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

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria química

DEPURACIÓ D'AIGÜES RESIDUALS PER PROCÉS FOTO-FENTON: MODELATGE I SIMULACIÓ DE LA DEGRADACIÓ DE LA SULFAQUINOXALINA EN AIGÜES RESIDUALS UTILITZANT ELS PROCESSOS FENTON I FOTO-FENTON.

Memòria i Annexos

Autor: Víctor Fernández Mariner

Director: Montserrat Pérez Moya

Convocatòria: Octubre 2017

RESUM

La contaminació en les aigües és un tema de vital importància i que ens afecta a tots. Per això, aquest projecte intentarà abocar una mica de llum sobre l'assumpte. Es vol estudiar el comportament d'un compost contaminant anomenat sulfaquinoxalina, el qual s'usa en medicaments d'àmbit veterinari. S'usarà una tècnica poc coneguda, però que cada vegada genera més interès, anomenada tècnica o procés foto-Fenton, el qual és capaç de degradar matèria orgànica utilitzant ions ferrosos, peròxid d'hidrogen i llum. Aquesta tècnica és avantatjosa en diferents sentits però, sobretot, en el reduït cost econòmic d'aquesta, d'aquí l'interès en aquest mètode i no en un altre.

Es tracta d'un projecte de modelatge matemàtic, és a dir, partint d'unes dades s'intentarà aconseguir un seguit d'equacions que representin, el millor possible, els experiments realitzats per un altre projecte. A més a més, és un estudi primerenc que més tard podrà ser utilitzat i que haurà de ser millorat augmentant el número i la varietat d'experiments.

El projecte està basat en el treball realitzat per en Pol Ferrer Bosch, el qual va decidir usar com a contaminant el paracetamol, en comptes de la sulfaquinoxalina.

RESUMEN

La contaminación en las aguas es un tema de vital importancia y que nos afecta a todos. Por eso, este proyecto intentará arrojar un poco de luz sobre el asunto. Se quiere estudiar el comportamiento de un compuesto contaminante nombrado sulfaquinoxalina, el cual se usa en medicamentos de ámbito veterinario. Se usará un proceso poco conocido, llamado proceso foto-Fenton, mediante el cual, se puede degradar materia orgánica usando iones ferrosos, peróxido de hidrogeno y luz. Esta técnica es ventajosa en diferentes sentidos pero, sobre todo, por su reducido coste económico.

Se trata de un proyecto de modelaje matemático, es decir, partiendo de unos datos se intentará conseguir un conjunto de ecuaciones que representen, en la medida de lo posible, los experimentos realizados por otro proyecto del departamento. Éste es un estudio primerizo el cual consta de poca diversidad y poco número de datos, pero que podrá ser utilizado en un futuro como proyecto metodológico y para hacer primeras aproximaciones.

El proyecto se ha basado en el trabajo realizado por Pol Ferrer Bosch, el cual implementó las mismas técnicas para comprender como funcionaba el paracetamol, en vez de la sulfaquinoxalina.

ABSTRACT

The contamination of the water is a vital issue and it affects all living beings. For that reason, this project is focused on solving that problem. The contaminant studied in the project is named *Sulfaquinoxaline* and it is a veterinary drug very used all over the world. The technique that will be used is not very well known. It's called photo-Fenton process, whereby organic matter is degraded using iron ions, hydrogen peroxide and light. This technique is of advantage in different ways but mainly because of its low cost.

This project will be a mathematical modelling. The data used in the project comes from another study of the chemical engineering department. With this data we will try to create a series of equations that explain the behaviour of the experiments. This research will be a first approximation project, which means, that it will have to be improved with more data and more experiments to achieve an accurate mathematical model.

The project was based on the work done by Pol Ferrer Bosch who implemented the same techniques to understand how *Paracetamol* worked, instead of *Sulfaquinoxaline*.

AGRAÏMENTS

Primer de tot agrair al departament la possibilitat de formar-ne part per un petit període de temps. Sobretot a la tutora del treball, Montserrat Pérez Moya, i la seva implicació; i a l'estudiant Francesca Audino pel seu interès, el seu temps i la seva ajuda.

També agrair l'ajuda d'en Pol Ferrer el qual va proveir-me del material necessari i els coneixements clau per tal de realitzar el treball.

Per últim, agrair la paciència i ajuda moral de familiars i amics, però sobretot de la Clara, ja que sense ells, no hagués estat possible.

ÍNDEX

Resum 1
Resumen 2
Abstract 3
Agraïments 4
1. Introducció 7
2. Objectius 8
3. Processos d'Oxidació Avançada 9
3.1. Processos Fenton 9
3.2. Procés Fenton 9
3.3. Procés Fenton-Like 10
3.4. Procés Foto-Fenton 10
4. La contaminació DE les aigües 12
5. Sulfaquinoxalina 13
5.1. Les sulfonamides 13
5.2. Propietats fisicoquímiques de la sulfaquinoxalina 14
6. Software 15
6.1. Excel 15
6.2. MatLab 15
7. Conjunt de dades 16
7.1. Representació gràfica 16
7.1.1. Sulfaquinoxalina 17
7.1.2. Peròxid d'hidrogen 18
7.2. Tractament de dades 20
8. Model cinètic 23
8.1. Equacions i reaccions del model 23
8.1.1. Simplificacions 24
8.1.2. Velocitats de reacció 25
8.2. Estimació de paràmetres i concentracions amb Excel 27
8.2.1. Càlcul de les concentracions amb Excel 27
8.2.2. Estimació i optimització de paràmetres amb Excel 30
8.3. Estimació de paràmetres i concentracions amb MatLab 30
8.3.1. Càlcul de les concentracions amb MatLab 30
8.3.2. Estimació i optimització de paràmetres amb MatLab 31
9. Discussió de resultats 34
9.1. Discussió del conjunt d'experiments 34

9.2. Experiments Fenton 39
9.3. Experiments foto-Fenton 41
9.4. Anàlisi i discussió de resultats 44
9.5. Estudi dels primers intervals de temps 44
9.5.1. Cas1. Interval de temps 1200s 45
9.5.2. Cas2. Interval de temps 600s 48
9.5.3. Cas3. Interval de temps 300s 52
9.5.4. Comparació de resultats 55
9.6. Anàlisi de sensibilitat 59
9.6.1 Anàlisi sense el contaminant sulfaquinoxalina 59
9.6.2 Anàlisi sense el reactiu peròxid d'hidrogen 62
10. Impacte ambiental 63
11. Avaluació econòmica 64
11.1. Cost experimental 64
11.2. Cost modelatge 65
12. Conclusions 66
13. Bibliografia 67
13.1. Referències bibliogràfiques 67
13.2. Webs de consulta 67
14. Annex 69
14.1. Dades Experiments Fenton: 69
14.1.1. Concentració carboni orgànic total en ppm: 69
14.1.2. Concentració peròxid d'hidrogen en ppm : 69
14.1.3. Concentració contaminant SQX en ppm: 70
14.2. Dades Experiments Foto-Fenton 71
14.2.1. Concentració carboni orgànic total en ppm: 71
14.2.2. Concentració peròxid d'hidrogen en ppm : 71
14.2.3. Concentració contaminant SQX en ppm: 72
14.3. Dades interpolades 73
14.3.1. Dades interpolades del TOC en ppm: 73
14.3.2. Dades interpolades del peròxid d'hidrogen en ppm: 74
14.3.3. Dades interpolades del SQX en ppm: 75

1. INTRODUCCIÓ

La contaminació en les aigües és un problema cada vegada més greu. Per aquest motiu s'estan investigant noves tècniques i desenvolupant-ne d'antigues per poder reparar aquest dany que ens afecta a tots.

La majoria de tractaments es basen en POA (Processos d'Oxidació Avançats), els quals degraden la matèria orgànica a partir de forts agents oxidants. Aquests mètodes són de gran interès perquè són capaços de mineralitzar per complet els contaminants però, a la vegada, també són molt costosos degut al preu dels reactants.

Un d'aquests processos és l'anomenat procés Fenton, el qual usa com a reactiu sals ferroses que reaccionen amb peròxid d'hidrogen alliberant radicals hidroxil (OH·), els quals tenen un potencial d'oxidació molt elevat (E=2,8V).

Per tal de poder dimensionar una planta de tractament d'aigües, és necessari saber com es comporten les diferents reaccions. Per aquest motiu, és de gran utilitat conèixer els models matemàtics de les equacions que permetran predir com es comportarà el sistema sense haver de fer proves empíriques. Per tant, amb el modelatge matemàtic es pot estalviar temps i diners.

En aquest cas s'estudiarà el contaminant anomenat sulfaquinoxalina (SQX), principi actiu d'un medicament utilitzat en el món veterinari, que sovint acaba contaminant les aigües.

2. OBJECTIUS

- Obtenir un model semi-empíric capaç de predir el comportament de la degradació de la SQX, tractada amb el procés Fenton i Foto-Fenton.

- Analitzar la coherència de les dades experimentals.

- Obtenir els paràmetres del model a partir de l'ajust de les dades experimentals

- Analitzar si els paràmetres ajustats prediuen amb fidelitat la concentració de SQX i la de peròxid d'hidrogen.

- Simular per tal d'obtenir informació sobre el sistema estudiat: SQX-fotoFenton.

3. PROCESSOS D'OXIDACIÓ AVANÇADA

Els POA es basen en la formació de radicals hidroxil, els quals tenen un potencial d'oxidació molt elevat (més que l'ozó). Els radicals hidroxils són capaços d'oxidar compostos orgànics generant radicals orgànics lliures (R·) que, tanmateix, formen peroxiradicals al reaccionar amb oxigen, iniciant-se una sèrie de reaccions que poden conduir a la completa mineralització d'un contaminant orgànic.

Els processos que, a més a més d'usar un catalitzador, fan servir llum ultraviolada, s'anomenen processos de fotocatàlisi. Hi ha de dos tipus:

- Fotocatàlisi heterogènia: que, normalment, utilitza com a catalitzador l'òxid de titani, i on els reactius i els catalitzadors existeixen en fases diferents.
- Fotocatàlisi homogènia (Fenton): que utilitza com a catalitzador sals ferroses, les quals estan diluïdes i, per tant, reactiu i catalitzador estan en la mateixa fase.

El treball utilitza el procés Fenton, per això, s'estudia amb més deteniment a continuació.

3.1. Processos Fenton

Els processos Fenton són aquells processos fotocatalítics que involucren ions ferrosos com a catalitzadors i peròxid d'hidrogen com a reactiu. Tenen aquest nom degut al seu descobridor (Henry John Horstman Fenton), un enginyer químic anglès que, a l'any 1894, va demostrar que la barreja de H_2O_2 i Fe^{2+} tenia unes propietats oxidants molt poderoses.

A més a més de degradar la matèria orgànica, els processos Fenton també són utilitzats per reduir la demanda química d'oxigen, reduir la toxicitat de la mostra a tractar, augmentar biodegradabilitat, etc. És per aquests motius, que els experiments es realitzaran amb el procés Fenton.

El procés, sovint anomenat Fenton, es pot distingir en tres de diferents :

- Fenton
- Fenton-Like
- Foto-Fenton

3.2. Procés Fenton

Procés on es formen els radicals hidroxils (espècie oxidant primària) a partir de la reacció en cadena entre els ions fèrrics i el peròxid d'hidrogen en medi àcid. El mecanisme és el següent:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + OH\cdot \quad (\boldsymbol{Eq.3.2.1})$$

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad (\boldsymbol{Eq.3.2.2})$$

$$H_2O_2 + OH\cdot \rightarrow H_2O + HO_2\cdot \quad (\boldsymbol{Eq.3.2.3})$$

$$HO_2\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O + O_2 \quad (\boldsymbol{Eq.3.2.4})$$

Aquest, és un procés molt efectiu per eliminar contaminants, gràcies a la generació de radicals hidroxil. No obstant, un excés de ions Fe^{2+} o un excés de peròxid d'hidrogen pot ser contraproduent, ja que les **equacions 3.2.2, 3.2.3 i 3.2.4** són competitives i consumeixen els radicals disminuint, així, la capacitat de degradació de la tècnica.

3.3. Procés Fenton-Like

La primera distinció que es pot fer envers al procés Fenton és que, el procés Fenton-Like, comença amb ions Fe^{3+} en comptes de ions Fe^{2+}.

Com les dues espècies es podran trobar en el transcurs de les reaccions no té major rellevància l'estudi de si és Fenton o Fenton-Like. El mecanisme és el següent:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe-OOH^{2+} + H^+ \ (\boldsymbol{Eq.3.3.1})$$

$$Fe-OOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot \ (\boldsymbol{Eq.3.3.2})$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + OH\cdot (\boldsymbol{Eq.3.3.3})$$

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \ (\boldsymbol{Eq.3.3.4})$$

$$H_2O_2 + OH\cdot \rightarrow H_2O + HO_2\cdot (\boldsymbol{Eq.3.3.5})$$

$$HO_2\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O + O_2 \ (\boldsymbol{Eq.3.3.6})$$

Quan es comença amb Ferro(II) l'eficiència i la velocitat de mineralització del contaminant és major, però quan es parteix de Ferro(III) es produeix una concentració de Ferro(II) estacionaria.

