 blancs	8 amb PC 8 blancs
Temps d'exposició	7 dies	7 dies

3.2.2. Estudi en continu

Per a l'estudi en forma contínua utilitzarem una columna d'adsorció. Aquesta columna, consistia en un tub de vidre emprat per permetre que una corrent continu d'aigua passés a través de la columna.

A través d'aquesta configuració, vam ser capaços de controlar amb precisió el flux d'aigua que interaccionava amb el carbó actiu.

Observarem i mesurarem les respostes en temps real, permetent-nos obtenir dades detallades sobre com la quantitat de paracetamol varia en resposta a la interacció amb el carbó actiu. Aquest assaig en continu ens va permetre aprofundir en la dinàmica de l'adsorció del paracetamol, obtenint una perspectiva més àmplia i precisa de com aquestes interaccions es desenvolupen en un entorn continu i constant.

Les característiques més rellevants d'aquest assaig estan situades a la taula 5.

Taula 5: característiques del assaig en continu.

Aigua	Desionitzada
Concentració de paracetamol	30 mg/L
Diàmetre de la columna	10 mm
Altura del carbó a la columna	12 cm
Quantitat de carbó	5 g
Volum entrant	6.75 L
Temps en funcionament	7.50 dies
Cabal	0.90 L/dia

La columna era de llit fix de vidre, on vàrem col·locar inicialment una capa de 0.8 cm d'alçada de petites esferes de vidre d'1 mm de diàmetre, servint com a suport per al material adsorbent i assegurant una distribució adequada del flux. A continuació, es va introduir la quantitat de carbó indicada a la Taula 5, i per a finalitzar, cobrírem el material amb una altra capa de 0.5 cm d'alçada feta amb esferes de vidre. Aquesta configuració va garantir que el flux d'aigua mantingués una interacció uniforme amb el material adsorbent al llarg de la columna.

Mitjançant una bomba peristàltica (Watson Marlow 101U/R), el flux d'aigua passava del nostre recipient inicial, on hi havia la solució amb paracetamol, i arribava a la columna. A partir d'aquest punt, a la columna es produïa la retenció de paracetamol per part del carbó actiu. El flux d'aigua seguia el seu camí fins al punt efluent, on mitjançant tubs es podien recollir mostres puntuals. A més, es va utilitzar una toma de mostres automàtica emprant un mostrejador automàtic (Sigma 900). Durant unes 180 hores de funcionament continu, es mesuraren les condicions de concentració de fàrmac, pH i conductivitat a l'efluent, en intervals variables de 5 min, al inici, arribant a intervals de 4 hores cap al final de l'estudi.

A la figura 5 es mostra la columna de llit fix amb la bomba peristàltica a l'esquerra, a més de la font de subministrament de la solució amb contaminant.

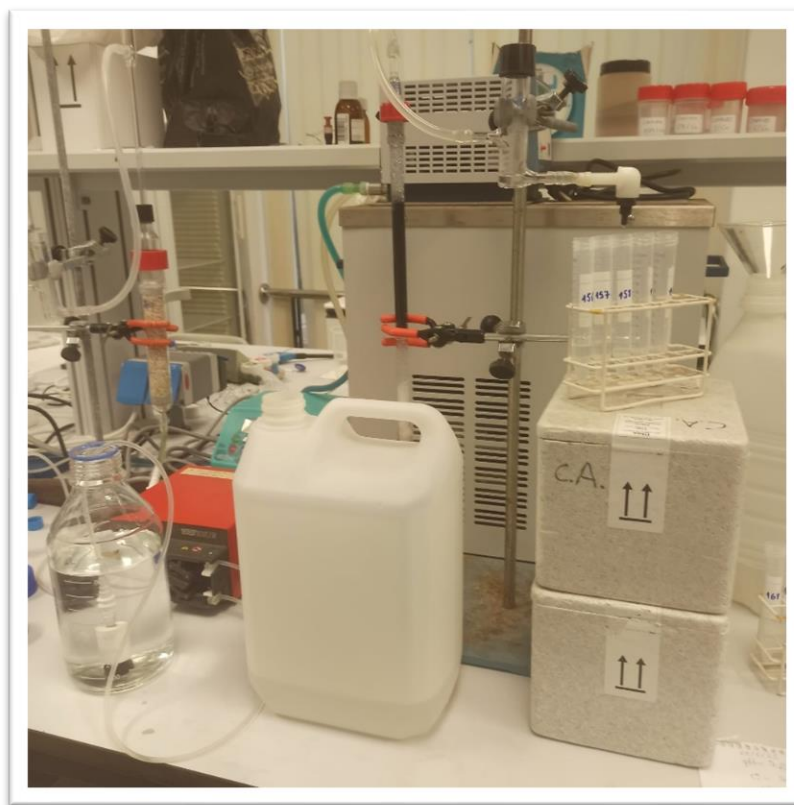


Figura 5: dispositiu experimental per a l'assaig en continu.

3.3. Mètodes d'anàlisi

En aquest apartat es recopila la informació necessària per a l'avaluació dels paràmetres que caracteritzen els diferents materials.

3.3.1. Caracterització de l'aigua

En aquest treball s'han dut a terme diversos estudis utilitzant aigua desionitzada com a referència, però també s'han emprat mostres d'aigua de mar provinent del port de Gandia, aigua de riu del riu Serpis i aigua d'efluent de l'EDAR de Gandia.

Els paràmetres que s'han estudiat són el pH, la Conductivitat Elèctrica (CE), la demanda química d'oxigen (DQO), la demanda bioquímica d'oxigen o (DBO_5), els sòlids dissolts totals (SDT) i els sòlids dissolts volàtils (SDV). Aquests paràmetres ofereixen una informació valuosa sobre la concentració de contaminants, la matèria orgànica i altres components que afecten la qualitat de l'aigua.

L'ús d'aigua desionitzada com a punt de partida permet establir una base per comparar les diferents mostres d'aigua analitzades i entendre com varien els paràmetres en diferents tipus d'aigua. La incorporació d'aigua de mar, aigua de riu i aigua de depuradora amplia el nostre estudi, proporcionant una visió més completa de com pot afectar la qualitat de l'aigua de diversos entorns.

3.3.1.1. Anàlisi del paracetamol

Per a determinar la concentració de paracetamol a les mostres, s'ha emprat un espectrofotòmetre UV-vis (Genesys 10S). En primer lloc, s'ha establert la longitud d'ona on té lloc la màxima absorbància al pic. Mitjançant la representació dels espectres llegits al espectrofotòmetre s'ha establert la longitud d'ona del pic, com es mostra en la figura 6.

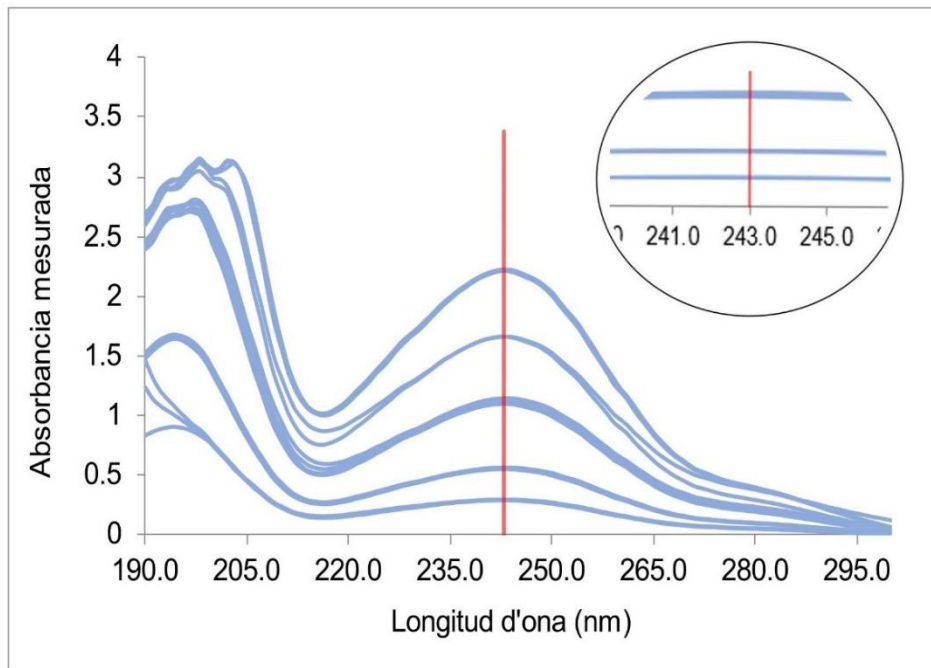


Figura 6: espectres UV-vis, a diferents concentracions de paracetamol.

A la figura 6 podem veure la recta de color roig que passa pel valor màxim del pic dels espectres, la qual es correspon a la longitud d'ona de 243 nm.

En segon lloc, s'ha realitzat un calibratge amb patrons de concentració coneguda. A partir les valors d'absorbància a 243 nm, es va construir la nostra corba de calibratge, que ens va permetre establir una relació entre l'absorbància i la concentració de paracetamol, segons es mostra a la figura 7. El procés es va realitzar per triplicat

Mitjançant una regressió lineal, es va determinar l'equació d'ajust o recta de calibratge. Aquesta equació ens va permetre traduir les mesures del nostre mètode analític en valors quantitius que reflectiren les concentracions reals de paracetamol presents a les mostres en qüestió.

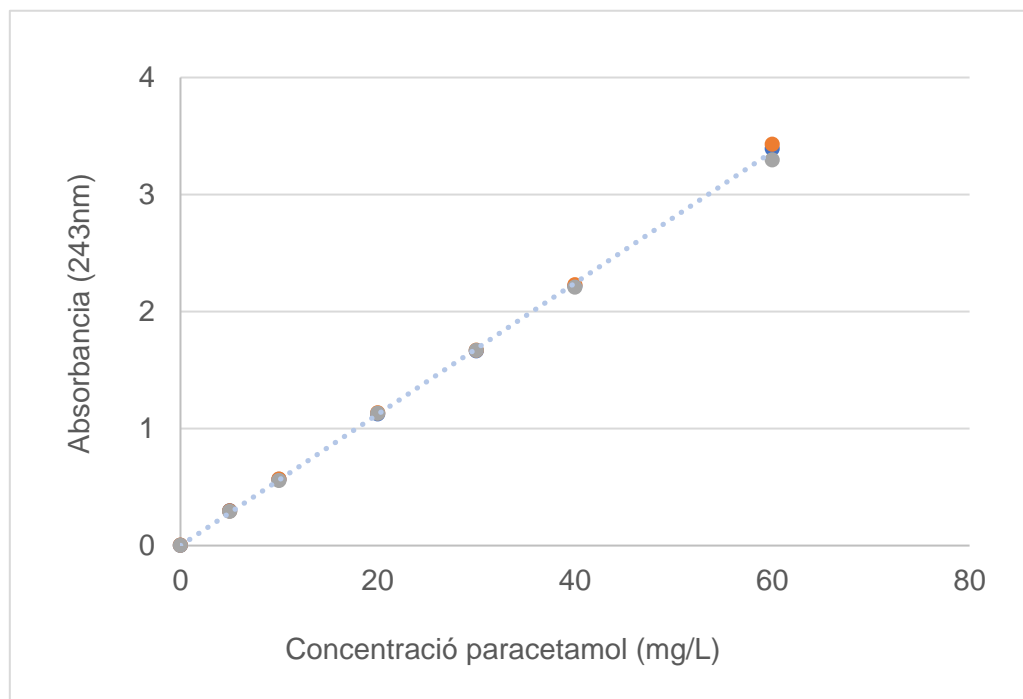


Figura 7: Recta del calibrat del paracetamol.

