

VI. Part Experimental

VI. PART EXPERIMENTAL

1. Productes

- Naftalè
- Antracè
- Acenafè
- Diclorometà (CH_2Cl_2)
- n-hexà
- Metanol (CH_3OH)
- Aigua desionitzada i destillada (Milli-Q)
- Llana de vidre neta
- Sulfat de sodi anhidre (Na_2SO_4)
- Dicromat de potassi ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- Àcid sulfúric concentrat (H_2SO_4)
- Leonardita (Humita 60) de la casa Sephu
- Carbó de Mequinensa

Preparació de productes

- ✓ *Aigua:* l'emprada per les anàlisis és aigua destillada i desionitzada per el desmineralitzador Milli-Q.
- ✓ *Llana de vidre neta:* es renta amb diclorometà durant 12 hores en un extractor Soxhlet. El dissolvent s'evapora posteriorment sota la llum d'infraroig.
- ✓ *Sulfat de sodi anhidre:* es posa a l'estufa a 120°C per eliminar la possible humitat que pugui contenir.
- ✓ *Leonardita i Carbó de Mequinensa:* han de ser tamisats amb un tamís de 0,01mm de llum per tenir una superfície d'adsorció el més gran possible.

En la *Taula III.- 1* i la *Taula III.- 2* podem veure les característiques de la leonardita Humita 60 de la casa Sephu i el carbó de Mequinensa.

Taula III.- 1. Caracterítiques de la Leonardita.

Leonardita			
Matèria orgànica total	62 %	Coure	0.002 %
Extracte húmic total	60 %	Ferro	2.5 %
Àcids húmics	55 %	Zinc	0.0005 %
Àcids fúlvics	5 %	Nitrogen orgànic	1 %
Humitat màxima	35 %	Sofre	3 %
pH aproximat	4 ± 0.5	Metalls pesants	Inferior als permesos

Taula III.- 2. Caracterítiques del carbó de Mequinensa.

Mequinensa	
Carbonats	7.2 %
Carboni	49.6 %
Hidrogen	4.4 %
Nitrogen	0.8 %
Sofre	8.8 %
Cendres	17.9 %

2. Material i aparells utilitzats

Aparells

- Cromatògraf de gasos / Espectròmetre de masses (CG/EM)
- HPLC
- Bany d'ultrasons
- Rotavapor
- Estufa d'aire forçat
- Balança analítica amb precisió de 0,0001 g
- Agitador rotatori
- Equip de filtració al buit

Material

- Matrassos aforats de 2000, 500 i 100 ml
- Pipetes Pasteur
- Embuts de decantació de 500 ml
- Xeringa de 250 μ l
- Tamís metàl·lic de 0,01mm de llum
- Vials
- Filtres millipore de 0,45 μ m de porus

Neteja del materials i els aparells

- ✓ *Material metàl·lic i vidre esmerilat:* es renta en un bany d'ultrasons (Selecta) amb un 1% de detergent alcalí (Extran AP 13, Merk) en aigua desionitzada durant 10 minuts. Tot seguit s'esbandeix amb aigua destil·lada i acetona. S'asseca a 60°C a l'estufa d'aire forçat i es guarda recobert de paper d'alumini.
- ✓ *Material de vidre:* es renta per un atac de mescla cròmica durant 12 hores. S'esbandeix molt bé amb aigua de l'aixeta, aigua destil·lada i finalment amb acetona. Ho deixem assecar a l'estufa d'aire forçat a 60°C, un cop sec es recobreixen els orificis amb paper d'alumini abans de ser desats.

3. Procediment

3.1 Preparació de les mostres per l'anàlisi per Cromatografia de gasos / Espectrometria de masses.

(blancs i mostres tractades amb els carbons proposats)

Es pesen 0,3173g de naftalè, 0,0408g d'acenaftè i 0,0137g d'antracè. Són compostos molt poc solubles en aigües, és a dir, molt hidrofòbics.

Escollim aquests pesos per a cada contaminant basant-nos en les seves solubilitats en l'aigua, que són les següents:

Taula VI.- 3. Solubilitats dels HAPs usats

Compostos	Solubilitats (mg/l)
Naftalè	31,7
Acenafè	4,09
Antracè	1,29

Així ens podem assegurar que aquests es quedaran dissolts en l'aigua sense que sens precipitin.

Un cop tenim tots els HAPs pesats s'enrassen amb 100 ml de metanol. Es posa el matràs a l'ultrasons durant un temps de 5 minuts aproximadament, fins que observem que la dissolució és completa.