3.4. Procés Foto-Fenton

En aquest cas, el Ferro actua com a catalitzador on, a partir de la radiació lluminosa, es mineralitza el contaminant en un temps menor que amb el procés Fenton. En aquestes condicions, la presència de llum permet la reducció de compostos de Ferro (III) fent possible la seva regeneració, tancant el cicle.

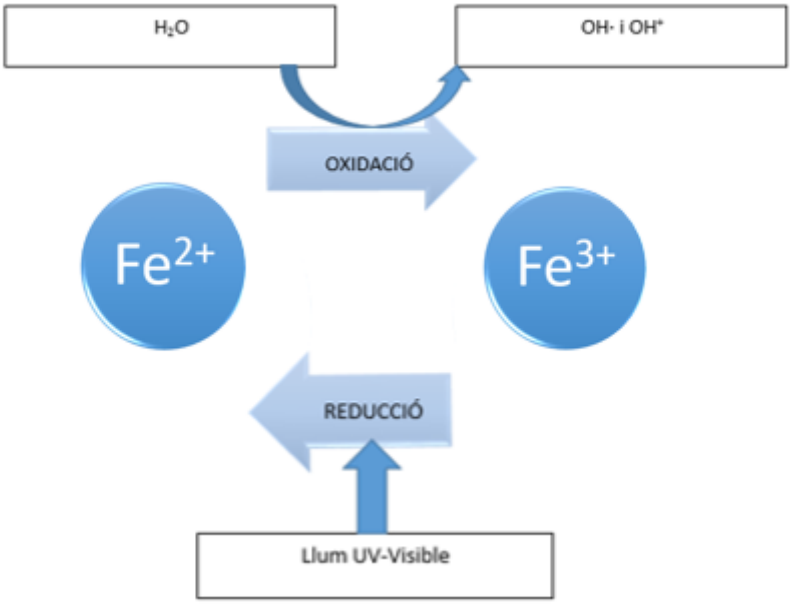
El mecanisme s'explica amb aquest seguit d'equacions:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + OH\cdot (\boldsymbol{Eq.3.4.1})$$

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO\cdot + H^+ \ (\boldsymbol{Eq.3.4.2})$$

El procés Foto-Fenton produeix més radicals hidroxil, forma un cicle, permet longituds d'ona des de 300 nm fins al visible i es poden utilitzar concentracions menors de Ferro(II) que les utilitzades en el Fenton. Per aquests motius, és un procés que mereix ser estudiat amb deteniment.

A continuació veiem un esquema del cicle del procés:



Il·lustració 1 Mecanisme del procés foto-Fenton

4. LA CONTAMINACIÓ DE LES AIGÜES

La contaminació de les aigües és una contaminació calorífica, física, química o biològica, que modifica les característiques de qualsevol tipus de medi aqüífer, en especial, si comporta un perill en l'ecosistema o en la salut del medi que l'envolta.

Les fonts són sempre antropològiques. Ja sigui directa o indirectament, l'ésser humà sempre és responsable de la contaminació de les aigües, que poden classificar-se de la següent manera:

- **Aigües residuals domèstiques**: contenen sobretot contaminants (productes de neteja, olis i restes de pintures) i poden contenir microorganismes patògens procedents de persones malaltes i d'altres éssers vius.

- **Aigües residuals agrícoles**: poden contenir fertilitzants i pesticides que provenen de l'aigua de reg.

- **Aigües residuals d'origen industrial:** poden contenir productes que no es descomponen (plàstics, llaunes...) o substàncies tòxiques com poden ser: l'arsènic, el cianur, el crom, el plom, el cadmi, l'anhídrid sulfúric, olis, diversos àcids, etc.

- **Aigües d'escorriment:** circulen pels carrers i teulades quan plou. Poden arrossegar tota mena de materials, com ara: plàstics, material d'enderroc, papers, llaunes...

- **Purins:** contaminen les aigües si s'aboquen als rius o rierols. Si s'utilitzen en excés per adobar la terra s'infiltren i acaben contaminant les aigües subterrànies.

- **Detergents:** contenen gran quantitat de fosfats.

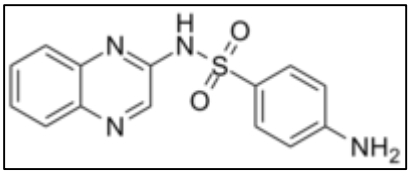
- **Contaminació per intrusió:** afecta a les aigües subterrànies. Es produeix quan es barreja aigua salada del mar amb aigua dolça d'un aqüífer per raó d'una extracció excessiva de l'aigua de l'aqüífer[1].

Com la culpa de la contaminació recau en els humans, és responsabilitat nostre trobar mètodes per tal d'intentar reparar aquest dany. En aquest cas, estudiarem el contaminant anomenat sulfaquinoxalina, per veure com es comporta amb la reacció foto-Fenton i, així, poder dissenyar plantes que puguin depurar les aigües d'aquest contaminant.

5. SULFAQUINOXALINA

Patentada al 1946, es va conèixer per ser pionera en combatre malalties en aus de corral, i es va mantenir al mercat, gràcies a les seves propietats per combatre paràsits. Actualment, és utilitzada com a anticoccidial (evita la coccidiosis, malaltia que afecta a animals i a humans provocada pel paràsit coccidios i que afecta a l'aparell intestinal), antibacterià i antihemorràgic. Usat principalment en bestiar aviar, boví i oví.

La sulfaquinoxalina és una sulfonamida, és a dir, un compost que presenta el grup funcional sulfonamido. Les sulfonamides són àmpliament utilitzades com a antibiòtics sintètics per combatre la majoria de gram-positives i gram-negatives causants de moltes malalties. S'han trobat quantitats significatives de sulfonamides en el medi ambient, incloent rius i aqüífers, sobretot en proximitats de granges i hospitals[2].



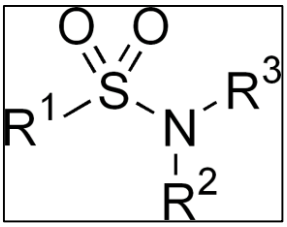
Il·lustració 2 Fórmula de la sulfaquinoxalina . Font : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

És important el control d'aquest medicament en les aigües, ja que s'ha demostrat que, tot i que el grup *sulfa* no presenta grans toxicitats pels éssers humans, el grup *quinoxalina* exhibeix activitats mutagèniques i cancerígenes[3].

5.1. Les sulfonamides

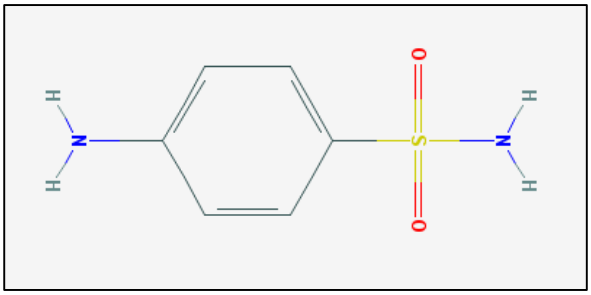
Les sulfonamides deuen la seva importància gràcies a que van ser les primeres en ser usades en quimioteràpia per combatre malalties bacterianes.

Les sulfonamides són aquelles substàncies que contenen el grup sulfonamido. La majoria de les sulfonamides provenen de la combinació de la sulfanilamida **(il·lustració4)** amb diferents grups funcionals que s'uneixen o substitueixen el grup amido.



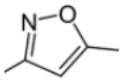
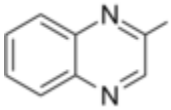
Il·lustració 3 Grup funcional sulfonamido. Font: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5384615

A continuació es representa la sulfanilamida (**il·lustració 4**), la qual conté el grup funcional de les sulfonamides (O2-S-N) (**il·lustració 3**) i una taula amb les sulfonamides més importants (**Taula1**).



Il·lustració 4 Estructura de la sulfanilamida. Font: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

Taula 1 Grups funcionals d'algunes sulfonamides

Sulfonamida	Grup funcional
Sulfadiazina	
Sulfametoxazol	
Sulfaquinoxalina	

5.2. Propietats fisicoquímiques de la sulfaquinoxalina

Fórmula molecular: $C_{14}H_{12}N_4O_2S$

Pes molecular: 300,336g/mol

Nom de la IUPAC : 4-amino-N-quinoxalin-2-ylbenzensulfonamida

Punt de fusió: 247,5ºC

CAS: 59-40-5

Solubilitat lleugera en aigua (7.5 mg/L a pH7 i temperatura ambient)

Informació toxicològica: Les sulfonamides poden ser perilloses si es prenen conjuntament amb anticonvulsius i agents hipoglicèmics, ja que poden potenciar el seu efecte i possiblement el desplaçament de la albúmina[4].

6. SOFTWARE

Per a poder calcular, optimitzar i simular les dades per a la realització d' un model, s'han usat diferents tipus de programari que són explicats a continuació.

6.1. Excel

Publicada per primera vegada per a Windows al 1987, és una aplicació de fulles càlcul que s'usa en feines financeres, comptables, amb fórmules, gràfics i un llenguatge de programació.

En el treball s'ha usat el llenguatge de programació per tal de crear funcions que reprodueixen les equacions del model i per poder representar i organitzar tot el conjunt de dades aportades.

Una eina molt útil usada en el treball és el Solver d'Excel. Un complement que permet trobar un òptim local o global (màxim o mínim) d'una cel·la (cel.la objectiu) subjecta a unes restriccions. El Solver treballa amb un conjunt de cel·les variables de decisió (cel·les variables) les quals canvien de valor per produir el resultat desitjat per la cel·la objectiu.

6.2. MatLab

MatLab (Matrix Laboratori) és un entorn de computació numèrica i llenguatge de programació creat per la companyia MathWork. Permet manipular fàcilment matrius, dibuixar funcions i dades, implementar algoritmes, crear interfícies d'usuari i comunicar-se amb altres programes en altres llenguatges.

En el treball, s'utilitza per llegir les dades de les fulles de càlcul i optimitzar millor els resultats, ja que té algoritmes de resolució d'equacions diferencials i d' optimització més complexos.

7. CONJUNT DE DADES

Aquest és un projecte de modelatge matemàtic, per tant, les dades són obtingudes d'un altre projecte del departament (*Mery C. Terán Solíz.et al. "estudio de la aplicaión de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas" .2016*[5]*).*

En el citat projecte, es van realitzar 6 experiments amb diferents concentracions inicials de peròxid d'hidrogen, de ferro(II) i de contaminant, i es van recollir seguint el següent codi:

$$[Fe]_[SQX]_[H_2O_2]_OFF\ /ON_Data$$

Les paraules en anglès *OFF/ON* indiquen si es tracta d'un experiment Fenton (OFF) o un experiment foto-Fenton (ON).

El conjunt d'experiments realitzats va ser el següent:

Taula 2 Conjunt d'experiments segons el codi

25_10_118.68_OFF_02122015	25_10_118.68_ON_03112015
25_10_178.01_OFF_09122015	25_10_178.01_ON_15122015
25_10_237.34_OFF_14122015	25_10_237.34_ON_14122015

Observem que la única substància que canvia és el peròxid d'hidrogen. Aquest, és un error que caldria millorar en un futur, ja que s'hauria de fer més experiments amb més varietat de dades.

7.1. Representació gràfica

La primera acció a realitzar va ser fer una representació gràfica de les dades per tal de veure si tenien sentit i si es comportaven com era d'esperar.

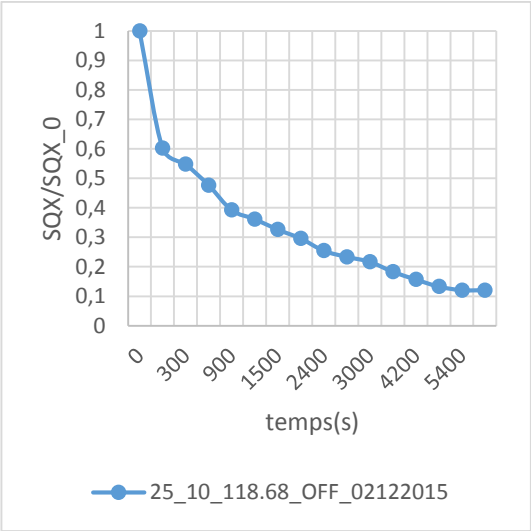
Els gràfics A,B i C corresponen als experiments realitzats sense llum (Fenton), i els gràfics D, E i F són els experiments realitzats amb llum (foto-Fenton). En tots dos casos la concentració de peròxid varia (118.68 , 178.01 i 237.34 ppm).