Els intervals de la recta de calibrat van de 0 fins 60 mg/L ja que en aquest interval és on hi havia menys marge d'error, amb una R^2 de 0.9998.

A l'equació 1 es pot observar els paràmetres de la recta d'aquest calibrat.

$$Y = 0,0559 \cdot X + 0,0033 \quad (1)$$

3.3.1.2. *Demanda química d'oxigen*

La Demanda Química d'Oxigen (DQO) és una mesura de la quantitat total de matèria orgànica oxidable present en una mostra d'aigua o efluent. És un indicador de la quantitat de contaminants orgànics presents, com ara àcids orgànics, aldehids, cetones i altres compostos que poden ser oxidats mitjançant agents químics potents (Aquanova, 2020).

La DQO es determina mitjançant l'oxidació química de la matèria orgànica present en una mostra d'aigua. El mètode SB1500/150 (METRIA) és el que vàrem utilitzar per a aquest propòsit on, la DQO es mesura seguint una reacció química específica que oxida la matèria orgànica de la mostra. La quantitat d'oxigen consumida durant aquesta oxidació és proporcional a la quantitat de matèria orgànica present.

Primerament utilitzarem unes cubetes de reacció que contenen l'agent oxidant com el dicromat de potassi ($K_2Cr_2O_7$), i afegirem 2 mL de les diferents aigües com l'aigua de riu i l'aigua de l'EDAR. L'aigua de mar no es va analitzar degut al seu escàs contingut, per davall del límit de detecció.

Seguidament col·locarem els vials al termostator (MERCK TR 300) durant dos hores a $150^{\circ}C$, on després del temps establert i deixant-ho refredar vàrem mesurar la concentració en un fotòmetre (NOVA 60 MERCK), utilitzant una calibratge previ amb mostres de referència amb DQO coneguda. Finalment, es va convertir la lectura d'absorbància en valors de DQO en mg/L o ppm.

3.3.1.3. *Demanda bioquímica d'oxigen*

La Demanda Bioquímica d'Oxigen durant 5 dies (DBO_5) és una mesura de la quantitat d'oxigen dissolt que és consumida per microorganismes aeròbics en la degradació bioquímica de la matèria orgànica present en una mostra d'aigua (Aquanova, 2020). La DBO_5 és una de les proves més comunes i importants en l'anàlisi de qualitat de l'aigua, especialment en l'aigua residual i en estudis ambientals per referir-se a la matèria orgànica biodegradable.

La DBO_5 es mesura al llarg d'un període específic de temps, durant el qual les mostres d'aigua es mantenen en condicions controlades que permeten la degradació de la matèria orgànica per part dels microorganismes.

Per a preparar les mostres agafarem dos botelles especials, botelles BOD (Biochemical Oxygen Demand), figura 8, on afegirem 430 mL d'aigua de riu i aigua d'EDAR, respectivament. Com succeïa en la DQO respecte a l'aigua de mar, en aquest cas tampoc vàrem determinar la DBO_5 . Aquestes botelles son tancades hermèticament durant 5 dies a 20°C i amb agitació magnètica (Agimatic-N).

Després de la incubació, es va mesurar la quantitat final de mg d'O_2 per el volum d'aigua, gràcies al respiròmetre (WTW OxiTop®).



Figura 8: Botelles BOD amb tap Oxitop per al estudi de la DBO_5 .

3.3.1.4. Sòlids dissolts totals i fracció volàtil

Com s'ha indicat anteriorment, les mostres d'aigua han estat prèviament filtrades i s'ha eliminat les partícules sòlides en suspensió. Per tant, només ens quedaran a l'aigua només els components dissolts. Per tal de determinar els sòlids dissolts presents, l'aigua resultant es mesura amb un volum determinat i es seca durant 24 hores en una estufa (SELECTA), pesant-se els sòlids romanents amb una balança (ABT 220-4M). La relació entre els sòlids i el volum inicial d'aigua representa els sòlids dissolts totals presents en la mostra.

A continuació es realitza un altre procés de calcinació en un forn-mufla (Selecthorn), figura 9, fins una temperatura de 550°C durant dues hores. En aquest procés, la matèria orgànica es descompon en gasos.

Un cop finalitzada la calcinació, es pesa la mostra assecada i s'obté la massa dels sòlids dissolts volàtils (SDV), que és la part dels sòlids que es perden com a gas a una temperatura elevada. Aquests sòlids estan formats principalment per matèria orgànica que es degrada durant el procés de calcinació. La mesura dels SDV pot relacionar-se amb la quantitat de matèria orgànica biodegradable en la mostra d'aigua.

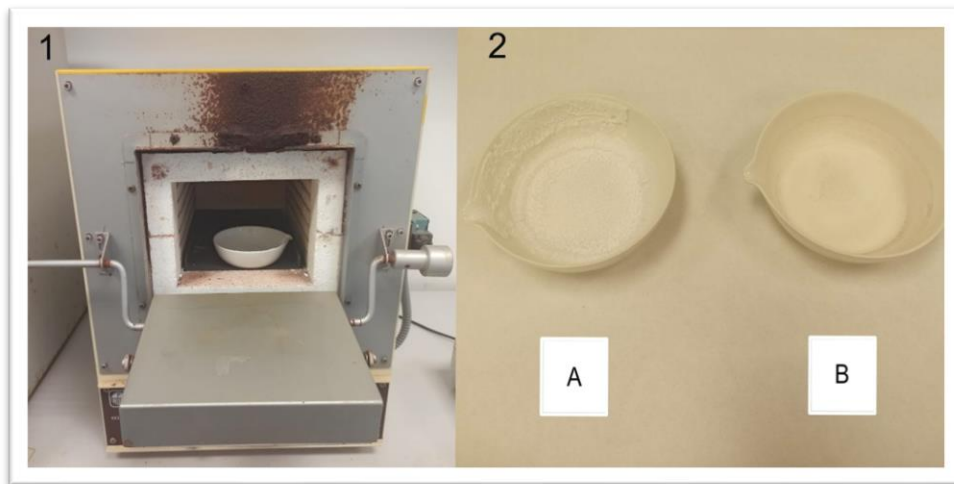


Figura 9: 1) Mufra amb cressol de porcellana per al estudi dels SDV. 2) A (Aigua provinent de la EDAR); B (Aigua provinent del riu Serpis).

3.3.2. Caracterització del carbó

Dins d'aquest apartat, s'explica el procediment de determinació de les propietats físiques (estructura porosa i densitat) del carbó en el que estem treballant amb l'objectiu d'entendre com aquest material té la capacitat d'adsorbir i eliminar contaminants farmacèutics. A més, es pretén determinar el seu comportament químic mitjançant la determinació de la seua càrrega superficial i punt isoelèctric. La comprensió d'aquests aspectes de la caracterització del carbó actiu és essencial per a l'optimització del seu ús en processos de tractament d'aigües residuals i el desenvolupament de tecnologies més respectuoses amb el medi.

3.3.2.1. Densitat aparent i densitat real

La densitat aparent (ρ_a) es refereix a la massa d'un material per unitat de volum, tenint en compte els buits presents entre les partícules del mateix material. Per a la determinació de la densitat aparent del carbó actiu, es mesura un volum d'aigua conegut (V_o), a continuació s'addiciona una quantitat en massa coneguda de carbó ($m_{\text{carbó}}$) i es determina el volum ocupat pel sòlid ($V_{\text{sòlid}}$). Finalment podem veure l'operació a l'equació 2.

$$\rho_a = \frac{m_{\text{carbó}} \text{ (g)}}{V_{\text{sòlid}} \text{ (cm}^3\text{)}} \quad (2)$$

La densitat real (ρ_r), és la veritable densitat del material, ja que no es tenen en compte els espais en buit, és a dir, la massa que tindria si no hi hagués cap buit entre les seves partícules. En l'equació 3 es pot veure el procediment emprat, on el ($V_{\text{desplaçat}}$) és el volum total que apareix al afegir sòlid menys el volum que hi havia inicialment.

$$\rho_r = \frac{m_{\text{carbó}} \text{ (g)}}{V_{\text{desplaçat}} \text{ (cm}^3\text{)}} \quad (3)$$

3.3.2.2. Porositat

La porositat (Θ) és una propietat clau del carbó actiu ja que té un paper fonamental en la seva utilitat com a material adsorbent.

El carbó actiu es conegut per la seua alta porositat, aquests espais buits són els responsables de proporcionar una superior capacitat d'adsorció i permet la captació i retenció de molècules contaminants o substàncies químiques en la seva estructura.

Per a determinar la quantitat de porus que corresponen al nostre material emprarem l'equació que relaciona les dades que resulten de les equacions de les densitats; equació 2 i equació 3. Així la porositat ve donada per l'equació 4 en tant per cent.

$$\theta = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r} * 100 \quad (4)$$

3.3.2.3. *Determinació de la càrrega superficial del carbó*

El coneixement de la càrrega superficial ajuda a seleccionar les condicions òptimes per a la interacció del material amb les espècies presents en la solució i a optimitzar els processos d'adsorció i separació.

El carbó actiu és un material altament porós amb una superfície activa, rica en grups funcionals, com ara grups àcid-carboxílic i grups bàsics-amina. Aquests grups funcionals poden presentar càrregues positives o negatives, que interactuen amb les espècies ionitzades presents en una solució. En funció del pH de la solució, els grups funcionals poden ser protonats (adquirir una càrrega positiva) o desprotonats (adquirir una càrrega negativa).

Per a calcular la quantitat de càrrega negativa que té el nostre carbó actiu procedim a valorar-lo amb una base forta, com per exemple l'hidròxid de sodi, que en afegir-lo al carbó actiu produeix la desprotonació dels grups ionitzables forts i febles continguts en ella i que contribueixen a la càrrega total negativa (Pholosi, 2013).