S'agafen 200 µl de la solució metanòlica (MeOH) i s'enrassen a 2 l d'aigua Milli-Q obtenint, doncs, la mostra d'aigua contaminada (AC), amb les següents concentracions per a cadascun dels compostos:

Naftalè

$$\frac{0,3173 \text{ g naftalè}}{100 \text{ ml metanol}} \times \frac{1 \cdot 10^6 \mu\text{g}}{1 \text{ g}} \times \frac{1 \cdot 10^3 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 3,173 \cdot 10^6 \text{ ppb de solució de MeOH}$$

$$\frac{200 \mu\text{l sol.MeOH} \times \frac{1 \text{ l}}{1 \cdot 10^6 \mu\text{l}} \times \frac{3,173 \cdot 10^6 \mu\text{g}}{1 \text{ l}}}{2 \text{ l H}_2\text{O}} = 317,3 \text{ ppb de naftalè en la mostra AC}$$

Acenafè

$$\frac{0,0408 \text{ g acenafè}}{100 \text{ ml metanol}} \times \frac{1.10^6 \mu\text{g}}{1 \text{ g}} \times \frac{1.10^3 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 4,08.10^5 \text{ ppb de solució de MeOH}$$

$$\frac{200 \mu\text{l sol.MeOH} \times \frac{1 \text{ l}}{1.10^6 \mu\text{l}} \times \frac{4,08.10^5 \mu\text{g}}{1 \text{ l}}}{2 \text{ l H}_2\text{O}} = 40,8 \text{ ppb de acenafè en la mostra AC}$$

Antracè

$$\frac{0,0137 \text{ g antracè}}{100 \text{ ml metanol}} \times \frac{1.10^6 \mu\text{g}}{1 \text{ g}} \times \frac{1.10^3 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 1,37.10^5 \text{ ppb de solució de MeOH}$$

$$\frac{200 \mu\text{l sol.MeOH} \times \frac{1 \text{ l}}{1.10^6 \mu\text{l}} \times \frac{1,37.10^5 \mu\text{g}}{1 \text{ l}}}{2 \text{ l H}_2\text{O}} = 13,7 \text{ ppb de antracè en la mostra AC}$$

D'aquesta mateixa mostra (AC) obtenim també els blancs (B1, B2) i les mostres que seran tractades amb leonardita (L₁₀, L₁₅, L₂₀)^{*}. Aquestes mostres s'analitzaran per Cromatografia de gasos / Espectrometria de masses.

^{*} veure Figura VI. - 1. Esquema del procediment de la realització de les aliquotes tractades amb leonardita.

Mostres tractades amb leonardita

De la mostra AC agafarem tres alíquotes (L₁₀, L₁₅, L₂₀) de 500 ml, cadascuna d'elles serà tractada amb diferents quantitats de leonardita.

Taula VI. -4. Grams de leonardita en 500ml de la mostra AC.

Mostres (500 ml AC)	L ₁₀	L ₁₅	L ₂₀
Grams de leonardita	10	15	20

Afegim la leonardita a les 3 alíquotes, i les fem agitar durant 24 hores a l'agitador rotatori a 2 rev/min. Un cop passat aquest temps fem dues alíquotes de 100 ml de cadascuna de les mostres L₁₀, L₁₅ i L₂₀, obtenint, 1L₁₀, 2L₁₀, 1L₁₅, 2L₁₅, 1L₂₀ i 2L₂₀.*

* veure Figura VI.- 1. Esquema del procediment de la realització de les alíquotes tractades amb leonardita.
(Farem les mostres per duplicat per assegurar-nos la fiabilitat dels resultats)

Centrifuguem les mostres L₁₀, L₁₅ i L₂₀ (veure Taula VI. -5), les filtrem amb un equip de filtració al buit, fent servir filtres de 0,45 µm de porus. Filtrem fins que no ens quedi cap partícula de leonardita visible a la mostra.

Taula VI. -5

Mostres	Temps de centrifugació (min)	Velocitat de centrifugació (rpm)
L ₁₀	4	3000
L ₁₅	6	3000
L ₂₀	10	3000

Farem el procediment d'extracció que emprarem per als blancs, explicat a continuació, per obtenir els extractes de les mostres líquides i preparació de la mostra per ser injectada en el CG/EM de les alíquotes 1L₁₀, 2L₁₀, 1L₁₅, 2L₁₅, 1L₂₀ i 2L₂₀.