A continuació, es mostren els dos subapartats on s'han representat segons els criteris, abans esmentats, les dues substàncies (peròxid d'hidrogen i sulfaquinoxalina).

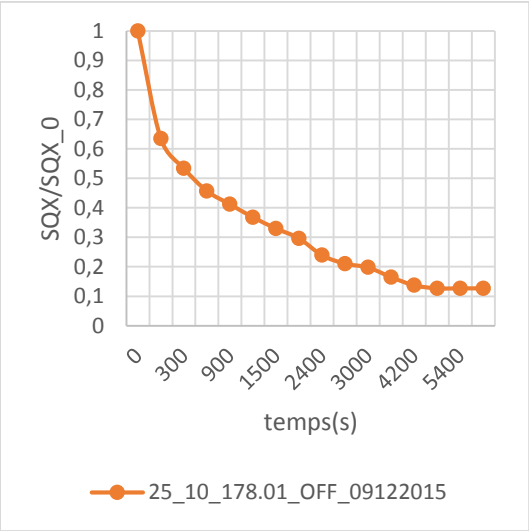
7.1.1. Sulfaquinoxalina

A continuació es representen les concentracions del contaminant SQX respecte al temps d'estudi. Aquesta representació servirà per descartar experiments que no tinguin coherència i per escollir aquells que es comportin de manera lògica segons els coneixements que es tenen del sistema.

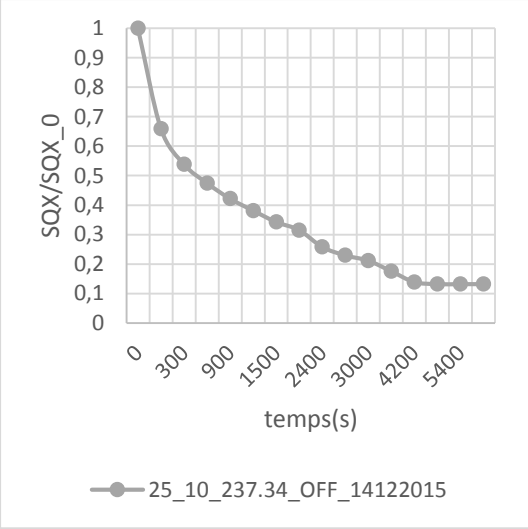
A)



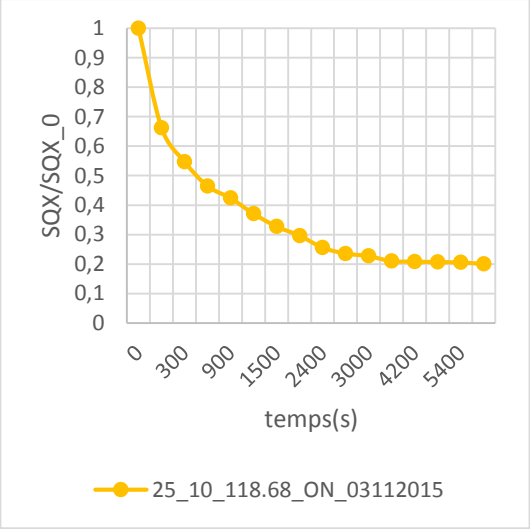
B)



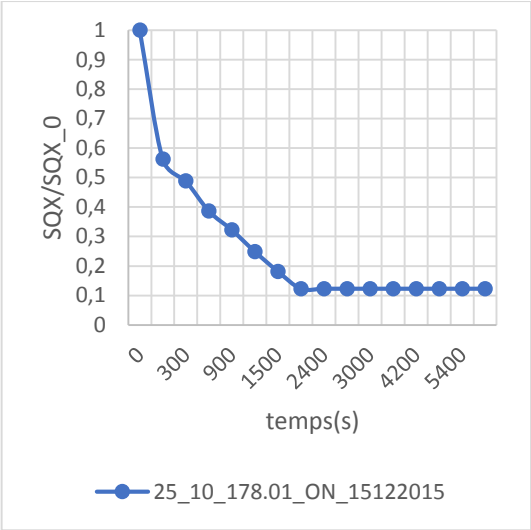
C)



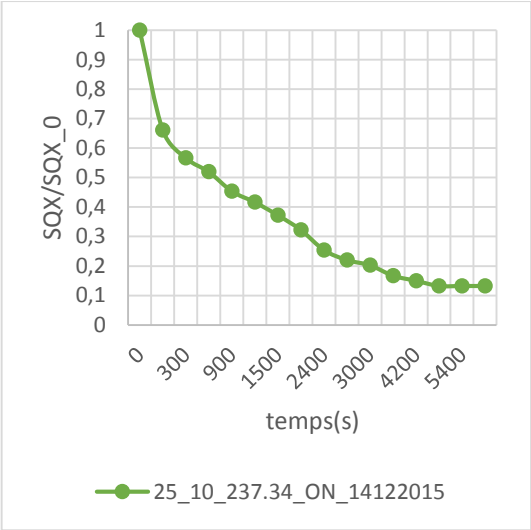
D)



E)



F)



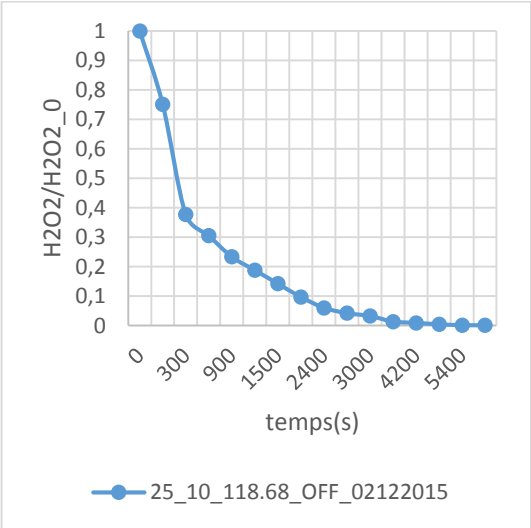
Il·lustració 5 A-F Representació gràfica de les concentracions de SQX envers el temps

En tots els casos, la sulfaquinoxalina es comporta com era d'esperar, arribant a la degradació completa al voltant dels 3000s en el cas amb llum (D,E i F) i al voltant dels 5000s (A,B i C) en els casos sense llum. Per tant, donem per bones les dades que ens han fet arribar, ja que no s'observa cap anomalia.

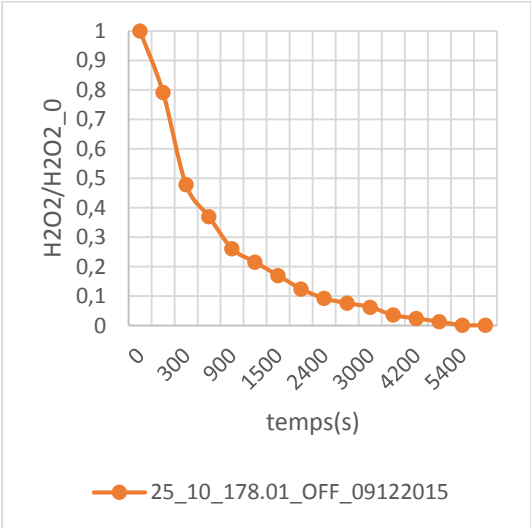
7.1.2. Peròxid d'hidrogen

Es procedeix a fer el mateix raonament, però ara amb el reactiu, és a dir, amb el peròxid d'hidrogen.

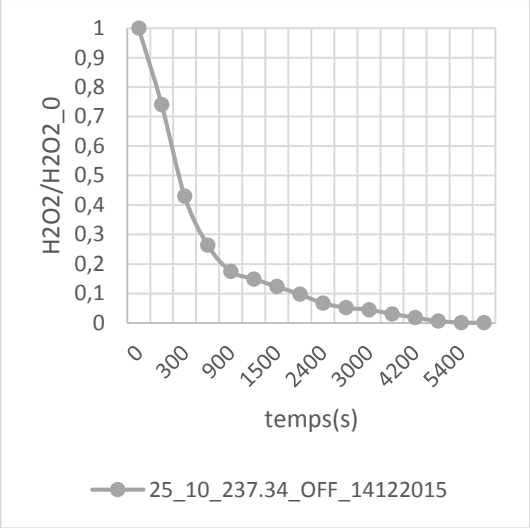
A)



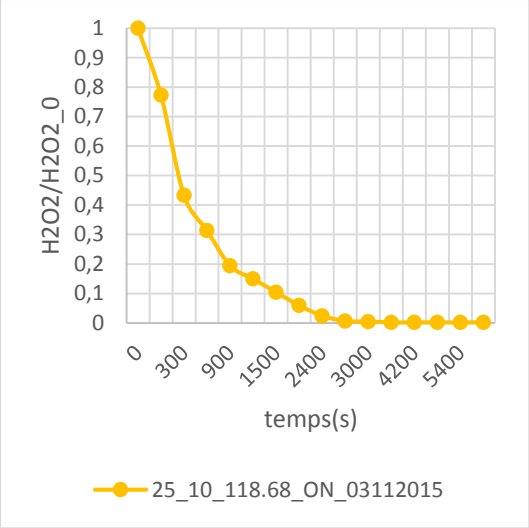
B)



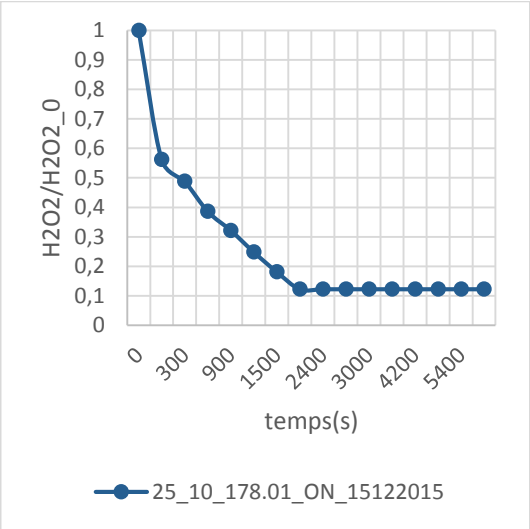
C)



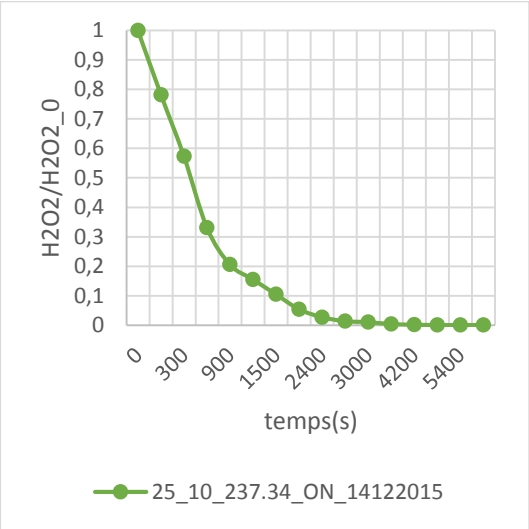
D)



E)



F)



Il·lustració 6 A-F Representacions gràfiques de les dades de concentració del peròxid d'hidrogen envers al temps

Igual que amb la sulfaquinoxalina, es donen per vàlides les dades, ja que el comportament d'aquestes no presenta cap anomalia. També s'observa el mateix comportament de millora en la velocitat de degradació en els casos amb llum (D, E i F).

En l'annex es poden trobar les taules on es mostren el conjunt de dades utilitzades en tots els casos. (**Taules 28 – 33**).

7.2. Tractament de dades

Per tal d'obtenir un model més fidedigne i més acurat va haver-se de fer un tractament de les dades.

En primer lloc, es va haver d'augmentar el número de dades i disminuir l'interval entre aquestes. Es partia d'una sèrie d'11 dades mesurades cada 15 minuts i, per aconseguir més precisió en el model, va augmentar-se aquesta sèrie interpolant valors entre mig.

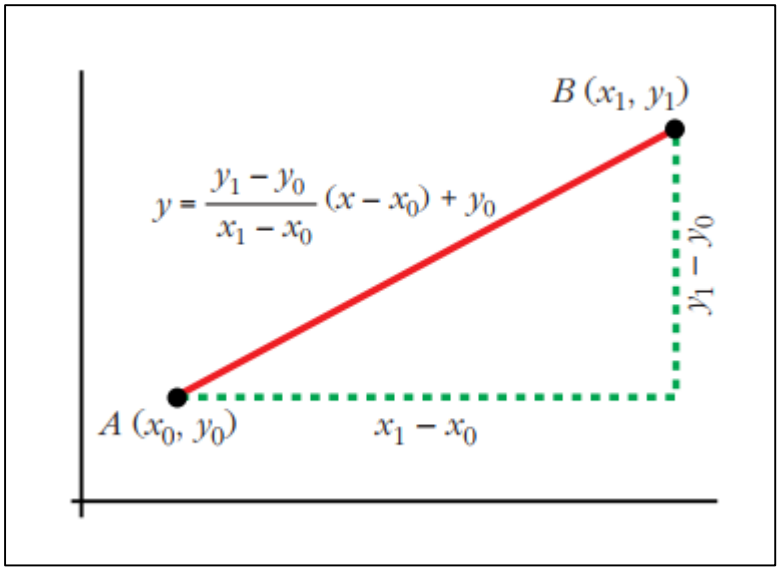
Per tal d'aconseguir aquestes dades, es va haver de realitzar una interpolació lineal. Aquesta interpolació, es va realitzar amb el Software de programació de MatLab on, en la **il·lustració 8**, es pot veure el procediment realitzat.