Per tal de determinar aquesta càrrega es pren un pes aproximat de 0,25 g de carbó actiu i es disposa en un erlenmeyer amb tap, i s'afegeixen 25 mL d'una dissolució de NaOH 0.1 M. A continuació, es va col·locar en un agitador magnètic (WTW™ OXITOP IS12) durant 24 hores. Després de les 24 hores de contacte, es va separar el líquid del sòlid mitjançant centrifugació, es va prendre una alíquota de 10 mL i se'ls hi afegiren 15 mL d'una dissolució d'HCl 0.1 M per prevenir qualsevol possible dissolució de CO₂ atmosfèric.

Com a indicador, vàrem utilitzar un indicador com la fenolftaleïna per a determinar el punt de viratge. Es va fer servir una bureta amb un agitador magnètic (Agimatic-N) a 300 rev. i es va anar afegint NaOH 0.1 M, controlant en quan es produïa el canvi de color, figura 10.

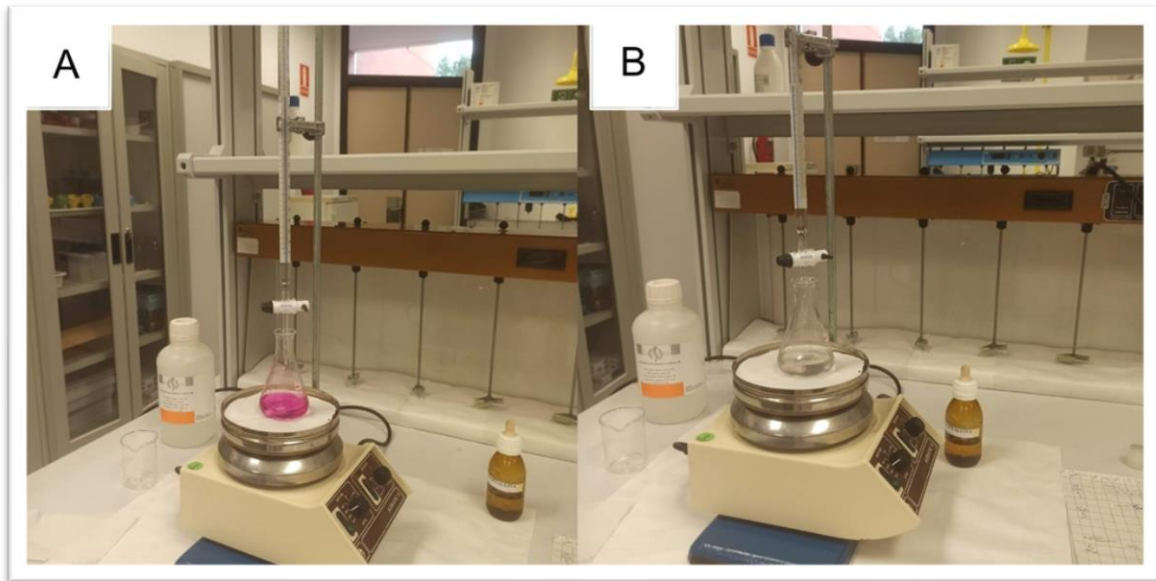


Figura 10: Valoració de les dissolucions àcides o bàsiques per determinar la càrrega superficial del carbó. A) Canvi de color a causa de la desaparició del NaOH. B) Muntatge del sistema per a la valoració de l'extracte en la determinació de la càrrega superficial del carbó actiu.

Per a estimar el valor de la càrrega es determinen els mols d'HCl que existeixen en la dissolució valorada. Aquests mols d'HCl que hi ha a la dissolució valorada equivalen a l'excés d'HCl després de la neutralització del NaOH present. Per últim, es normalitza al volum total de mostra (25 mL inicials), i es determina la quantitat de mols reaccionats amb el carbó, que equivalen als mols d'H⁺ continguts als centres actius. Finalment, es calcula la càrrega desprotonable del carbó de la següent forma:

$$\text{Càrrega desprotonable} = \frac{\text{mmol } H^+}{\text{cantitat inicial de carbó actiu (g)}} \quad (5)$$

De forma equivalent, per a calcular la quantitat de càrrega positiva, o millor dir protonable, es procedirà a fer el mateix experiment però contactant el carbó amb un àcid com el HCl 0.1 M. En aquest cas, després del contacte, s'utilitzarà una dissolució en excés de NaOH 0.1 M per neutralitzar l'àcid romanent. L'excés de NaOH es valora per tal de determinar la quantitat de HCl present en l'alíquota i així, conèixer la quantitat de protons consumits pel carbó durant el procés.

$$\text{Càrrega protonable} = \frac{\text{mmol (OH)}^-}{\text{cantitat inicial de carbó actiu (g)}} \quad (6)$$

3.3.2.4. Determinació del punt isoelèctric

El Punt de Càrrega Zero (PZC) o punt isoelèctric del carbó actiu és un paràmetre rellevant per entendre el seu comportament en processos d'adsorció. El PZC del carbó actiu és el pH en el qual la seva superfície no té cap càrrega neta (ni positiva ni negativa).

Per a determinar el pH del punt de càrrega zero, es varen preparar 6 mostres amb una relació sòlid-líquid d'1 g/L, (50mg de sòlid / 50mL aigua desionitzada), on una de les mostres es va emprar com a base per a posteriorment augmentar o disminuir el pH segons es desitjava, ajustant-les amb alíquotes d' HCl 0.1 M, HCl 1 M, NaOH 0.1 M, NaOH 1 M. Així es va estudiar un rang de pH inicial entre 2 i 11. A continuació, les diferents mostres es deixaren en agitació durant 3 dies i es va tornar a mesurar el pH final per a veure la variació de pH en cada cas.

D'igual manera i amb el mateix procediment es prepararen 6 mostres addicionals afegint més una concentració coneguda de paracetamol, per a conèixer o saber si el paracetamol podria afectar a l pH final de la solució.

4. RESULTATS

Durant tot aquest apartat es presenten les dades rellevants que van sorgir de les proves i els anàlisis realitzats en relació amb la interacció entre el carbó actiu i el paracetamol. A través d'aquests resultats, es busca comprendre com aquest material adsorbent reacciona en diferents condicions i com influeixen factors com la temperatura, el pH, la salinitat i la concentració en l'adsorció del paracetamol. Seguidament, es presenten els resultats de manera detallada, amb gràfiques, taules i anàlisis que ofereixen una visió completa de les observacions i els efectes de les diferents variables en el procés d'adsorció.

4.1. Caracterització dels materials

A continuació es mostren els resultats de la caracterització del carbó i les aigües emprades a l'estudi. Aquests paràmetres ajuden a comprendre les propietats físiques i químiques d'aquests materials i a la seua influència en el procés de retenció del contaminant.

4.1.1. Propietats físiques del carbó

En aquest apartat es discuteix els valors de la densitat aparent i real del carbó, a més de la seua porositat. A la taula 6 podem veure els resultats determinats segons les equacions 2, 3 i 4.

Taula 6: propietats del carbó.

Propietats	
Densitat aparent (mg/cm ³)	645
Densitat real (mg/cm ³)	1342
Porositat (%)	52

En el cas de la densitat aparent, el seu valor indica que, quan es consideren aquests espais buits, el carbó actiu té una densitat aparent relativament baixa. Això podria suggerir una estructura porosa significativa en el material, que pot ser beneficiosa per a les seves propietats d'adsorció.

D'altra banda, la densitat real exclou els espais buits i es basa només en la massa i el volum dels components sòlids. Una densitat real de 1342 mg/cm³ indica que, quan s'eliminen els espais buits, el material és més dens i compacte.

La porositat del 52% és una mesura relativa de l'espai buit dins del carbó actiu en comparació amb el seu volum total. Aquest valor de porositat indica que més de la meitat del volum del carbó està format per espais buits o porus. Aquesta porositat és important perquè influeix directament en la capacitat d'adsorció del carbó actiu i en la seva interacció amb altres substàncies com el paracetamol.

4.1.2. Càrrega superficial

La càrrega superficial desprotonable indica la quantitat de protons intercanviables que hi ha a la superfície per unitat de carbó (mmol H⁺/g carbó), d'aquesta manera la càrrega superficial protonable indica la quantitat de posicions relatives amb els protons per unitat de carbó (mmol (OH⁻)/g carbó) (Pholosi, 2013).

A la taula 7 es mostren els resultats dels diferents paràmetres del procés de càlcul.

Taula 7: Determinació de la càrrega superficial del carbó actiu.

Paràmetres	Reacció amb NaOH	Reacció amb HCl
Quantitat de carbó (g)	0.25	
M (mol/L)	0.1	
V utilitzat (mL)	5.7	5.2
Mols en la dissolució valorada	0.000570	0.000520
Mols en 25 mL que no reaccionen amb el carbó	0.00233	0.00245
mmol H ⁺ / OH ⁻ reaccionats	0.175	0.05
Càrrega superficial desprotonable (mmol/g)	0.7	--
Càrrega superficial protonable (mmol/g)	--	0.2

Com es mostra a la taula 7, es va obtenir una càrrega superficial de 0.7 mmol H⁺/g i 0.2 mmol OH⁻/g. Aquestes càrregues superficials reflecteixen la quantitat de grups àcids i bàsics presents a la superfície del material.

Els resultats demostren que el carbó actiu té una capacitat per acceptar ions H⁺ i OH⁻ a la seva superfície. Això pot tenir un impacte significatiu en les seves interaccions amb substàncies presents en les aigües, com el paracetamol que hem estudiat. A més, aquest comportament amfòter, indica una capacitat per taponar el pH original de l'aigua.

4.1.3. Punt isoelèctric

Conèixer el PZC del carbó actiu és fonamental per dissenyar i optimitzar els processos d'eliminació del paracetamol.

La determinació del PZC és important perquè les càrregues superficials del carbó actiu poden influir en la seua capacitat d'adsorció. Si quan el pH de la solució és inferior al PZC, el carbó actiu tindrà una càrrega neta positiva, i si el pH és superior al PZC, tindrà una càrrega neta negativa.

Per tant, quan el carbó actiu té una càrrega neta negativa, és més probable la retenció de les molècules carregades positivament. En canvi, quan té una càrrega neta positiva, pot interaccionar amb les molècules carregades negativament.

En la figura 10 es mostra la diferència de pH (ΔpH), $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$, comparant-ho amb el pH inicial.