Mostres tractades amb carbó de Mequinensa

L'experiment s'ha tornat a repetir, però utilitzant carbó de Mequinensa. S'ha partit de la mateixa mostra metanòlica (MeOH), que ja teníem, agafant-ne 200 µl i portant-los a 2 l d'aigua.

El procediment de realització dels blancs i les mostres ha estat el mateix que per l'experiment anterior, així com les extraccions i la preparació de les mostres per ser analitzades en el CG/EM.

Procediment d'extracció dels components orgànics (Solucions: B1; B2; 1 i 2 L₁₀; 1 i 2 L₁₅; 1 i 2 L₂₀)

Els blancs es faran a partir de dues alíquotes de 100 ml cadascuna (B1 i B2), extretes de la mostra AC.

Per obtenir els extractes de les mostres líquides, es fa una extracció líquid-líquid amb un embut de decantació per extracció successives amb de diclorometà (3 x 20 ml). Cada cop que afegim el dissolvent cal agitar l'embut amb força per tal que els hidrocarburs que es troben dissolts en l'aigua es puguin dissoldre en el diclorometà.

Un cop es recullen els extractes de diclorometà amb els aromàtics extrets (60 ml), es redueixen quasi a sequedat, a 1 o 2 ml aproximadament, en el rotavapor.

Es fa un transvasament íntegre a una pipeta Pasteur que conté llana de vidre i sulfat de sodi anhidre. L'objectiu de fer-ho passar per la pipeta és que el sulfat de sodi anhidre pugui absorbir la quantitat d'aigua que encara es pogués trobar en l'extracte.

En passar per la pipeta els 2 ml que conteníem al matràs, aproximadament, s'afegeixen 5 ml (2 + 2 + 1) ml d'n-hexà al matràs buit, per tal de netejar-lo i poder arrossegar tot el que hi hagi pogut quedar d'extracte.

Recollim en un vial, i es porta al corrent de nitrogen per tal d'evaporar el dissolvent, s'evapora fins a sequedat. Cal afegir que no podem deixar-ho massa estona exposat a la corrent de nitrogen un cop s'ha evaporat el dissolvent, ja que podríem perdre alguns dels compostos aromàtics que contenia la mostra per volatilització.

S'afegeixen 250 µl d'n-hexà al vial i se n'injecta 1 µl al CG/EM.

3.2 Mostres recollides a l'EDAR de Manresa

(Tractades amb carbó de Mequinensa)

Introducció

L'experiment proposat s'ha dut a terme amb mostres d'aigües residuals recollides a l'EDAR de Manresa – Sant Joan de Vilatorrada. Aquesta instal·lació tracta les aigües residuals domèstiques i industrials, generades en aquests dos municipis, per abocar-les en el riu Cardener.

L'EDAR consta de 2 collectors. Un primer collector inicia el seu recorregut a Sant Joan de Vilatorrada, recollint les aigües residuals del Polígon Industrial del Pla dels Vinyats, en el marge esquerra del riu Cardener, passa al marge dret a l'alçada de la resclosa del canal Gallifa, per continuar paral·lel al riu en tot el recorregut pel terme de Sant Joan de Vilatorrada, al final del qual torna a passar al marge esquerra per tal de recollir les aigües provinents dels sectors de l'avinguda Tudela i carrer Francesc Moragas, per arribar al riu i unir-se a un segon collector que inicia el traçat prop de la factoria Pirelli i que recull les aigües residuals dels sectors Ctra. De Sant Joan, avinguda Pirelli i zona esportiva Congost.

A partir del passeig del riu un únic collector recull la resta de les aigües, en la seva major part recollides pels torrents de Predicadors i Sant Ignasi, seguint el traçat del riu pel marge esquerra, passa al marge dret passada la zona de Sant Pau, per arribar a la planta depuradora. Previ al darrer pas del riu, hi ha una obra que permet la protecció i neteja dels tubs del sífó de pas del riu i la regulació del cabal d'entrada a la planta mitjançant comportes, comporta de by-pass i sobreeixidor.

Funcionament de l'EDAR

És de tipus biològic i consta de línia d'aigua i línia de fangs, ambdues distribuïdes en dues línies de tractament en paral·lel, amb possibilitat d'ampliació a una tercera línia.