La fórmula de la interpolació lineal és la següent:

$$y = \frac{(y_1 - y_0)}{(x_1 - x_0)}(x - x_0) + y_0 \qquad (\boldsymbol{eq.7.2.1})$$

On, en el nostre cas,

y = concentració en temps x , X= nou temps on volem trobar al concentració, x0 = temps en l'instant anterior a x, x1 = temps en instant posterior a x, y0= concentració en temps x0 i y1= concentració en temps x1.



Il·lustració 7 Interpolació lineal representada gràficament. Font : http://www.ies-eugeni.cat/pluginfile.php/72253/mod_resource/content/1/interpolaci%C3%B3%20lineal.pdf.

```
interpfoto.m
x= xlsread( 'dades per inter fotofenton','A38:A53');

y= xlsread( 'dades per inter fotofenton','G38:G53');

xx = xlsread( 'dades per inter fotofenton','C3:C23');

yy=interp1(x,y,xx,'linear');

xlswrite('dades interpolades fotofenton',yy)
```

Il·lustració 8 Programa MatLab per interpolar les dades

On,

x són els valors de temps que es tenen inicialment, els mesurats experimentalment.

y són els valors de les concentracions en els temps x

xx és el rang de temps on volem trobar les concentracions (primera columna de la **taula3**).

Yy són les concentracions en aquests nous temps xx

A continuació, es pot veure un exemple de les dades interpolades en la **taula 3.** La resta de dades interpolades són a l'annex (**Taules 31,32,33**).

Taula 3 Conjunt de dades interpolades (en vermell) de la concentració de la sulfaquinoxalina

Temps (min)	25_10_118.68_OFF_0212 2015	25_10_178.01_OFF_0912 2015	25_10_237.34_OFF_1412 2015	25_10_118.68_ON_0311 2015	25_10_178.01_ON_1512 2015	25_10_237.34_ON_1412 2015
0	12,454	11,825	11,394	11,333	12,270	11,355
2	6,821	6,737	6,307	6,880	6,896	6,985
5	6,827	6,318	6,136	6,206	5,990	6,433
10	5,941	5,409	5,581	5,267	4,739	5,900
15	4,887	4,877	5,680	5,144	3,948	5,152
20	4,768	4,561	4,346	4,352	3,047	4,729
25	4,064	4,155	4,230	3,713	2,221	4,228
30	3,686	3,508	3,592	3,361	1,427	3,659
40	3,168	2,831	2,940	2,903	0,788	2,887

45	2,909	2,492	2,614	2,674	0,468	2,500
50	2,699	2,340	2,410	2,576	0,510	2,300
60	2,280	2,036	2,001	2,380	0,595	1,899
70	2,068	1,624	1,584	2,363	0,467	1,701
80	1,857	1,211	1,167	2,346	0,338	1,504
90	1,645	0,799	0,749	2,329	0,210	1,307
100	1,721	0,635	0,729	2,272	0,213	1,316
120	1,874	0,308	0,689	2,156	0,219	1,334
150	1,721	0,366	-0,015	2,090	0,088	1,158
180	1,555	0,240	0,024	2,063	0,086	1,100
210	1,499	-0,537	0,036	11,333	12,270	11,355
240	2,261	-0,537	-0,039	6,880	6,896	6,985

Un altre procediment necessari, és el tractament de les unitats:

Els programes i funcions usats a MatLab i Excel necessiten que les concentracions siguin introduïdes en mol/L i els temps en segons.

Passar els minuts a segons és simplement multiplicar per seixanta, però per passar de ppm a mol/L és necessària la següent equació **(eq 7.2.2)** :

$$[\ ](\frac{mol}{L}) = [\ ](ppm) * \frac{1g}{1000mg} * \frac{1mol}{Mg} \qquad (\boldsymbol{eq.7.2.2})$$

On,

M = massa molar del compost en qüestió.

Les masses molars necessàries per el nostre projecte estan referenciades en la següent taula:

Taula 4 Masses molars dels diferents compostos Font: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

Compost	Massa molar (g/mol)
Peròxid d'hidrogen	36
SQX	300,34

L'últim tractament realitzat, va ser posar un límit inferior a la detecció de les dades, és a dir, que qualsevol dada que estigués per sota del valor llindar de mesura de l'aparell es negligiria.

En aquest estudi, s'ha agafat el valor llindar de l'aparell de mesura en $5 \cdot 10^{-6}$ (mol/L).

8. MODEL CINÈTIC

S'entén com a model cinètic aquell conjunt de reaccions i equacions que expliquen el comportament cinètic d'un procés químic, és a dir, quines són les velocitats en que es degraden o formen els compostos implicats.

A continuació, es mostra l'elaboració del modelatge cinètic i les eines usades per a dur-lo a terme.

8.1. Equacions i reaccions del model

Es partirà de les reaccions foto-Fenton esmentades amb anterioritat. Aquestes, formen radicals els quals intervenen en altres reaccions. En concret, es farà servir el conjunt d'equacions proposat per Orlando M. Alfano et.al (2014)[6].

El conjunt proposat consta de les següents 12 reaccions:

Number	Reaction step	Constant
0	$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH + H^+$	$\Phi_{Fe^{2+},\lambda}$
1	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^{\bullet}{}_2$	k_1
2	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH$	k_2
3	$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO^{\bullet}{}_2 + H_2O$	k_3
4	$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	k_4
5	$H_2O_2 + HO^{\bullet}{}_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + H_2O + O_2$	k_5
6	$2{}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2$	k_6
7	$2HO^{\bullet}{}_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	k_7
8	$HO^{\bullet}{}_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2$	k_8
9	$Fe^{3+} + HO^{\bullet}{}_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	k_9
10	$Fe^{2+} + HO^{\bullet}{}_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	k_{10}
11	$ATZ + {}^{\bullet}OH \rightarrow Products + Cl^- + NO_3{}^-$	k_{11}

Il·lustració 9 Conjunt de reaccions Fenton proposat per Orlando M. Alfano et.al. (2014)

En aquest cas va utilitzar-se l'atrazina (ATZ) (un herbicida prohibit a la UE però que encara s'usa arreu del món) .

La primera simplificació que es fa en aquesta etapa del projecte, és la d'assumir que podem fer servir el mateix conjunt d'equacions, ja que en les primeres 11 reaccions (0-10) no apareix enlloc l'atrazina. Per tant, és possible assumir que puguem canviar l'ATZ per la SQX i que no afecta al conjunt de reaccions excepte en els productes de la reacció 11.

Conseqüentment la reacció 11 esdevé:

$$SQX + OH^{\cdot} \rightarrow Productes_{SQX} + Cl^{-} + NO_3{}^{-} \qquad (\boldsymbol{eq.8.1.1})$$

Per tal de poder obtenir el model es van haver d'assumir altres simplificacions .

8.1.1. Simplificacions

- Es negligeixen les reaccions 5, 7, 8 i 9 degut a que contenen el radical $HO_2^{\cdot}$ el qual té un potencial de reducció molt petit en comparació al radical $OH^{\cdot}$.(Jiang J.Q.,Lloyd B. 2002[7])
    - Potencial estàndard de reducció $HO_2^{\cdot}$ = 1,06
    - Potencial estàndard de reducció $OH^{\cdot}$ = 2,80
- La reacció 4 és negligida degut a la baixa concentració de Fe^{2+}.
- Els reactius de la reacció 6 són radicals, per aquest motiu la velocitat de reacció és tant elevada que no es té en compte, així doncs la reacció 6 és negligida.
- Es considerarà l'aproximació d'estat estacionari pels productes intermedis $OH^{\cdot}$ i Fe^{2+}, degut a l'alta reactivitat d'aquests.
- Com no coneixem els productes de la reacció amb la SQX els agruparem en un únic producte ($Productes_{SQX}$)

Tenint present les simplificacions esmentades, el conjunt de reaccions finals és el següent:

Taula 5 Reaccions del model tenint en compte les simplificacions

REACCIONS	CONSTANT	NÚM. EQ.
$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} + H^{+}$	$\Phi_{Fe^{2+},\lambda}$	$(\boldsymbol{eq.8.1.1.1})$
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + HO_2^{\bullet}$	k_2	$(\boldsymbol{eq.8.1.1.2})$
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + OH^{\bullet}$	k_3	$(\boldsymbol{eq.8.1.1.3})$
$H_2O_2 + OH^{\bullet} \rightarrow HO2 \bullet + H_2O$	k_4	$(\boldsymbol{eq.8.1.1.4})$
$SQX + OH^{\bullet} \rightarrow Productes_{SQX}$	k_5	$(\boldsymbol{eq.8.1.1.5})$

8.1.2. Velocitats de reacció

La velocitat de reacció és la quantitat de substància que es crea o es consumeix per unitat de temps i volum. L'equació de velocitat o llei de reacció és una expressió matemàtica usada en cinètica química i que relaciona la velocitat d'una reacció amb la concentració de cada reactant.

Per a una reacció del tipus:

$$2A + 2B \rightarrow 2AB \qquad (\boldsymbol{eq.8.1.2.1})$$

L'equació de velocitat seria:

$$r = k(T)[A^n][B^m] \qquad (\boldsymbol{eq.8.1.2.2})$$

On k(T) és el coeficient cinètic de velocitat o constant de velocitat que depèn de la temperatura segons l'equació d'Arrhenius ($k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$) .

Els exponents m i n corresponen a l'ordre de reacció i depenen del mecanisme de la reacció.

Consegüentment i, tenint en compte que l'ordre de reacció dels reactants és 1 segons els estudis d'Orlando M. Alfano et.al.(2014), les equacions de velocitat que deriven de les reaccions de la **taula 5**, són les següents:

Taula 6 Equacions de velocitat del conjunt de reaccions

Reaccions	**Núm.Eq**
$R_{H_2O_2} = -k_2[Fe^{3+}][H_2O_2] - k_3[Fe^{2+}][H_2O_2] - k_4[H_2O_2][OH^{\bullet}]$	**(Eq.8.1.2.3)**
$R_{SQX} = -k_5[SQX][OH^{\bullet}]$	**(Eq.8.1.2.4)**
$R_{Fe^{2+}} = \Phi_{Fe^{2+},\lambda} + k_2[Fe^{3+}][H_2O_2] - k_3[Fe^{2+}][H_2O_2]$	**(Eq.8.1.2.5)**
$R_{OH^{\bullet}} = \Phi_{Fe^{2+},\lambda} + k_3[Fe^{2+}][H_2O_2] - k_4[H_2O_2][OH^{\bullet}] - k_5[SQX][OH^{\bullet}]$	**(Eq.8.1.2.6)**

A continuació, es procedeix a fer l'aproximació d'estats estacionaris, simplificació abans esmentada, la qual diu que la velocitat de reacció d'un intermedi és negligible i constant durant pràcticament tota la reacció. Matemàticament l'aproximació implica imposar que durant tota la reacció es compleix que la variació de B no varia, essent B un intermedi[8]:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \qquad (\boldsymbol{Eq.8.1.2.7})$$

Aquest projecte es basa en l'estudi del peròxid d'hidrogen i de la SQX, aleshores, les equacions de la **taula 6** per aquests compostos poden reescriure's de la següent manera si les combinem amb l'**equació (8.1.2.7).**

Taula 7 Equacions de velocitat simplificades amb l'aproximació d'estats estacionaris

$(\boldsymbol{eq.8.1.2.8})$
$R_{H_2O_2} = -\Phi_{Fe^{2+},\lambda}\left(1+\frac{2k_4[H_2O_2]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right) - k_2[Fe^{3+}][H_2O_2]\left(2+\frac{k_4[H_2O_2]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right)$
$(\boldsymbol{eq.8.1.2.9})$
$R_{SQX} = -\Phi_{Fe^{2+},\lambda}\left(\frac{2k_5[SQX]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right) - k_2[Fe^{3+}][H_2O_2]\left(\frac{k_5[SQX]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right)$

Per tal de resoldre les equacions, és necessari combinar-les amb el balanç de massa. Matemàticament el balanç de massa és el següent:

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_R}{V}\langle R_i(t)\rangle_{V_R} + \frac{V-V_R}{V}R_i{}^T(t) \quad (\boldsymbol{eq.8.1.2.10})$$

$$on\ i = SQX\ i\ H_2O_2\ ; V_R = Volum\ irradiat\ per\ la\ llum(L)\ ; V = Volum\ total\ (L)$$

Combinant les tres equacions (**eq. 8.1.2.8, 8.1.2.9 i 8.1.2.10**) s'obté el següent sistema diferencial de primer orde **(Taula8)**:

Taula 8 Equacions diferencials de primer ordre del peròxid d'hidrogen i de la Sulfaquinoxalina

$(\boldsymbol{eq.8.1.2.11})$
$\frac{dC_{H_2O_2}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V}\left(-\Phi_{Fe^{2+},\lambda}\left(1+\frac{2k_4[H_2O_2]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right) - k_2[Fe^{3+}][H_2O_2]\left(2+\frac{k_4[H_2O_2]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right)\right) + \frac{V-V_R}{V}\left(-k_2[Fe^{3+}][H_2O_2]\left(2+\frac{k_4[H_2O_2]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right)\right)$
$(\boldsymbol{eq.8.1.2.12})$
$\frac{dC_{SQX}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V}\left(-\Phi_{Fe^{2+},\lambda}\left(\frac{2k_5[SQX]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right) - k_2[Fe^{3+}][H_2O_2]\left(\frac{k_5[SQX]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right)\right) + \frac{V-V_R}{V}\left(-k_2[Fe^{3+}][H_2O_2]\left(\frac{k_5[SQX]}{k_4[H_2O_2]+k_5[SQX]}\right)\right)$

Per a la resolució d'una EDO de primer ordre és necessari saber les condicions inicials, les quals són les corresponents al primer instant de mesura de les dades experimentals:

$$C_i(t_o) = C_i^0 \quad (\boldsymbol{eq.8.1.2.13})$$

Aleshores, ja es poden resoldre les EDO. Per a fer-ho es van utilitzar dos programaris: Excel i MatLab.