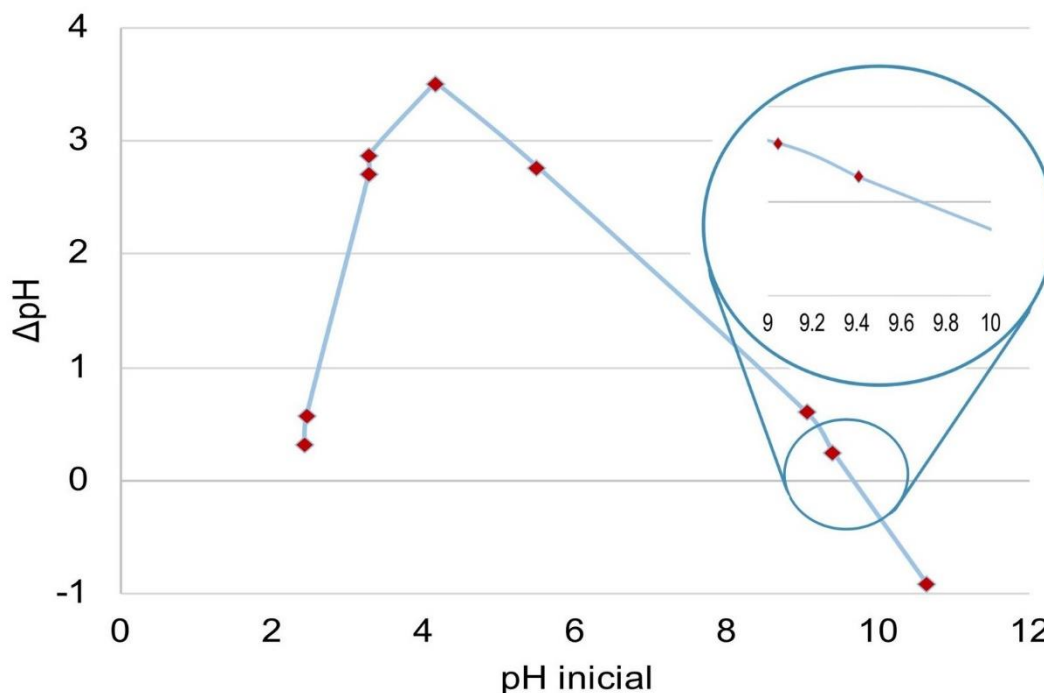


Figura 11: Corba de la diferència del pH en contraposició al pH inicial.

Si acostem la figura entre els punts 8 i 10 podem apreciar que el punt on la tendència del pH passa de ser positiva a negativa es 9.64 aproximadament.

Si el punt isoelèctric és de 9.64, significa que a un pH de 9.64 el carbó actiu té una càrrega neta igual a zero. A sota d'aquest pH, el carbó tindrà una càrrega neta positiva, i per sobre d'aquest pH, tindrà una càrrega neta negativa.

Es a dir, quan el pH inicial és més àcid significa que afegir carbó actiu a una solució àcida provoca un augment del pH, és a dir, la solució es torna menys àcida i més neutra o bàsica. D'altra banda, quan el pH inicial ja sobrepassa el PZC, significa que afegir carbó actiu a una solució bàsica provoca una disminució del pH, és a dir, la solució es torna més àcida.

Aquest comportament pot estar relacionat amb les propietats del carbó actiu com a regulador del pH, per tant podem entendre que el carbó actiu a més d'altres característiques actua com a regulador del pH, podent interactuar amb els ions i les substàncies presents a la solució, provocant canvis en el pH segons les seves propietats químiques.

Al mateix temps de la realització d'aquest estudi, i amb les mateixes característiques es va fer una altra tanda afegint una concentració coneguda de paracetamol. Les conclusions amb ajuda de la taula 8 Son les següents:

Taula 8: Diferenciació del pH de diverses solucions amb o sense paracetamol.

Amb paracetamol			Sense paracetamol		
pH ini	pH fin	Δ pH	pH ini	pH fin	Δ pH
2.4	2.77	0.37	2.43	2.76	0.33
3.12	5.49	2.37	3.48	5.99	2.51
3.5	6.35	2.85	4.55	7.67	3.12
4.67	7.97	3.30	5.5	8.27	2.77
10.18	9.73	-0.45	9.41	9.66	0.25
11.01	10.95	-0.06	10.65	9.47	-1.18

Segons aquesta taula podem donar a entendre que el paracetamol no està provocant canvis significatius en el pH en comparació amb les mostres originals, la diferència entre el pH final i inicial no es veu molt afectada alhora d'afegir el paracetamol, sí que es pot veure que a solucions més àcides d'entre 3 a 5 s'apreua un augment significatiu en la diferència de pH.

Aquest fet podria indicar que el paracetamol no està tenint una influència important en les propietats àcides o bàsiques del carbó. Això podria ser degut a diverses raons, com ara la capacitat limitada del paracetamol per interactuar amb el carbó actiu a les condicions de l'experiment, o potser les propietats del paracetamol no són suficientment reactives per modificar significativament el PZC del carbó.

4.1.4. Característiques de les aigües

L'aigua desionitzada generalment té concentracions molt baixes o insignificants de sòlids dissolts, tant volàtils com no volàtils, així com de substàncies orgàniques. No obstant, la resta d'aigües emprades sí que poden contenir valors importants. A la Taula 9 es mostren els resultats dels paràmetres determinats per a cada tipus d'aigua.

Al capítol anterior, s'ha explicat el motiu de no estudiar algunes característiques de les aigües a la taula 9.

Taula 9: Característiques de les aigües.

	DESIONITZADA	RIU	MAR	EDAR
pH	5.50	8.12	8.39	8.20
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1.0	465	53600	1778
SDT (mg/L)	--	450	33665	1192
SDV (mg/L)	--	30	250	373
% ORGÀNIC	--	6.7	0.7	31.3
DQO (mg O ₂ /L)	--	5.0 ± 0.2	--	33.9 ± 3.9
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	--	1.5 ± 0.7	--	4.5 ± 0.7

L'aigua de mar conté una gran varietat de substàncies dissoltes, incloent sals minerals i altres compostos inorgànics. Això és el que provoca que l'aigua de mar tingui valors més alts de sòlids dissolts totals (SDT) i sòlids dissolts volàtils (SDV).

L'aigua tractada a l'EDAR pot contenir un percentatge més alt de matèria orgànica en comparació amb altres fonts d'aigua. Això es deu a la naturalesa de les aigües residuals i a que aquests contaminants no són totalment eliminats als processos de tractament que es realitzen (decantació, digestió anaeròbia i altres tècniques de tractament biològic).

4.2. Estudi en discontinu

Aquest estudi destaca la importància d'entendre els factors que influeixen en el procés d'adsorció, incloent la temperatura, el temps de contacte, el rati sòlid-líquid, les respectives concentracions i les característiques del medi.

4.2.1. Efecte del temps de contacte

En aquest apartat es va examinar l'efecte de temps de contacte en una gamma de condicions experimentals. S'ha observat que després d'aproximadament 30 hores de contacte, independentment del rati utilitzat, l'eliminació del paracetamol es tornava més lenta. A la figura 12 es mostra aquesta variació. Aquest fenomen podria ser el resultat d'una saturació en la superfície del carbó, on les regions d'adsorció es troben ocupades. Això podria provocar que la cinètica d'adsorció esdevingui més lenta a mesura que esgota la capacitat d'adsorció del material.

A més, a una temperatura constant de 20 °C, es va observar que a un rati de 1.33 g/L es produïa una eliminació més eficient del paracetamol en comparació amb un rati més baix de 0.13 g/L. Aquest fenomen pot ser atribuït a la major superfície de contacte i a la millor interacció entre el paracetamol i el carbó a un rati més alt.

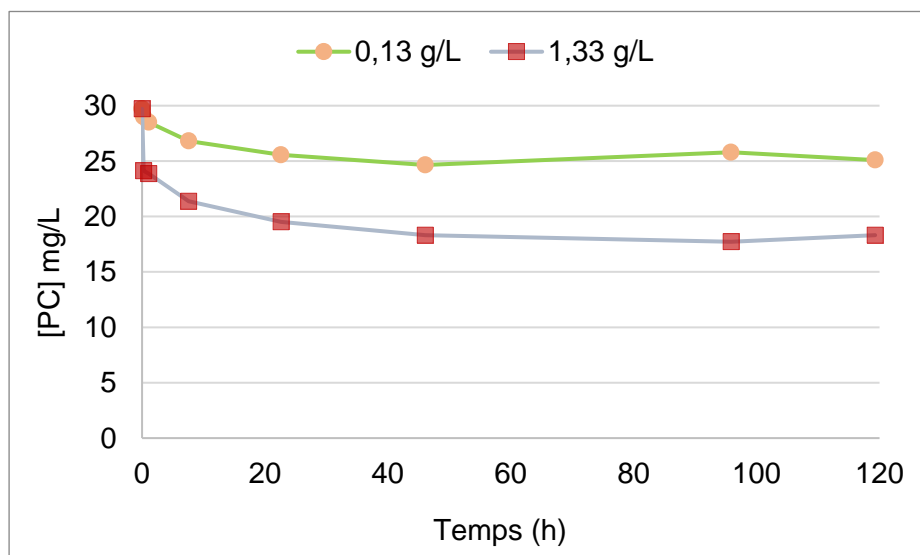


Figura 12: Variació del paracetamol en funció del temps de contacte, a diferents ratis.

4.2.2. Efecte de la temperatura

L'efecte de la temperatura sobre l'adsorció del paracetamol sobre el carbó actiu s'ha estudiat mitjançant un assaig cinètic. Aquest estudi proporciona una visió interessant sobre la relació entre aquests dos factors. Al comparar els resultats obtinguts a diferents temperatures (10 °C, 20 °C i 30 °C), es pot observar que les diferències en l'eliminació del paracetamol no són significatives. Malgrat això, és rellevant destacar que els canvis en els ratis d'adsorció van tenir un impacte significatiu en l'eficàcia de l'eliminació del paracetamol (figura 13 i figura 14 a diferents ratis), com ja s'ha indicat a l'apartat anterior.

Aquesta falta de canvis notables en l'adsorció a diferents temperatures pot suggerir que la variació de la temperatura no exerceix una influència tan important en el procés d'adsorció com ho fan altres factors com el rati.

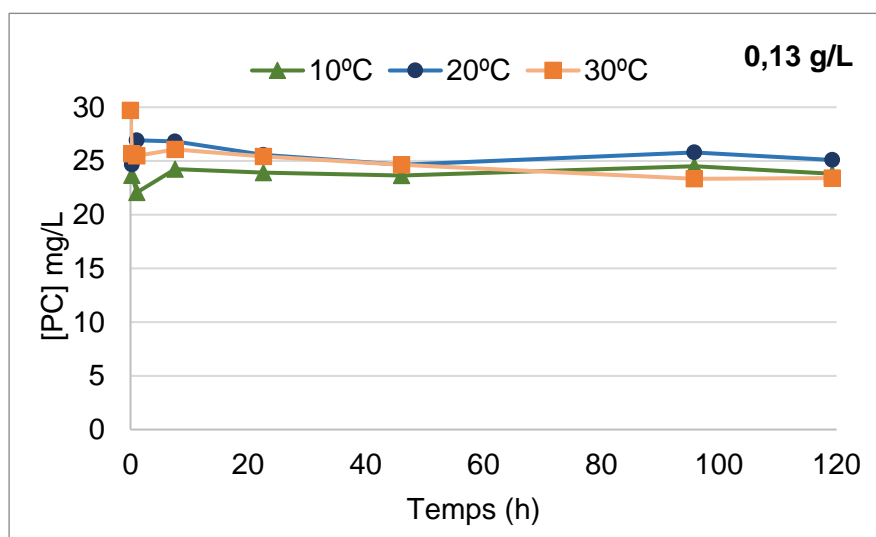


Figura 13: Variació del paracetamol en funció del temps de contacte per a un rati de 0,13 g/L, a diferents temperatures.