La línia d'aigua consta de pre-tractament, equipat amb dos grups de reixes de desbast, canals dessorradors i separadors de flotants, complementats amb classificador de sorres i

separador estàtic de flotants; segueix un canal Parshall per a la mesura del cabal i els decantadors primaris equipats amb sistema de retirada de flotants; a continuació ve el tractament biològic per fangs activats que consta de tres recintes d'airejament equipats amb sistema de retirada de flotants; a continuació ve el tractament biològic per fangs activats que consta de tres recintes d'airejament equipats amb turbines i clarificador amb extracció de fang per succió, per cada línia i sistema de recirculació de fang amb elevació per cargols d'Arquimedes; finalment disposa de canal de cloració.

La línia de fangs consta de tamisat de fang primari, espessiment de fangs, primari per gravetat i biològic per flotació amb aire dissolt, cambra de mescla, procés de digestió anaeròbia amb sistema d'agitació per gas i sistema d'acumulació de gas amb gasòmetres, espessidor de fang digerits i sistema de filtració amb filtres de banda.

Posteriorment, els fangs van a una planta de compostatge on són barrejats amb restes brestals per obtenir-en adob.

Punts de mostreig

Els punts de mostreig s'han pres de l'aigua d'entrada i sortida de la depuradora.

Procediment

Tant per l'aigua d'entrada com per l'aigua de sortida, hem agafat 100 ml de cadascuna de les mostres, tot seguit emprem el mètode d'extracció i la preparació de les mostres per ser analitzades en el CG/EM, explicades a l'apartat 3, d'aquest capítol.

Es tractarà l'aigua d'entrada a la depuradora amb carbó, per tal de comparar els resultats amb l'aigua de sortida també analitzada. Es fa una alíquota de 300 ml de l'aigua d'entrada i es tracta amb 6g de carbó de mequinensa. A continuació s'agafen 2 alíquotes de 100 ml cadascuna, i es segueix el mateix procediment d'extracció i anàlisi per CG/EM esmentats.

4. Mètodes analítics de detecció

4.1 Anàlisi per Cromatografia de gasos/ Espectrometria de masses

S'ha emprat un cromatògraf de gasos *Fisons Instruments sèrie 8000* acoblat a un espectròmetre de masses *Fisons Instruments MD 800*, ambdós connectats a un PC amb software de tractament de dades VG Masslab 2.11.

S'ha utilitzat una columna amb les següents característiques:

- Fase estacionària: Silica fosa BP624 (moderadament polar)
- Espessor del film: 1.8 µm
- Longitud de la columna: 30 m
- Diàmetre interior: 0.32 mm
- Detector : FID
- Temperatura:
 1. a 60°C durant 5 minuts
 2. de 60°C a 150°C a 8°C/min.
 3. de 150°C a 210°C a 15°C/min.
 4. a 210°C durant 25 minuts.

4.2 Anàlisi per HPLC

S'analitzen a l'HPLC les mostres preparades, tal i com s'ha detallat en l'apartat 3, (blanc, i les mostres AC tractades amb leonardita L₁₀, L₁₅ i L₂₀).

Obtenim el blanc fent una alíquota de 100 ml de la mostra AC. Les mostres L₁₀, L₁₅ i L₂₀ (de 500 ml) tractades amb la leonardita n'extraiem també de cadascuna una alíquota de 100 ml. Cal que aquestes alíquotes es facin després de què les mostres hagin estat centrifugades (*Taula III. -5*) i filtrades.

Les mostres seran injectades directament a l'HPLC, no és necessari fer les extraccions amb diclorometà.

És necessari, per aquest mètode, disposar d'una solució patró amb una concentració de 1000 ppm, per a cadascun dels compostos aromàtics a identificar, per tal de poder quantificar els resultats.

Per a la preparació d'aquest patró cal pesar 0,1g de cadascun dels compostos aromàtics que hem escollit per fer l'estudi (naftalè, antracè i acenafè) i diluir-los amb 100 ml de diclorometà, obtenint així la solució patró de 1000 ppm.

S'ha emprat un cromatògraf líquid d'alta resolució *HP 1100 Hewlett-Packard*, equipat amb un sistema de bombeig quaternari, desgacificador de buit i un detector de longitud d'ona múltipla. El control de l'instrument, així com l'adquisició i l'avaluació de les dades es fa per mitjà de la *HP ChemStation*.

S'ha utilitzat una columna (799160D -554) amb les següents característiques:

- ◆ Fase estacionària: Hypersil ODS. Suport de sílica el qual se li ha addicionat una monocapa de octadesilsilà (C18).
- ◆ Longitud de la columna: 0.1 m
- ◆ Diàmetre interior: 4.6 mm
- ◆ Grandària de la partícula: 5 µl