8.2. Estimació de paràmetres i concentracions amb Excel

Un cop totes les equacions de tots els compostos s'han realitzat correctament, és necessari fer una aproximació de quins són els paràmetres. Per realitzar-ho es va optar per fer dos passos, el primer amb Excel i afinar el resultat amb MatLab, el qual té mètodes de resolució més acurats.

Aquest projecte està basat en el projecte d'en Pol Ferrer et.al.(2017[9]), per aquest motiu, per fer l'estimació de paràmetres, es va assumir que els dos models eren molt semblants, i en conseqüència, es van usar els paràmetres de l'altre treball com a primeres aproximacions d'aquest estudi.

8.2.1. Càlcul de les concentracions amb Excel

En aquest projecte s'ha usat el mètode d'Euler (**eq.8.2.1.1**) per tal de resoldre l'EDO amb l'Excel. Aquest mètode precisa de la condició inicial (C_i) i d'un pas (h_i) per tal de calcular la concentració en l'instant següent (C_{i+1}). Aleshores, aquesta concentració passa a ser la nova concentració inicial en el següent pas:

$$C_{i+1} = C_i + h_i \cdot f_i(t_i, C_i) \quad (\mathbf{eq\ 8.2.1.1})$$

On,

i = SQX i H_2O_2

$f_i(t_i,C_i)$ és la EDO avaluada en la concentració prèvia.

El pas correspon a divisions en l'eix *x* de coordenades, i la seva llargada, en aquest projecte, correspon a la diferència de temps entre dos estats consecutius.

A continuació es representa com han estat introduïdes les EDO's en l'Excel.

```
Function SQX(k2, k4, k5, fi, ea, Cfe, V, VR, CSQX, Cper)

a = -fi * ea * (2 * k5 * CSQX / (k4 * Cper + k5 * CSQX))

b = -k2 * Cfe * Cper * (k5 * CSQX / (k4 * Cper + k5 * CSQX))

SQX = (VR / V) * (a + b) + ((V - VR) / V) * b

End Function
```

```
Function per(k2, k4, k5, fi, ea, Cfe, V, VR, CSQX, Cper)

a = -fi * ea * (1 + (2 * k4 * Cper / (k4 * Cper + k5 * CSQX)))

b = -k2 * Cfe * Cper * (2 + (k4 * Cper / (k4 * Cper + k5 * CSQX)))

per = (VR / V) * (a + b) + ((V - VR) / V) * b
```

Il·lustració 10 EDO's referents a la SQX i al peròxid d'hidrogen en Excel.

On,

fi=Rendiment quàntic primari en longitud d'ona, que equival a 0 si no hi ha llum i 0,21 (mol·Einstein^{-1}) quan sí que n'hi ha.

Ea=Taxa volumètrica local espectral mitjana d'absorció de fotons que depèn de la concentració de ferro. Quan la concentració de ferro és 25mg/L la ea val $1{,}69 \cdot 10^{-10}$ (E·cm^{3}s^{-1}).

La Ea es va extreure de la següent taula (**Taula 9**) la qual es va obtenir d'un projecte del departament (L.O. Conte, et.al).

Taula 9 Representació de la Ea depenent de la concentració de Ferro(III)

[Fe3+] mg/L	[Fe3+] mol/L	(E cm-3 s-1) x 109	(E cm-3 s-1)	(E L s-1)
0	0	0	0	0
5	0,00008952551477	0,71	0,00000000071	0,00000071
10	0,0001790510295	1,18	0,00000000118	0,00000118
25	**0,0004476275739**	**1,69**	**0,00000000169**	**1,69E-06**
50	0,0008952551477	2,54	0,00000000254	0,00000254
100	0,001790510295	2,96	0,00000000296	0,00000296
500	0,008952551477	3,18	0,00000000318	0,00000318
750	0,01342882722	3,19	0,00000000319	0,00000319

A continuació es procedeix a resoldre la EDO amb el mètode d'Euler explica't amb anterioritat:

```
Function ode_SQX(k2, k4, k5, fi, ea, Cfe, V, VR, CSQX, Cper, t1, t2)

m = SQX(k2, k4, k5, fi, ea, Cfe, V, VR, CSQX, Cper)

h = t2 - t1

ode_SQX = CSQX + h * m

End Function

Function ode_per(k2, k4, k5, fi, ea, Cfe, V, VR, CSQX, Cper, t1, t2)

m = per(k2, k4, k5, fi, ea, Cfe, V, VR, CSQX, Cper)

h = t2 - t1

ode_per = Cper + h * m

End Function
```

Il·lustració 11 Mètode de resolució Eulerià de la EDO.

Seguidament es pot observar un retall del programa amb la implementació de la funció anterior per tal de calcular la concentració de peròxid en el temps *i+1* (120s) a partir de l'instant anterior *i* (0s):

=ode_per(S$6;S$7;S$8;M2;N2;K2;S$11;S$12;Y2;W2;U2;U3)

K	L	M	N	O	P
Fe^{2+} (mol/L)	TOC (mol/L)	fi	ea	NAME OF EXPERIMENT	
0,000447628	0,00111933	0	1,69E-10	25_10_118.68_OFF_02122015	
0,000447628	0,00107909	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00101872	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00091811	0	1,69E-10		
0,000447628	0,0008175	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00081756	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00081761	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00081767	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00082578	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00082983	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00082769	0	1,69E-10		
0,000447628	0,00082342	0	1,69E-10		

Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
				t	H2O2	[H2O2] +	SQX	]SQX] +
				0	0,003490588	0,003490588	4,14625E-05	4,14625E-05
				120	=ode_per(S$6;S$7;S$8;M2;N2;K2;S$11;S$12;Y2;W2;U2;U3)			
				300	0,002229646	0,002229646	3,10594E-05	3,10594E-05
				600	0,001339702	0,001339702	2,27568E-05	2,27568E-05
	k2	1,00E+00		900	0,00080603	0,00080603	1,67105E-05	1,67105E-05
	k4	3,00E+09		1200	0,000485716	0,000485716	1,23032E-05	1,23032E-05
	k5	6,14E+09		1500	0,000293254	0,000293254	9,08741E-06	9,08741E-06
				1800	0,000177462	0,000177462	6,73801E-06	6,73801E-06
				2400	3,79133E-05	3,79133E-05	3,30022E-06	3,30022E-06
	V	15		2700	2,34095E-05	2,34095E-05	2,53011E-06	2,53011E-06
	Vr	1,5		3000	1,45482E-05	1,45482E-05	1,96053E-06	1,96053E-06
				3600	3,67121E-06	3,67121E-06	1,11561E-06	1,11561E-06

Il·lustració 12 Implementació de la funció per resoldre la EDO.

Un cop realitzat el càlcul de totes les concentracions, es procedeix a fer una estimació dels paràmetres de la EDO (*k2, k4 i k5*) per tal que el model s'assembli el màxim possible a l'experiment.

8.2.2. Estimació i optimització de paràmetres amb Excel

Per tal de trobar la millor aproximació paramètrica, necessitem quantificar matemàticament la diferència entre les concentracions trobades amb el model i les experimentals.

La funció usada en aquest projecte és la suma de la diferència de quadrats. Tot seguit, es mostra la fórmula usada:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(C_i^{experimental} - C_i^{model}\right)^2 \quad (\boldsymbol{eq}\ \mathbf{8.2.2.1})$$

$$on\ n = número\ total\ d'experiments\ per\ número\ de\ valors\ en\ cada\ experiment.$$

El programa Excel està proveït d'una eina anomenada *Solver* amb la qual permet trobar mínims o màxims locals d'una funció fent variar els seus paràmetres.

Com a cel·la objectiu, s'ha usat la cel·la amb l'equació anterior (**eq.8.2.2.1**) i com a cel·les variables s'han utilitzat les cel·les que contenen els paràmetres *k2, k4* i *k5*.

El *Solver* anirà canviant les cel·les variables fins que la cel·la objectiu sigui mínima respectant les condicions estipulades.

En el projecte es va seleccionar la opció d'optimitzar executant l'*Evolutionary,* el qual permet trobar un mínim global afitant les variables. Com a temps màxim, es va posar un límit de 120 segons i es va afitar les constants per a que no fossin majors que 10^{10}.

Una vegada s'han obtingut els paràmetres, s'utilitzaran com a primera aproximació de la optimització amb Matlab, ja que ens permetrà obtenir un resultat més fiable gràcies a que incorpora algoritmes de computació més sofisticats.

8.3. Estimació de paràmetres i concentracions amb MatLab

8.3.1. Càlcul de les concentracions amb MatLab

Pel càlcul de concentracions amb MatLa, es va seguir el mateix procediment que amb l'Excel, l'únic que canvia és el mètode de resolució. En Excel, es va utilitzar el mètode d'Euler, mentre que amb MatLab es va implementar el *Ode23s.* Un algoritme de resolució de EDO's integrat amb Matlab que es va comprovar que era el que millor encaixava en el nostre estudi.

```
[t,C] = ode23s('concentrationsSQX', t, Co,[], k, fi, ea, CFe);
```

Il·lustració 13 Codi MatLab referent a la resolució de la EDO

On,

t = interval de temps usat.

Co = Concentració inicial de SQX o peròxid.

K = vector [k2,k4,k5] aproximades amb anterioritat amb Excel.

CFe = Concentració de ferro(II).

'*ConcentracionsSQX'* crida a la funció la qual conté les equacions de les EDO's i retorna un vector amb les concentracions calculades per el mètode *ode23s.*

```
function [  dC ] = concentrationsSQX(t, C, empty, k, fi, ea, Cfe )

V = 15;
VR = 0.15;
k2 = k(1);
k4= k(2);
k5= k(3);
CSQX=C(1);
Cper=C(2);

a = -fi * ea * (2 * k5 * CSQX / (k4 * Cper + k5 * CSQX));

b = -k2 * Cfe * Cper * (k5 * CSQX / (k4 * Cper + k5 * CSQX));

SQX = (VR / V) * (a + b) + ((V - VR) / V) * b;


c = -fi * ea * (1 + (2 * k4 * Cper / (k4 * Cper + k5 * CSQX)));

d = -k2 * Cfe * Cper * (2 + (k4 * Cper / (k4 * Cper + k5 * CSQX)));

per = (VR / V) * (c + d) + ((V - VR) / V) * d;

dC = [SQX;per];


end
```

Il·lustració 14 Codi MatLab referent a la funció 'concentracionsSQX'

8.3.2. Estimació i optimització de paràmetres amb MatLab

Una vegada s'han calculat les concentracions ja es pot calcular la funció a optimitzar.