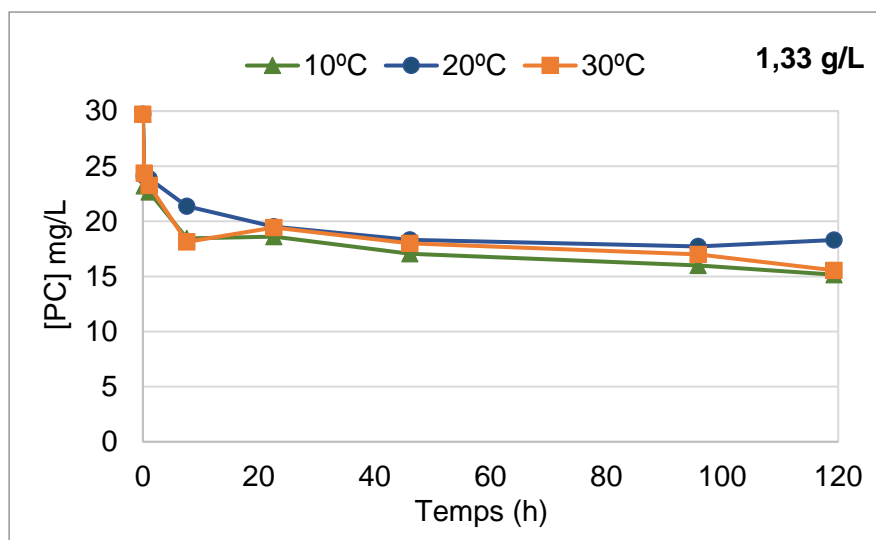


Figura 14: Variació del paracetamol en funció del temps de contacte per a un rati de 1,33 g/L, a diferents temperatures.

4.2.2.1. Velocitat inicial de reacció

En aquest apartat s'han determinat els canvis en la concentració de paracetamol al llarg del temps a diferents ratis i temperatures.

A la Figura 15 es mostren els valors de la velocitat inicial de reacció calculats. Aquests són un pas significatiu per comprendre millor la influència de la temperatura sobre la cinètica d'adsorció del paracetamol per part del carbó actiu. En aquest cas, les dades mostren que a un rati de 0,13 g/L, la velocitat de reacció és més baixa en comparació amb un rati de 1,33 g/L. No obstant, aquesta diferència és menor que l'observada en relació a la capacitat d'eliminació.

És rellevant destacar que, a mesura que augmenta la temperatura, hi ha una disminució en la velocitat de reacció en ambdós tipus de ratis. Aquest resultat indicaria que el descens de la temperatura acceleraria la reacció química, en aquest cas.

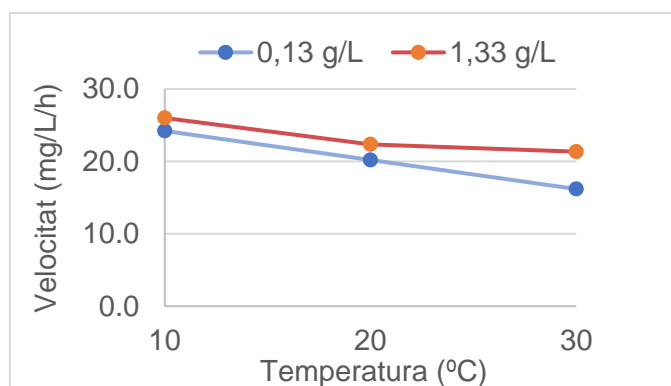


Figura 15: velocitat inicial de reacció a diferents temperatures i ratis.

4.2.3. Efecte de la concentració de paracetamol

En aquest estudi, s'ha comparat la capacitat d'eliminació en diferents concentracions de paracetamol, mantenint constant el rati sòlid-líquid, en un valor de 1 g/L, per avaluar com varia l'eficàcia de l'adsorció a mesura que augmenta la concentració de paracetamol. Aquesta anàlisi proporciona una comprensió més profunda del comportament del carbó actiu en la remoció de paracetamol a diferents nivells de contaminació.

A la figura 16 es mostra el percentatge eliminat de paracetamol en funció de la concentració inicial d'aquest.

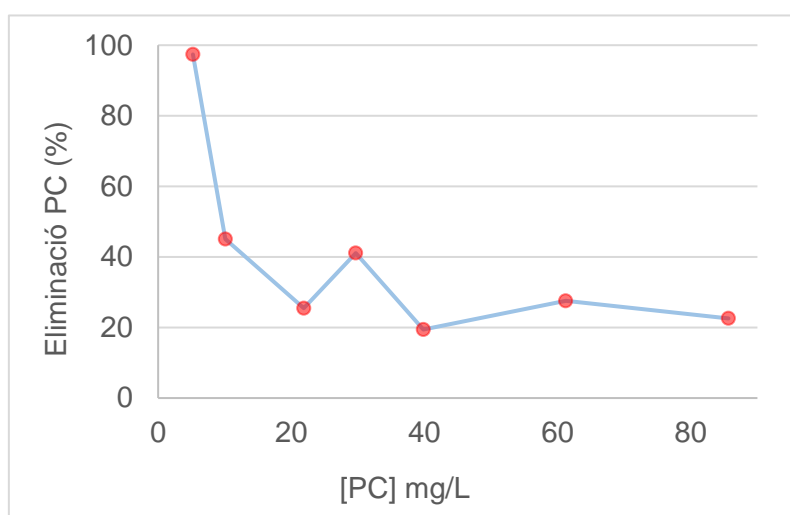


Figura 16: percentatge eliminat a diferents concentracions de paracetamol (rati de 1 g/L).

Una observació clara és que, amb un rati d'adsorció d'1 g/L es produeix una superior eliminació del paracetamol quan la concentració d'aquest és més baixa. Pel contrari, a mesura que la concentració inicial augmenta, s'observa una gran disminució en el percentatge d'eliminació.

Aquest patró reflecteix un comportament esperat: quan la concentració és més baixa, la quantitat de llocs d'adsorció disponibles d'adsorció al material afavoreix una eliminació quasi completa del contaminant. No obstant, a mida que la concentració inicial de contaminant augmenta, l'adsorció satura gradualment els llocs d'adsorció i, com a resultat, es veu una gran disminució en el percentatge d'eliminació produït.

4.2.4. Efecte de la concentració de carbó actiu

En aquesta part de l'estudi s'ha considerat l'efecte de la concentració de carbó actiu en la relació sòlid-líquid i la seva influència en l'eliminació del paracetamol, per tan d'obtenir una perspectiva important sobre la capacitat d'adsorció del material.

4.2.4.1. Relació sòlid-líquid

En aquest apartat s'han analitzat els resultats obtinguts a una concentració de 30 de paracetamol de 30 ppm, amb una temperatura de 20 °C i amb tres ratis sòlid-líquid diferents (0.1, 1 i 10 g/L). A la figura 17 es mostren els resultats obtinguts.

Es pot observar que a un rati d'adsorció de 10, l'eliminació del paracetamol és gairebé total, indicant una alta eficàcia d'adsorció. A un rati de 1, l'eliminació disminueix fins a menys de la meitat, suggerint una reducció en la capacitat d'adsorció efectiva, i a un rati de 0.1, l'eliminació és encara més baixa, caient per sota del 20%, revelant una disminució significativa en l'eficàcia d'adsorció.

Evidentment, un major rati implica una major quantitat de carbó actiu disponible per interactuar amb el contaminant, augmentant així l'eficàcia de l'adsorció. No obstant, aquest increment no és proporcional a la quantitat disponible, observant-se un efecte logarítmic en l'increment de la capacitat d'eliminació.

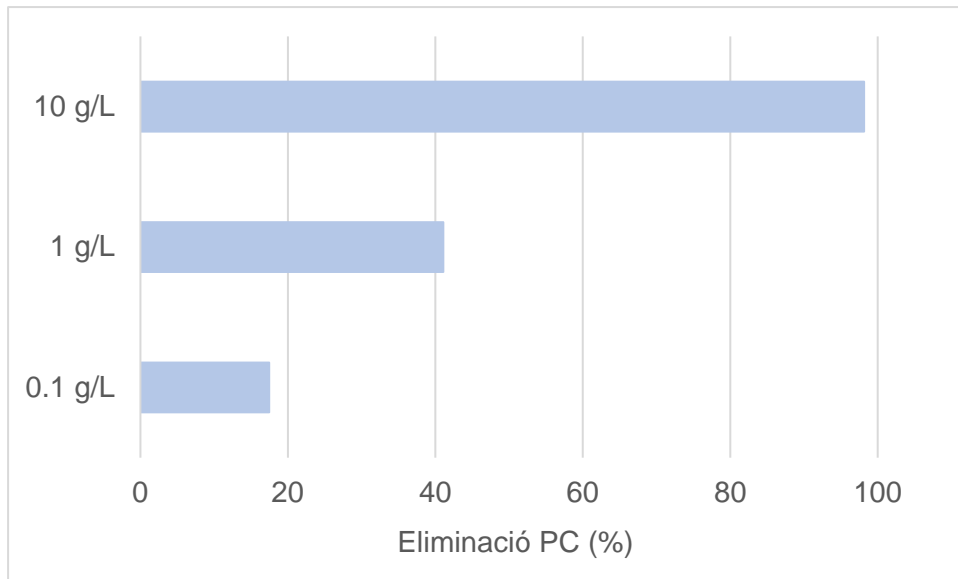


Figura 17: Eliminació de paracetamol a diversos ratis ($T = 20^{\circ}\text{C}$ i 30 mg/L de paracetamol).

4.2.4.2. Eliminació de paracetamol

Dins d'aquest estudi s'ha avaluat com diferents ratis d'adsorció, juntament amb diferents concentracions de paracetamol, afecten l'eficàcia d'eliminació del contaminant. Aquest estudi va ser realitzat a una temperatura constant de 20°C . A la figura 18 es mostren els resultats de l'estudi.