El codi consta de dues parts:

- La primera part és, bàsicament, una crida de les dades i una assignació de variables, seguidament, a la **il·lustració 15** es pot veure el codi de MatLab emprat.

```
function [ diff ] = funSQX( k )

data = xlsread( 'datameva.xlsm', 'dades matlab', 'A2:E97');
% llegeix les dades del fitxer excel 'datameva' en la fulla 'dades matlab'
%de la cel·la A2 fins a la E97

t = [0;120;300;600;900;1200;1500;1800;2400;2700;3000;3600;4200;4800;5400;6000];

nexp=6; %número d'experiments

nval=16; %número de valors en cada experiment

ncom = 2; %número de compostos  de cada experiment (SQX i peròxid)

%dades experimentals (DATAEXP)

dataexp = data(1:nexp*nval,1:ncom);

% dades del model (DATAMOD)

Co = zeros(1,ncom);

datamod = zeros(nexp*nval,ncom);
```

Il·lustració 15 Retall del codi de MatLab on s'especifiquen les dades a seleccionar

- La segona part, és la funció en sí, la qual acaba retornant un vector amb la diferència entre el valor real i el calculat per la EDO.

```
for i = 1:nexp

    fi=data(nval*(i-1)+1,4);

    ea=data(nval*(i-1)+1,5);

    CFe=data(nval*(i-1)+1,3);

    Co(1)=data(nval*(i-1)+1,1);

    Co(2)=data(nval*(i-1)+1,2);

    [t,C] = ode23s('concentrationsSQX', t, Co,[], k, fi, ea, CFe);

    datamod(nval*(i-1)+1:nval*i,1:ncom)=C(:,1:ncom);

end


diff = dataexp-datamod;

end
```

Il·lustració 16 Codi MatLab referent al càlcul de la diferència entre els valors experimentals i els calculats amb el model.

En aquest punt, ja s'ha obtingut una funció a optimitzar (*diff*). Per realitzar-ho s'utilitza un altre algoritme intern del MatLab, anomenat *lsqnonlin,* el qual resol problemes no linears seguint la següent fórmula:

$$\min_x \| f(x) \|_2^2 = \min_x (f_1(x)^2 + f_2(x)^2 + \cdots + f_n(x)^2) \ (\boldsymbol{eq\ 8.3.2.1})$$

```
options = optimoptions(@lsqnonlin,'TolFun',1e-15,'TolX',1e-15,'MaxIter', 20,'Display','iter','Algorithm','levenberg-marquardt');

[x,resnorm,residual,exitflag,output] = lsqnonlin(@funSQX,k,[],[],options);
```

Il·lustració 17 Codi MatLab referent al algoritme d'optimització del lsqnonlin

Aquest mètode té com a entrades la funció a optimitzar, el valor inicial dels paràmetres, els límits pels paràmetres i les opcions. Les opcions serveixen per ajustar el número d'interaccions màximes, la tolerància del model, l'algoritme emprat, etc. En el cas d'aquest estudi es va seleccionar l'algoritme de *Leveberg-marquardt.*

Amb aquest pas, finalitza la part en relació al càlcul de les concentracions del model i l'estimació de paràmetres.

9. DISCUSSIÓ DE RESULTATS

En aquest apartat, es mostraran els resultats obtinguts per tal d'extreure conclusions sobre el model realitzat.

En primer lloc, s'estudiarà el comportament del conjunt d'experiments, desprès es procedirà a fer el mateix estudi pels casos on l'experiment s'ha fet sense llum i per finalitzar l'estudi pels experiments amb llum.

Com bé s'ha esmentat abans, s'han usat els valors trobats per en Pol Ferrer en el seu treball amb paracetamol com a primeres aproximacions per trobar les constants d'aquest estudi.

9.1. Discussió del conjunt d'experiments.

A continuació, es fa un estudi de tots els experiments de la **taula2** junts. En els experiments esmentats va variant la concentració de peròxid d'hidrogen i estan inclosos tan els Fenton com els foto-Fenton.

Seguint el procediment explicat en l'apartat 8.2 es troben les constants de velocitat següents.

Taula 10 Paràmetres extrets de l'aproximació amb Excel

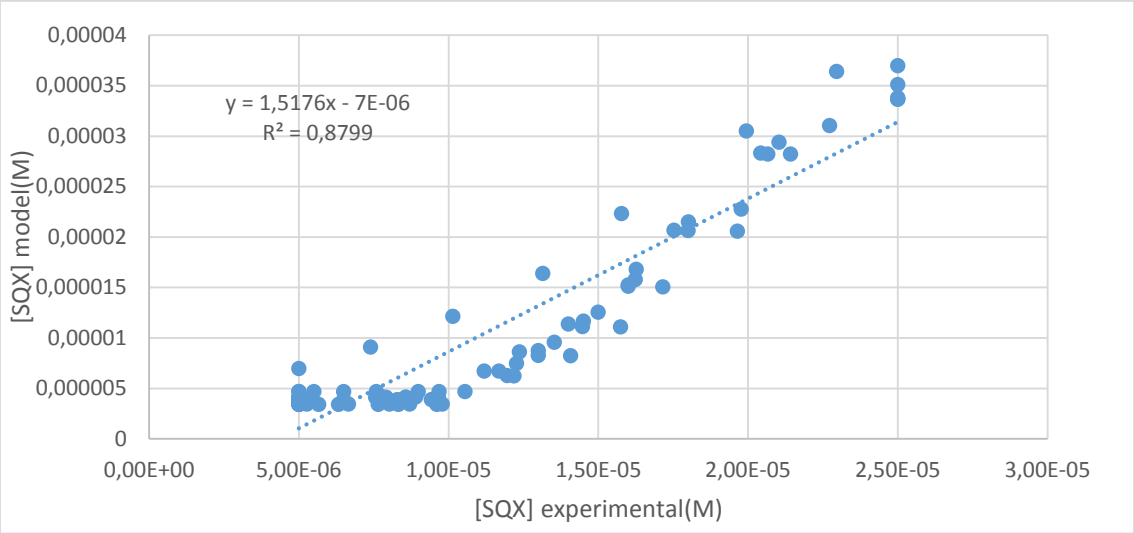
Constants	*valor*
k2	1,22E+00
k4	2,82E+09
k5	3,85E+09

Taula 11 Paràmetres extrets de l'aproximació amb MatLab

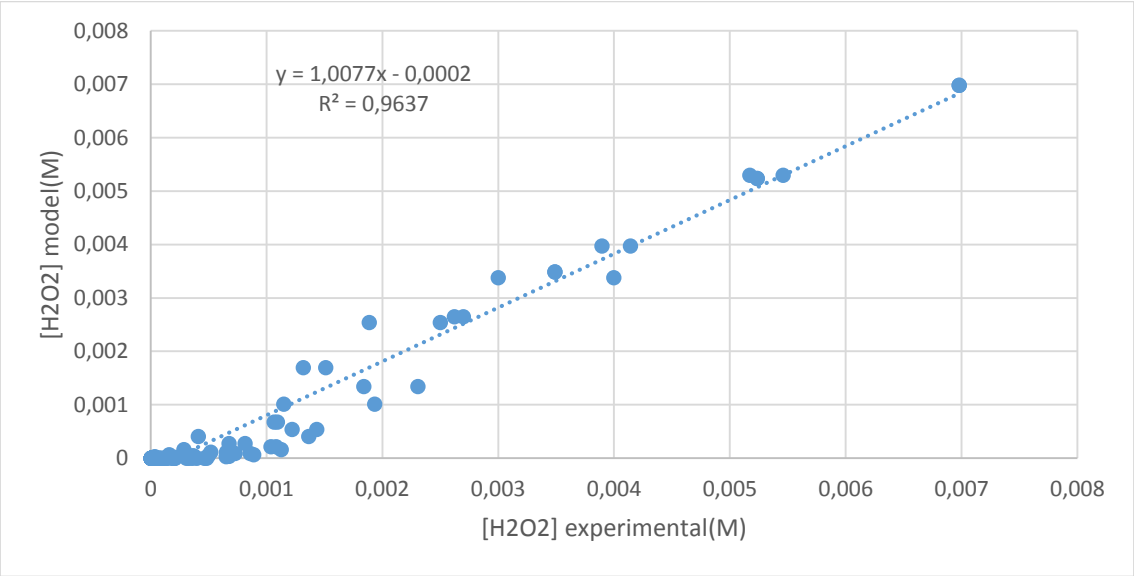
Constants	*valor*
k2	1,49E+00
k4	2,82E+09
k5	3,85E+09

La **Taula 11** representa els valors un cop refinats pel MatLab, tal i com s'explica en l'apartat 8.3.

Per veure si el model es fidedigne a l'experiment, es representen les dades reals vers les dades del model en un gràfic i s'obtenen les següents rectes de regressió.



Il·lustració 18 Gràfic on es representen les dades de concentració de la SQX del model envers a les experimentals



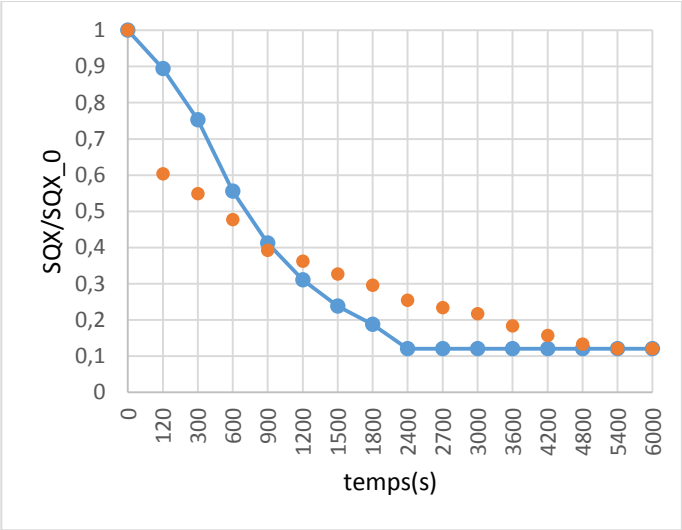
Il·lustració 19 Gràfic on es representen les dades de concentració del peròxid del model vers a les experimentals

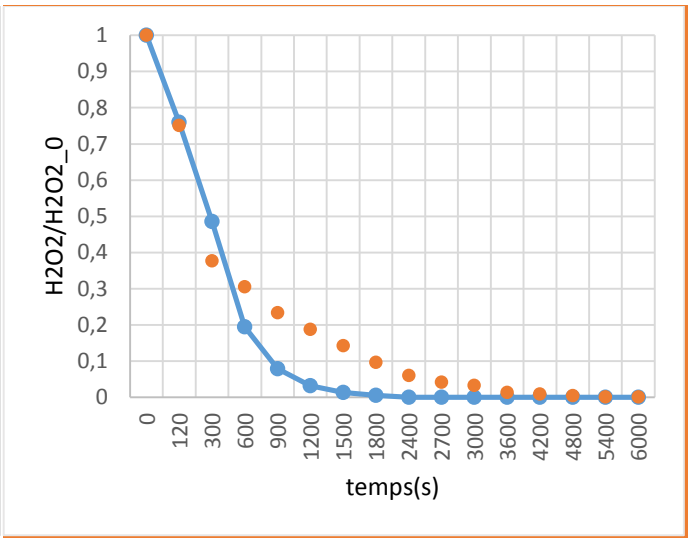
Aquests gràfics mostren la dispersió dels punts, representant la diferència entre els punts experimentals i els trobats amb el model. Es pot veure que la R^2 del cas del peròxid d'hidrogen (**R_{per}^2= 0,9637**) és major que la de la SQX (**R_{SQX}^2=0,8799**), això vol dir, que el model és més representatiu per al peròxid que per a la sulfaquinoxalina.

Una altre manera més visual d'analitzar el comportament de les dades és representar-les respecte al temps.