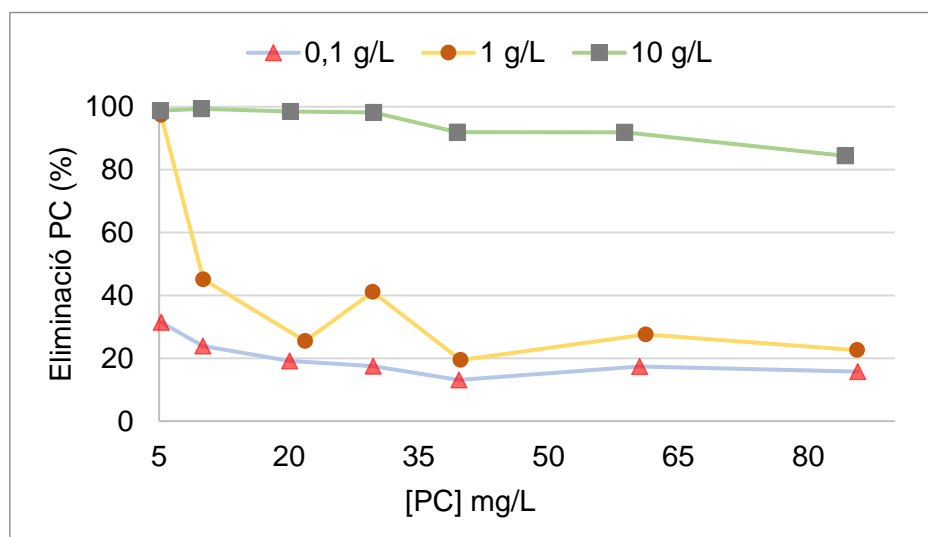


Figura 18: percentatge eliminat de paracetamol front a diferents concentracions inicials del mateix, a diferents ratis i temperatura de 20°C .

Els resultats demostren una relació clara entre els ratis d'adsorció, les concentracions de paracetamol i la seva eliminació. A un rati d'adsorció de 10, es pot observar que pràcticament en tot moment s'està produint una eliminació molt eficaç del paracetamol, independentment de la concentració inicial. A un rati de 1, l'eliminació a concentracions baixes és quasi completa, però a mesura que la concentració de paracetamol augmenta, el percentatge d'eliminació disminueix de forma elevada. Per últim, a un rati d'adsorció de 0.1 g/L, l'eficàcia d'eliminació és molt baixa a qualsevol concentració de contaminant. Això indica que aquest rati no és òptim per aconseguir una eliminació sostinguda del paracetamol a concentracions més altes.

4.2.5. Efecte del pH

Anteriorment, ja s'ha discutit com el carbó actiu, amb o sense paracetamol retés, degut a la seua càrrega superficial és capaç d'augmentar el pH d'una solució àcida i/o disminuir el pH d'una solució bàsica. No obstant, el pH finalment resultant condicionaria les característiques químiques de la superfície, i potser la seua capacitat d'adsorció.

Per a estudiar l'efecte del pH sobre la capacitat de retenció del paracetamol, s'ha realitzat una sèrie d'experiments mantenint constant la concentració de paracetamol a 30 ppm i variant el valor del pH de la solució d'adsorció. Aquesta anàlisi permet identificar com varia la capacitat de retenció del contaminant a mesura que canvia l'acidesa o la basicitat de la solució.

A la figura 19 és mostra com s'elimina el paracetamol en funció dels diferents valor de pH final, a una temperatura constant de 20°C, rati 1 g/L i a concentració inicial de 30 ppm.

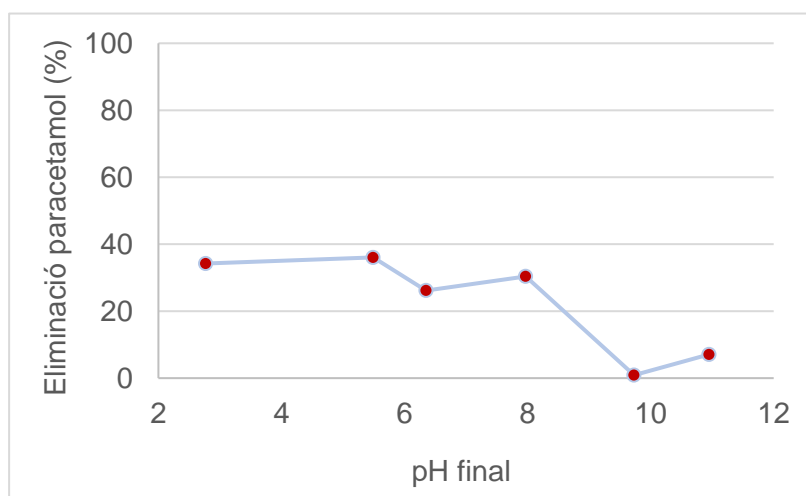


Figura 19: percentatge d'eliminació del paracetamol en funció del pH final.

Els resultats obtinguts revelen un patró interessant. En condicions de pH inferior a 8, s'observa que l'eliminació del paracetamol és més efectiva. Pel contrari, a pH més bàsics, l'eliminació es redueix a nivells molt baixos.

Aquesta tendència indicaria que mentre en condicions àcides, la presència de càrregues positives al carbó pot fomentar la interacció amb el contaminant, en condicions més bàsiques, les càrregues negatives dominants a la superfície poden limitar aquesta interacció amb el paracetamol. A més, cal considerar que en aquestes condicions predominaria la forma bàsica del fàrmac, amb càrrega negativa, el que reduiria el procés d'atracció electrostàtica, ja que les càrregues superficials del carbó i del contaminant serien del mateix signe negatiu.

4.2.6. Efecte de la salinitat

En aquest estudi es pretén analitzar l'efecte de la salinitat de l'aigua sobre el procés de retenció de paracetamol. A l'estudi s'ha mantés un rati sòlid-líquid d'1 g/L i una concentració inicial de paracetamol de 30 ppm a una temperatura de 20 °C.

A la figura 20, es mostra una vista completa (A) i una vista més detallada (B) de com afecta la salinitat al percentatge de paracetamol eliminat al procés.

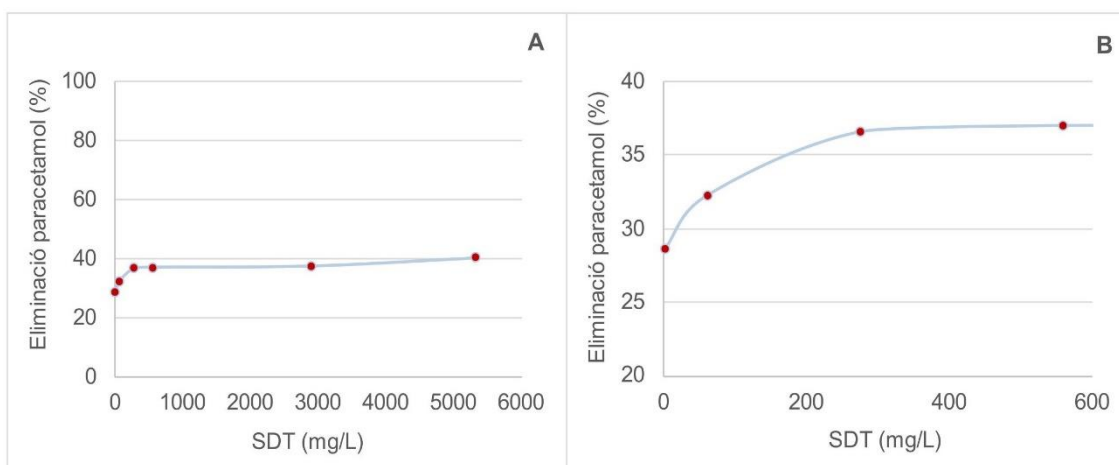


Figura 20: percentatge d'eliminació del paracetamol front a la salinitat inicial. A) Vista completa. B) Vista ampliada.

A la figura 20 podem observar que amb l'augment de la salinitat, l'eliminació del paracetamol sí que es veu millorada, fins a un cert punt. No obstant això, a mesura que la salinitat continua creixent, l'efecte positiu disminueix fins a un punt (300 mg/L de SDT) en què l'eliminació es manté constant, sense presentar més millores.

Aquesta tendència, a priori, seria contrària al que podríem esperar si considerem les interaccions i competències moleculars existents en funció de la salinitat. En nivells baixos de salinitat, la menor competència entre ions i molècules orgàniques, afavoriria una superior retenció.

No obstant, aquesta tendència contrària podria ser atribuïda a un efecte de la força iònica sobre la càrrega superficial del carbó que modificaria lleugerament el comportament químic i afavoriria una superior retenció.

4.2.7. Efecte de la qualitat de l'aigua.

Per tal d'estudiar l'efecte d'altres components presents a l'aigua i la seua influència sobre la capacitat de retenció estudiada, en comparació amb l'aigua desionitzada, s'ha estudiat la capacitat d'eliminació en altres tres tipus d'aigua (aigua del port de Gandia, aigua del riu Serpis, aigua de l'EDAR de Gandia). L'estudi s'ha realitzat en dues condicions de concentració de carbó, mantenint constant una concentració inicial de paracetamol de 30 ppm i una temperatura de 20 °C.

La figura 21 presenta una gràfica on es compara l'efecte de la qualitat de l'aigua en la capacitat d'eliminació del paracetamol a diferents ratis sòlid-líquid. Aquesta representació visual proporciona una comprensió detallada de com l'origen de l'aigua influeix en l'eficàcia de l'eliminació del paracetamol a diverses condicions de treball.

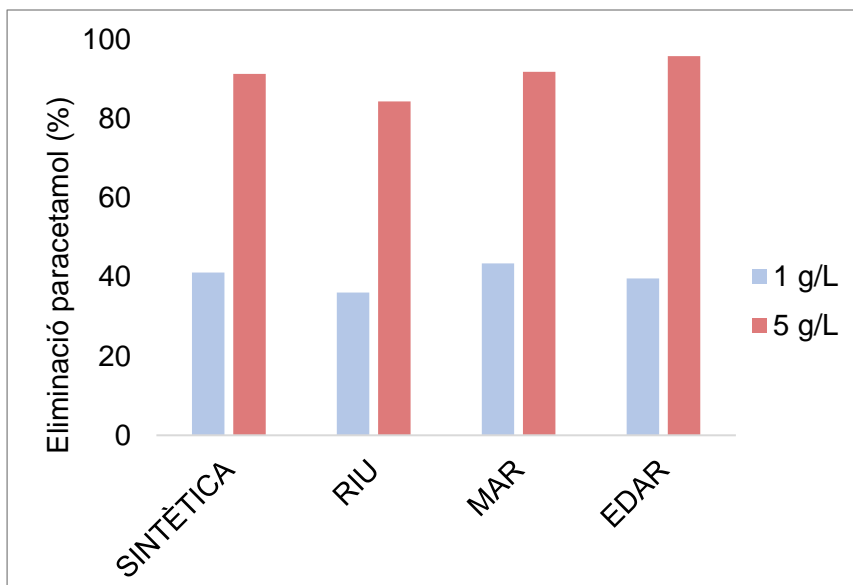


Figura 21: percentatge d'eliminació de paracetamol per a diverses aigües.

Dels resultats es pot observar que les variacions no son massa significatives, pel que els resultats de l'estudi fet amb aigua desionitzada, podria ser comparable amb altres tipus d'aigua, sense perjudici en la retenció del fàrmac per part del carbó.

De la mateixa forma que en estudis anteriors, es pot observar que a un rati sòlid-líquid més elevat es produeix una major eliminació de paracetamol en totes les aigües.

En particular, a les aigües de mar i de l'EDAR, amb una salinitat més elevada, s'observa una eliminació de paracetamol més eficaç. L'aigua de riu, amb una salinitat més baixa, presenta una eliminació lleugerament més baixa. Aquest efecte, pot estar associat a una major presència de matèria orgànica que actuaria de forma competitiva amb el paracetamol pels centres actius.

4.3. Estudi en continu

En aquesta part del treball, s'ha estudiat la viabilitat del procés en condicions en continu. D'aquest mode, s'estudia com aconseguir una eliminació del contaminant en un flux continu d'aigua contaminada amb l'ús de columnes de llit fix. Aquesta tècnica permet l'adsorció contínua mentre l'aigua passa a través del material adsorbent. Cal tenir en compte, que el tractament en aquestes condicions comporta un temps de contacte molt inferior, així com un rati sòlid-líquid molt superior, en comparació amb les condicions de tractament en discontinu, prèviament analitzades.

4.3.1. Corba de ruptura

Aquesta corba mostra l'evolució de la concentració de paracetamol a l'efluent del sistema de tractament. La concentració de paracetamol canvia a mesura que l'aigua passa a través de la columna de carbó actiu i aquest va saturant-se.

En aquest estudi s'ha emprat 5 grams de carbó en la columna i s'ha tractat un cabal de 37.5 mL/h d'aigua desionitzada amb una concentració de 30 mg/L. En total, s'ha tractat un volum de 6.75 litres d'aigua contaminada.

A la figura 22 s'observa l'evolució de la corba de ruptura.

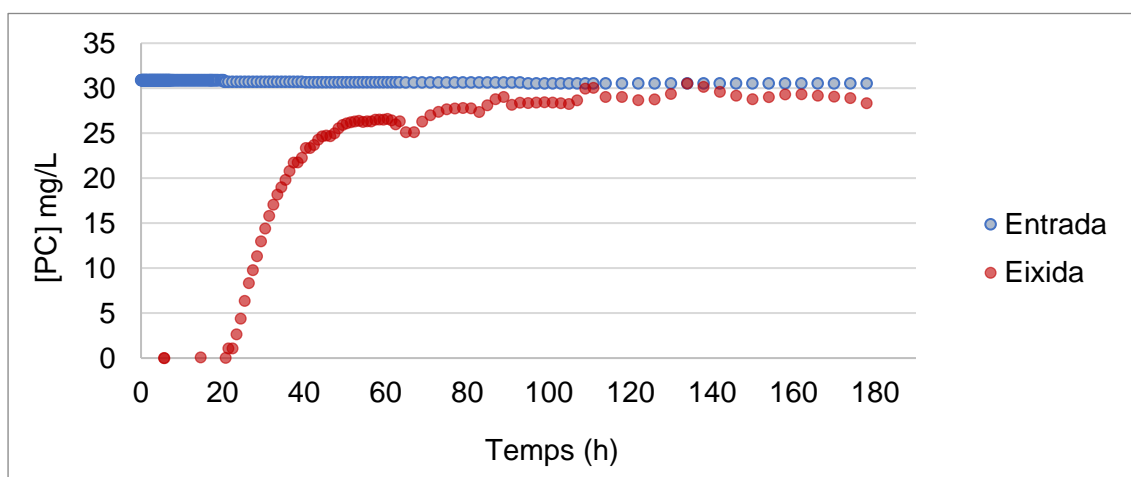


Figura 22: concentració de paracetamol entrant i eixint de la columna front el temps.

La primera fase de la corba, que arriba fins a les 20 hores, revela que pràcticament no es detecta la presència del contaminant (paracetamol) en el flux de sortida. Aquest fenomen pot ser atribuït a la fase inicial d'equilibri entre la superfície del carbó actiu i la solució, el material adsorbeix completament el paracetamol entrant al llit i no es detecta pràcticament cap sortida.

No obstant això, durant les 25 hores següents, observem un canvi significatiu en la corba. S'inicia una fase d'augment de la concentració de paracetamol en el flux de sortida, fins un valor pròxim al 75-80% de la concentració d'entrada . En aquest període el carbó actiu comença a disminuir la seua capacitat de retenció que pot estar associat a una saturació parcial així com a una reducció en la velocitat de reacció.

Per últim, la tendència en les últimes hores del procés mostra un increment més lent de la concentració efluent fins arribar al valor entrant. En aquest punt, pot considerar-se que el carbó actiu ja s'ha saturat quasi per complet i deixa de ser efectiu per a retenir més contaminant.

4.3.2. Capacitat de retenció

Per a trobar la capacitat de retenció de la columna em de conèixer la quantitat màxima de paracetamol que el carbó actiu és capaç de retenir per unitat de massa. En aquest cas, a partir de la diferència de concentració de contaminant entre l'entrada i l'efluent i considerant el cabal processat, s'ha estimat una retenció total de 48.83 mg de paracetamol, que equivalen a una retenció de 9.77 mg/g.

En la taula 10 es mostra la capacitat de retenció a la columna i als assajos previs (a diferents ratis) per a poder comparar el estudi en discontinu amb el estudi en continu.

Taula 10: capacitat de retenció en continu i discontinu.

Tractament	Tram (h)	R(g/L)	Retenció (mg/g)	Retenció (mg/L)
Discontinuu		0.1	51.9	5.2
		1	12.2	12.2
		5	5.0	25.0
		10	2.9	29.2
Continuu	0 - 20	6.7	4.7	31.3
	0 - 47	2.8	7.6	21.5
	0 - 180	0.7	9.8	7.2

Per a interpretar de forma més visual, a la figura 23 es representa la capacitat de retenció en funció del rati sòlid-líquid (R).

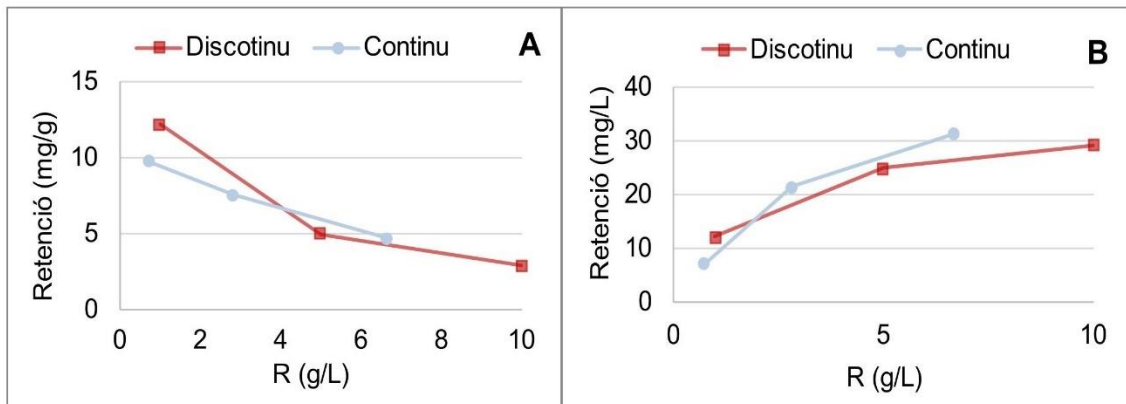


Figura 23: capacitat de retenció en mg/g en funció del rati. A) en mg/g. B) en mg/L.

A l'estudi en discontinu s'observa que quan el rati és més baix, la capacitat de retenció per unitat de massa és més alta, però no així la retenció per unitat de volum. A mesura que el rati augmenta, si bé la capacitat de retenció per gram de carbó disminueix, augmenta la quantitat de paracetamol retinguda degut a la major quantitat de carbó present.

D'altra banda, els valors de retenció obtinguts a l'estudi en continu mostren una capacitat de retenció similar, o lleugerament superiors, als obtinguts a l'estudi en discontinu. En conseqüència, el procés podria realitzar-se en continu sense perdre efectivitat.

4.3.3. Conductivitat i pH

Als estudis anteriors, ja s'ha discutit que tant el pH com els SDT de la solució poden influir en la interacció entre el material adsorbent i el contaminant, així com en la capacitat d'adsorció del material. Durant l'estudi en continu s'ha analitzat l'evolució d'aquestes variables a l'efluent per tal d'estudiar com aquests factors es relacionen amb l'adsorció del paracetamol en la columna.

A les figures 24 i 25 es mostra l'evolució d'aquestes variables durant el procés d'adsorció.

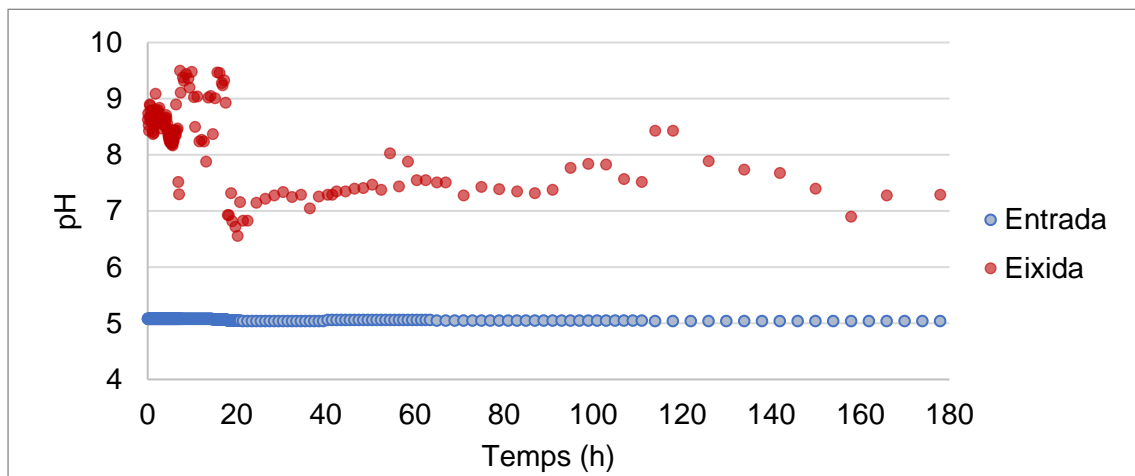


Figura 24: pH de la solució d'entrada i eixida en la columna en funció del temps.