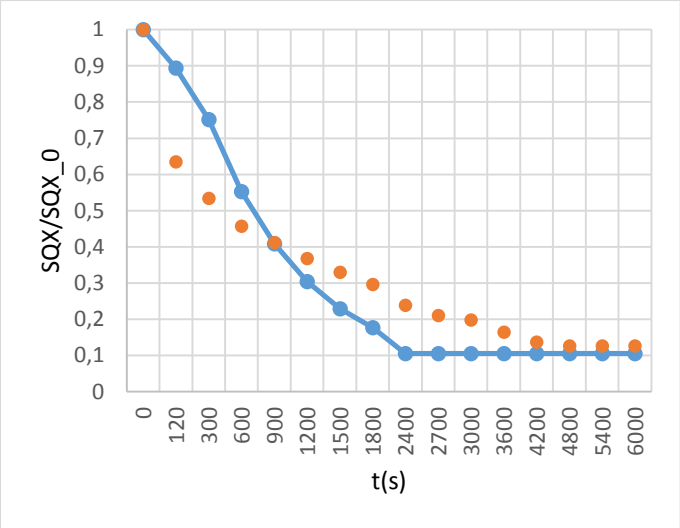
A continuació, es mostren els diferents gràfics que ho exemplifiquen:

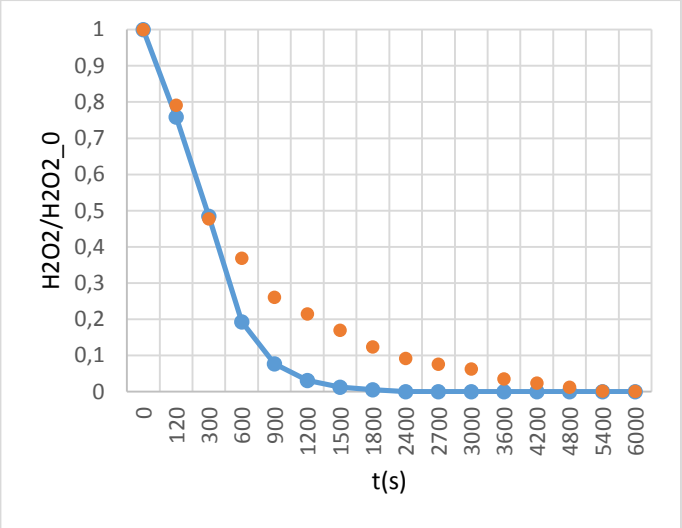
A) Gràfics de l'experiment 25_10_118.68_OFF_02122015:



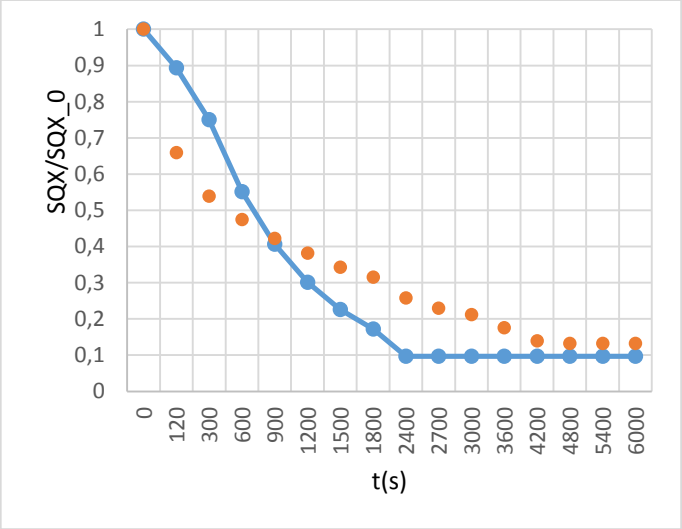


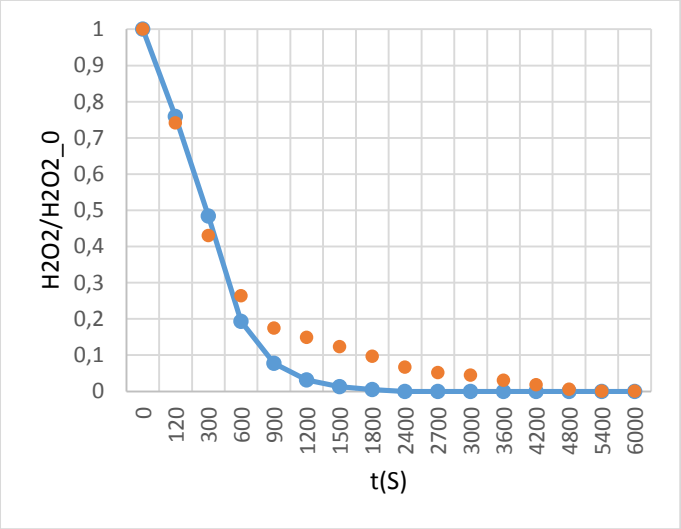
B) Gràfics de l'experiment 25_10_178.01_OFF_09122015:



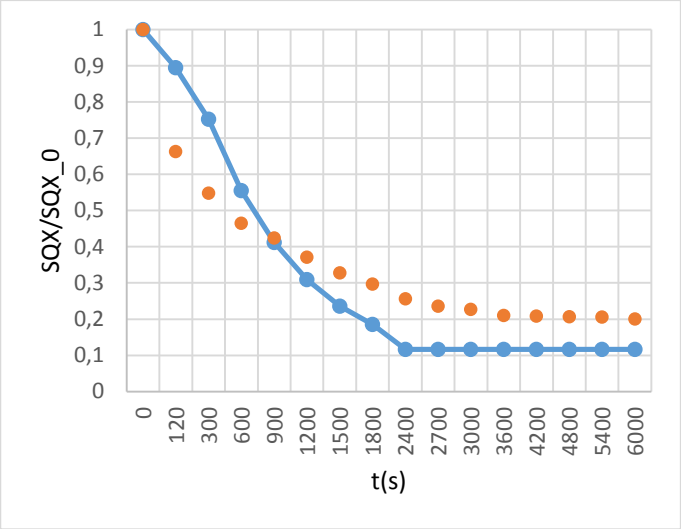


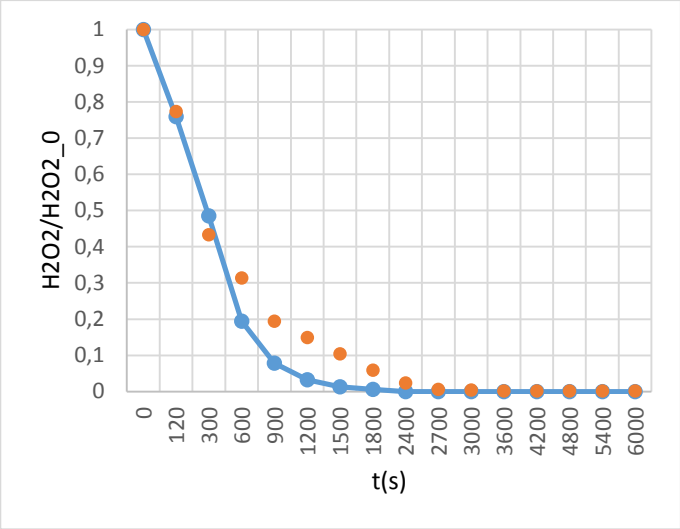
C) Gràfics de l'experiment 25_10_237.34_OFF_14122015:



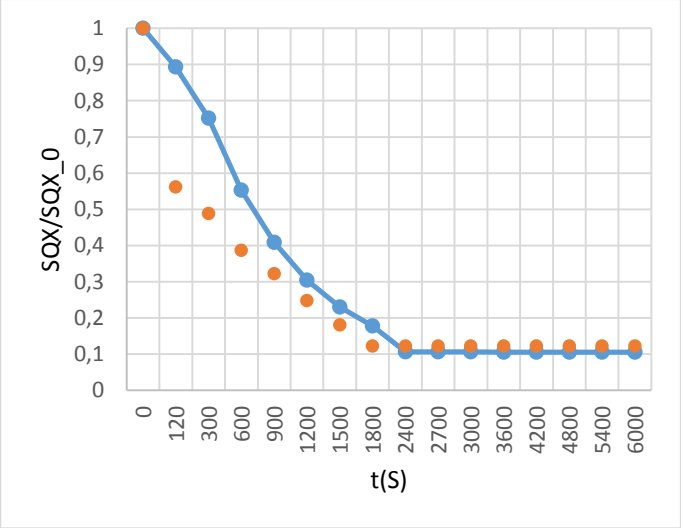


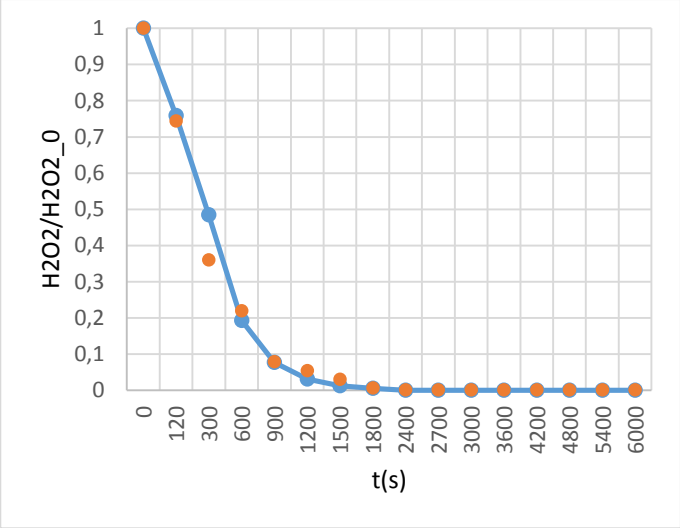
D) Gràfics de l'experiment 25_10_118.68_ON_03112015:



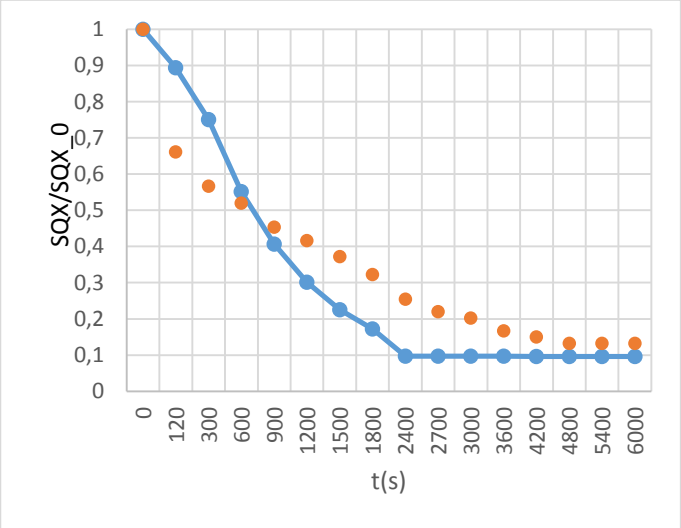


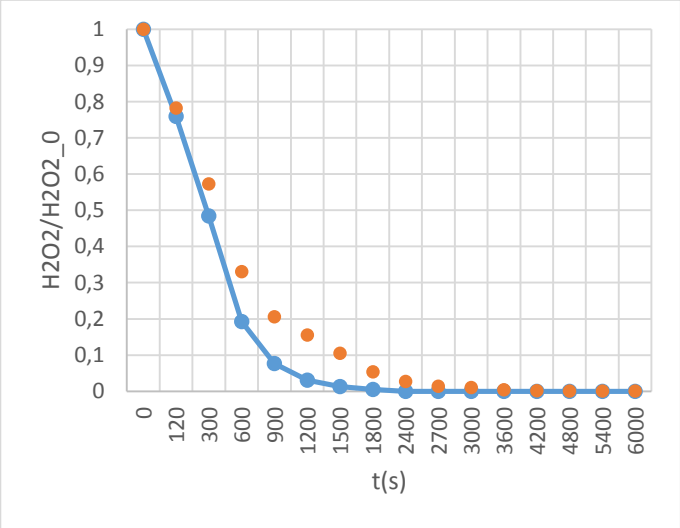
E) Gràfics de l'experiment 25_10_178.01_ON_15122015:





F) Gràfics de l'experiment 25_10_237.34_ON_14122015





Il·lustració 20 A-E Gràfics que representen les dades experimentals (punts) i les dades trobades amb el model (línia contínua) envers el temps

Observant el conjunt de gràfics amb deteniment i contrastant amb els gràfics de les il·lustracions **18 i 19**, podem extreure com a conclusió que aquest model és capaç de predir millor el comportament del peròxid d'hidrogen que el de la sulfaquinoxalina. Com a punt negatiu del model en aquest cas, s'observa que en tots els casos el model prediu que el compost s'esgotarà abans del temps en que realment ho farà i, en els casos amb la SQX, al principi el model dibuixa una corba que no s'ajusta del tot a l'experimental.

9.2. Experiments Fenton

A continuació, es mostren els resultats obtinguts al realitzar la mateixa metodologia anterior però amb els casos en que els experiments han estat duts a terme sense llum. Com en l'apartat anterior, primer es mostren els valors dels paràmetres trobats amb l'excel (**Taula 12**) i després els obtinguts al optimitzar-les amb el MatLab (**Taula13**)

Taula 12 Constants trobades amb Excel

constant	*valor*
k2	1,15E+00
k4	3,70E+09
k5	4,32E+09

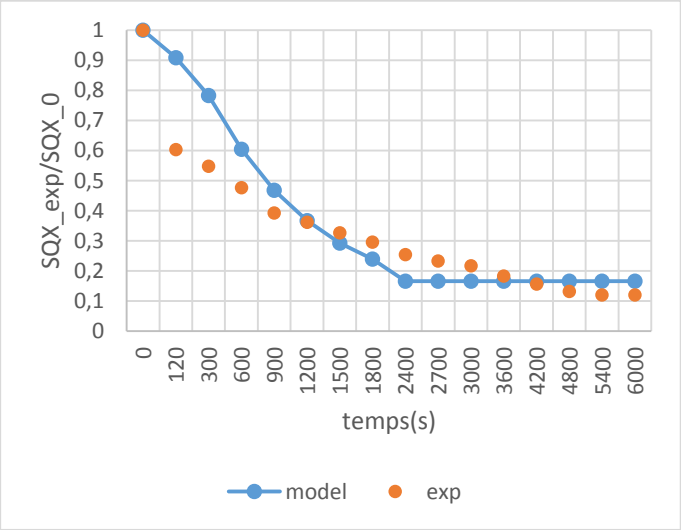
Taula 13 Constants trobades amb MatLab

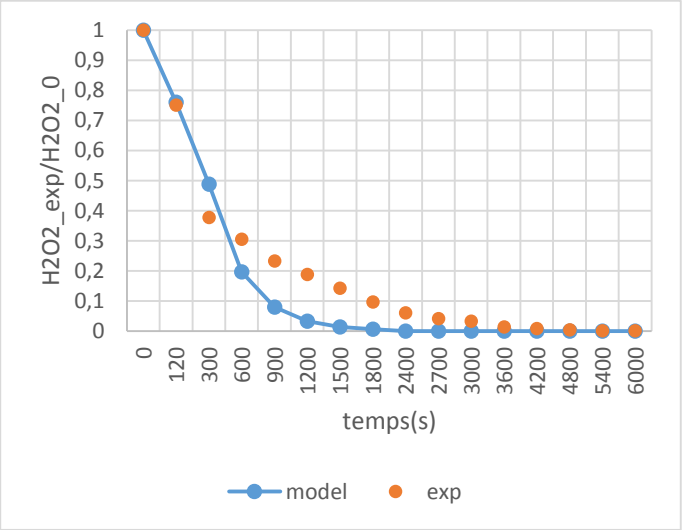
constant	*valor*
k2	1,49E+00
k4	3,70E+09
k5	4,32E+09

Com en l'altre cas, no hi ha molta diferència entre els dos valors trobats pels diferents softwares, tot i que el segon és una mica més acurat. També s'observa que només canvia la constant k2, això fa pensar que la k2 té més pes en la reacció que les altres constants.