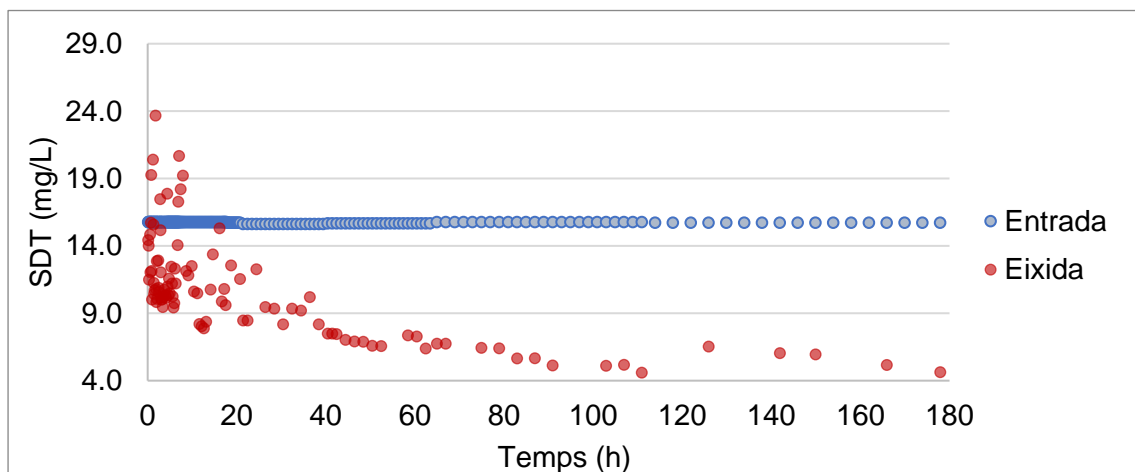


Figura 25: SDT de la solució d'entrada i eixida en la columna en funció del temps.

Als resultats mostrats en la figura 24, s'observa com el pH sembla augmenta durant la primera etapa (0-20 h.), en la qual té lloc una eliminació total del paracetamol entrant, passant a nivells bàsics. Aquest efecte podria estar relacionat amb els processos químics que tenen lloc dins de la columna, com la interacció entre el paracetamol i el carbó actiu i la regulació del pH de l'aigua degut a les càrregues superficials. En aquest sentit, el carbó actiu seria el responsable de modificar el pH mentre la solució passa per la columna. Una vegada comença a saturar-se el carbó, el pH efluent baixa fins establir-se en valor pròxim a 7.4.

D'altra banda, en relació a l'evolució dels sòlids dissolts mostrada a la figura 25, s'observa una disminució progressiva de la salinitat durant tot el procés. No obstant, en el període inicial, s'aprecia un cert increment en comparació a l'entrada, que suggeria la presència d'algun procés d'intercanvi iònic amb la superfície.

Aquestes variables podrien ser utilitzades com indicadors per al control i seguiment del procés d'adsorció en continu.

5. CONCLUSIONS

Durant tot aquest estudi hem abordat exhaustivament la caracterització i l'adsorció de paracetamol utilitzant carbó actiu com a material adsorbent. A través de la determinació de diverses propietats físiques i químiques del carbó, s'ha obtingut una comprensió profunda de les seves característiques bàsiques. La densitat aparent i real del carbó s'ha establert, demostrant la seva porositat significativa, la qual cosa és essencial per a una major àrea superficial disponible per a l'adsorció. La càrrega superficial protonable i desprotonable del carbó també ha estat identificada, indicant la seva capacitat de reaccionar amb espècies carregades.

En l'estudi de l'adsorció del paracetamol, s'ha observat una clara influència de diversos paràmetres. La cinètica de l'adsorció ha revelat que el temps de contacte té un paper significatiu en l'eliminació del contaminant, però a les 30 hores de contacte s'arribaria a un punt de saturació després del qual l'adsorció s'estabilitza. A més, un increment de temperatura afectaria negativament a la velocitat inicial de la reacció, però no contribuiria significativament en la capacitat d'eliminació final.

Els resultats de l'estudi de l'efecte de la concentració de carbó mostren que a un rati sòlid-líquid més gran, l'eliminació és més eficient, A més la influència de la concentració inicial de paracetamol també ha estat abordada, destacant que a concentracions més baixes l'eliminació és més eficaç i es redueix a mesura que la concentració s'eleva, probablement a causa de la saturació dels llocs d'adsorció disponibles.

D'altra banda, les característiques de l'aigua també poden afectar al procés de retenció. En concret, s'ha observat com el pH de la solució afecta l'eliminació, sent més efectiva en entorns àcids i menys efectiva en entorns bàsics, amb el punt isoelèctric del carbó actuant com a referència. Així mateix la salinitat de l'aigua, per davall de 300 mg SDT/L afavoriria lleugerament la retenció del fàrmac.

L'estudi en continu ha proporcionat una visió més detallada del comportament de l'adsorció al llarg del temps. Les corbes de ruptura han mostrat una alta capacitat del sistema per tal d'operar en continu, mostrant una millora en les capacitat d'eliminació.

L'evolució del procés de retenció pot correlacionar-se amb l'alteració del pH i la conductivitat efluent, pel que ofereixen perspectives interessants sobre els mecanismes d'adsorció i la seua capacitat de control.

Les conclusions obtingudes són d'importància cabdal per al desenvolupament de tècniques d'eliminació de contaminants i la millora de la gestió de l'aigua en diferents contextos. No obstant, seria necessari aprofundir en altres aspectes que no han estat abordats en aquest estudi.

6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Aquanova. (2020). *Tratamiento de aguas y análisis químicos. ¿qué es la dbo y dco?*

<<https://aquanova.es/que-es-el-dbo-y-dco/>> [Consulta: 3 de juliol de 2023].

Arnold, C. (2019). *National Geographic. Los medicamentos veterinarios causan estragos en la fauna silvestre.*

<<https://www.nationalgeographic.es/ciencia/2019/12/medicamentos-veterinarios-causan-estragos-en-fauna-silvestre>> [Consulta: 30 de juny de 2023].

AS. (2023). *Mejorconsalud. Paracetamol.*

<<https://mejorconsalud.as.com/paracetamol/>> [Consulta: 18 d'agosto de 2023].

Bolufer, P. (2009). *Interempresas. El centenario del caucho sintético.*

<<https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/35872-El-centenario-del-caucho-sintetico.html>> [Consulta: 30 de juny de 2023].

Carbotecnia. (2023). *¿Qué es el carbón activado y para qué sirve?. Carbotecnia.*

<<https://www.carbotecnia.info/aprendizaje/carbon-activado/que-es-carbon-activado/#Que-le-da-al-carbon-activado-la-propiedad-de-adsorber>> [Consulta: 1 d'agost de 2023].

Condorchem Enviro Solutions. (2022). *Tratamiento de aguas residuales y emisiones atmosféricas. Adsorción en carbón activado para el tratamiento de aguas residuales.*

<<https://condorchem.com/es/blog/adsorcion-en-carbon-activado-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales/>> [Consulta: 30 de juny de 2023].

CORDIS. (2016). *ENZymatic DEcontamination TECHnology. Eliminar los medicamentos de las aguas residuales.*

<<https://cordis.europa.eu/article/id/150919-removing-pharmaceuticals-from-wastewater/es>> [Consulta: 28 de juny de 2023].

DOM. (2006). *textoscientificos.com. Los materiales adsorbentes.*

<<https://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo/materiales-adsorbentes>> [Consulta: 2 de juliol de 2023].

ECOGREEN. (2014). *Ecogreenequipment. ¿Cómo afectar al medio ambiente los neumáticos descartados y viejos?*.

<<https://ecogreenequipment.com/es/como-afectan-al-medio-ambiente-los-neumaticos-descartados-y-viejos/>> [Consulta: 27 de juliol de 2023].

FUNLAT. (2021). *Fundación Latinoamericana para el Cuidado del Medio Ambiente. El nuevo desafío ambiental: la eliminación de fármacos del agua.*

<<https://funlat.org/el-nuevo-desafio-ambiental-la-eliminacion-de-farmacos-del-agua/>> [Consulta: 25 de juliol de 2023].

IQR. (2020). *Ingeniería química. Proceso de fabricación del carbón activado.*

<<https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2020/05/carbon-activado.html>> [Consulta: 28 de juny de 2023].

Metso. (2023). *Pirólisis de neumáticos. Sistemas de pirólisis de neumáticos.*

<<https://www.metso.com/es/portafolio/pirolisis-de-neumaticos/>> [Consulta: 30 de juny de 2023].

Noche, M. (2019). *Miguel Noche. Bebemos Residuos de Paracetamol en el Agua.*

<<https://www.youtube.com/watch?v=-0vmZCIWW7g>> [Consulta: 30 de juny de 2023].

Pholosi, A. O. (2013). *Journal of Saudi Chemical Society. Effect of chemical extractants on the biosorptive properties of pine cone powder: Influence on lead (II) removal mechanism., 17(1), p. 77-86.* [Consulta: 15 de juliol de 2023].

Rodríguez de Jorge, L. (2020). *iAgua. El proceso de tratamiento de aguas residuales y eliminación de contaminantes emergentes.*

<<https://www.iagua.es/blogs/lander-rodriguez-jorge/proceso-tratamiento-aguas-residuales-y-eliminacion-contaminantes>> [Consulta: 30 de juny de 2023].

Root, T. (2019). *National Geographic. Los neumáticos son una gran fuente de contaminación por plástico.*

<<https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/2019/09/neumaticos-gran-fuente-contaminacion-plastico>> [Consulta: 30 de juny de 2023].

Sales L. (2012). *Adsorción de fenol mediante carbón activado procedente de neumáticos usados.* (U. P. Valencia, Ed.) Valencia, Valencia, Espanya. [Consulta: 13 de juny de 2023].

U.S. TIRE MANUFACTURERS. (2020). *U.S. TIRE MANUFACTURERS association. what's in a tire.*

<<https://www.ustires.org/whats-tire-0>> [Consulta: 28 de juny de 2023].

Vadequímica. (2022). *vadequímica. Carbón activado: Propiedades y usos.*

<<https://www.vadequimica.com/blog/todos-los-articulos/carbon-activado.html>>
[Consulta: 1 de juliol de 2023].

Castro, F. J. (2014). Chile. *Validación de la metodología analítica de paracetamol y aplicación a un estudio de bioexcención.*

<<https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/13382/Validación-de-la-metolodogia-analitica-de-paracetamol-y-aplicacion-a-un-estudio-de-bioexcencion.pdf?sequence=3>> [Consulta: 25 de juliol de 2023].