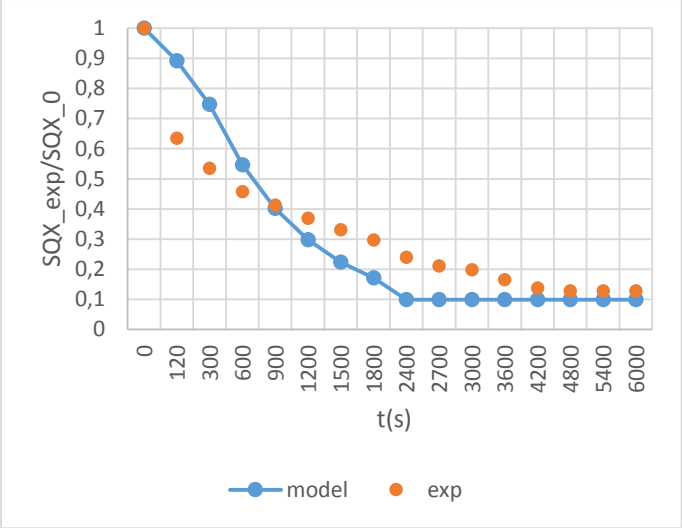
Seguidament es mostren els gràfics que representen les concentracions enfront al temps dels diferents experiments per les diferents substàncies

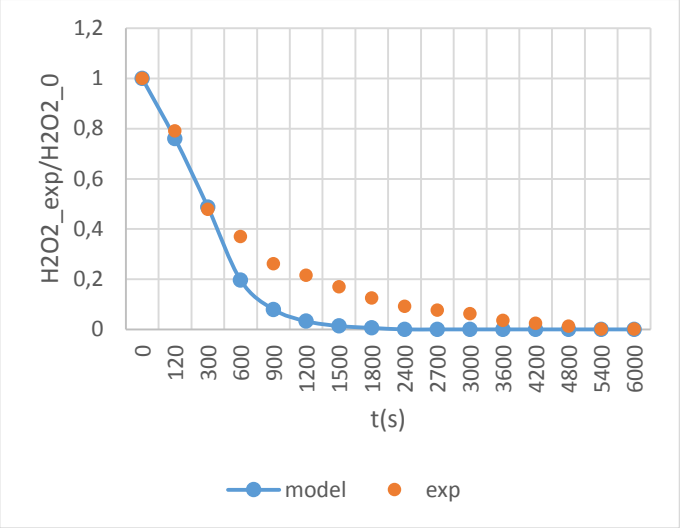
A) Experiment *25_10_118.68_OFF*



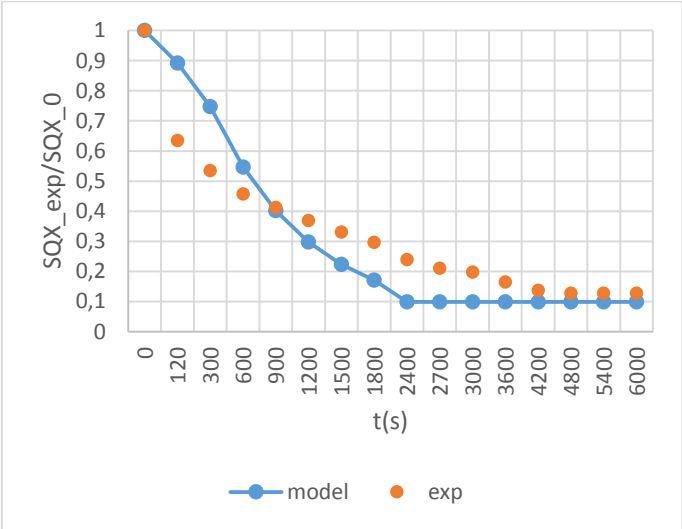


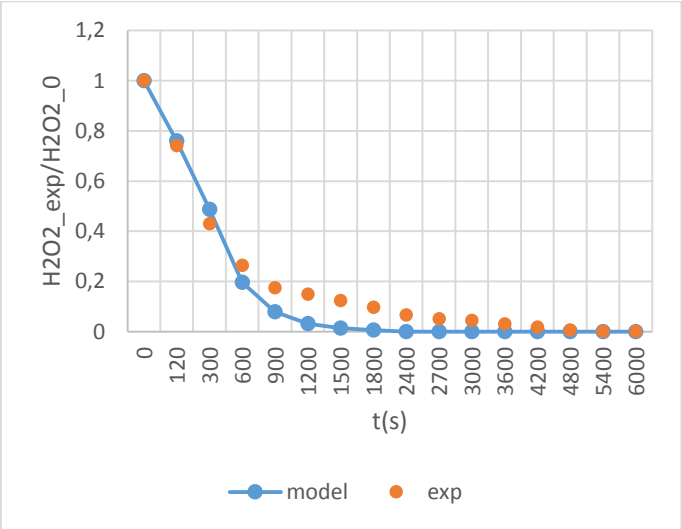
B) Experiment *25_10_178.01_OFF*





C) Experiment *25_10_237.34_OFF*



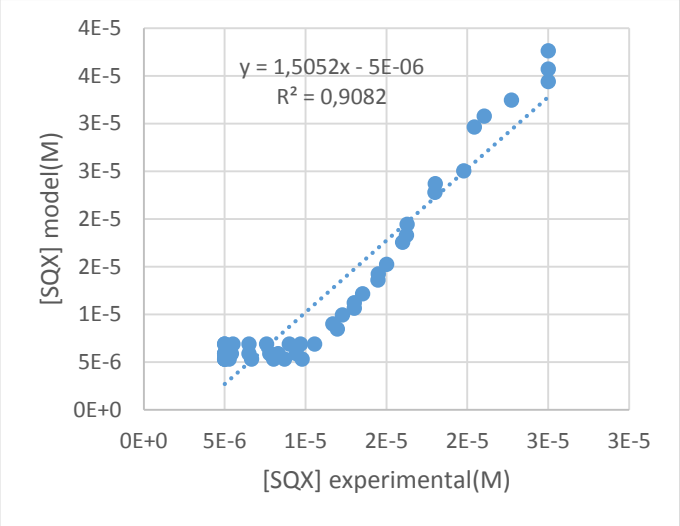


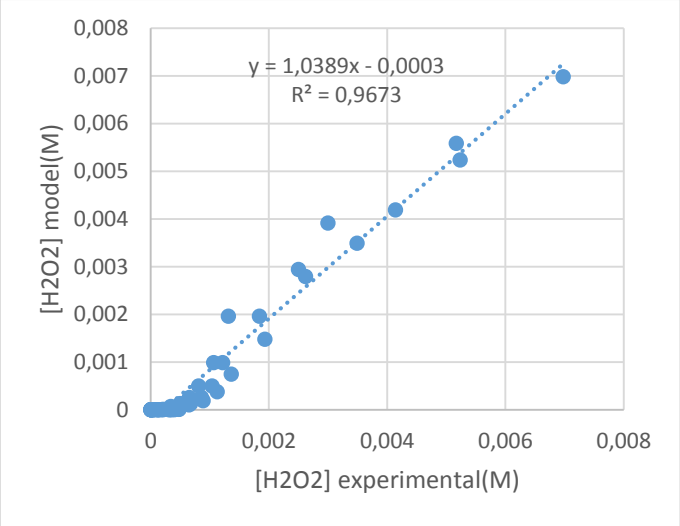
Il·lustració 21 Gràfics a-c representatius de les concentracions de contaminant i peròxid respecte del temps

En aquest cas, amb els experiments Fenton, també pot intuir-se que el model s'acosta més al cas del peròxid que al de la sulfaquinoxalina. En el cas de la SQX s'observa que el model no afita bé les dades en temps reduïts.

Ara es procedirà a fer un estudi de la regressió de les dades com en el cas anterior per veure matemàticament aquestes diferències.

A) B)





Il·lustració 22 Gràfics A i B referents a les rectes de regressió extretes de representar els valors experimentals envers els del model.

Altre vegada, el model s'ajusta més al peròxid d'hidrogen (amb una **R^2=0,9673**) que a la SQX (amb una **R^2=0,9082**). Ambdós valors són majors que els anteriors, per tant, en aquest cas, el model ajusta millor els valors a l'experiment.

9.3. Experiments foto-Fenton

Desprès d'estudiar el comportament dels casos sense llum, passem a l'estudi dels casos foto-Fenton realitzats amb llum UV-Vis per veure quines són les principals diferències.

En aquest cas els paràmetres són els següents:

Taula 14 Paràmetres extrets amb l'estimació amb Excel

Constant	*Valor*
k2	1,23E+00
k4	3,75E+09
k5	3,89E+09

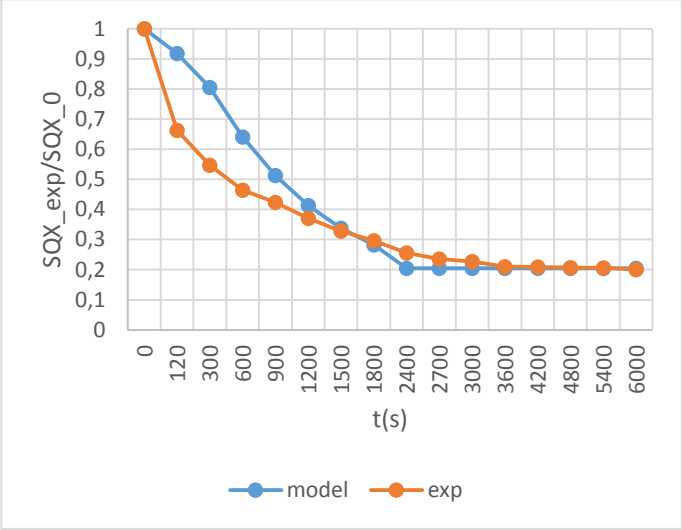
Taula 15 Paràmetres extrets amb l'estimació amb MatLab

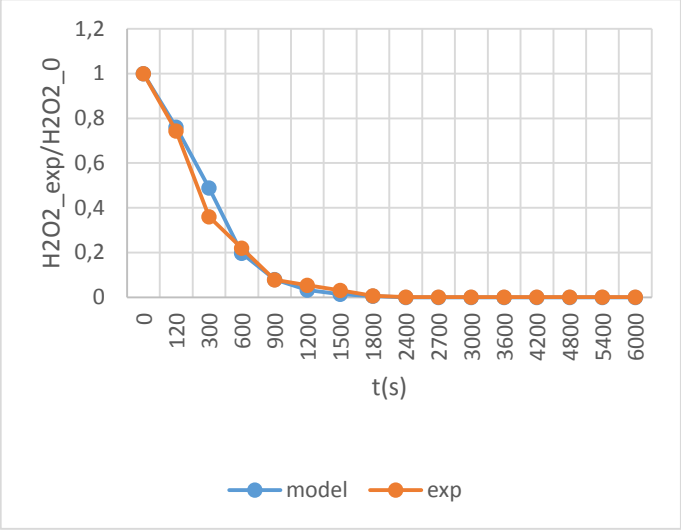
Constant	*Valor*
k2	1,49E+00
k4	3,75E+09
k5	3,89E+09

En aquest cas el valor de la k2 no canvia gaire respecte al valor obtingut amb els experiments Fenton (**Taules 12 i 13)** però, els valors de les constants *K4 i K5* sí que són lleugerament diferents.

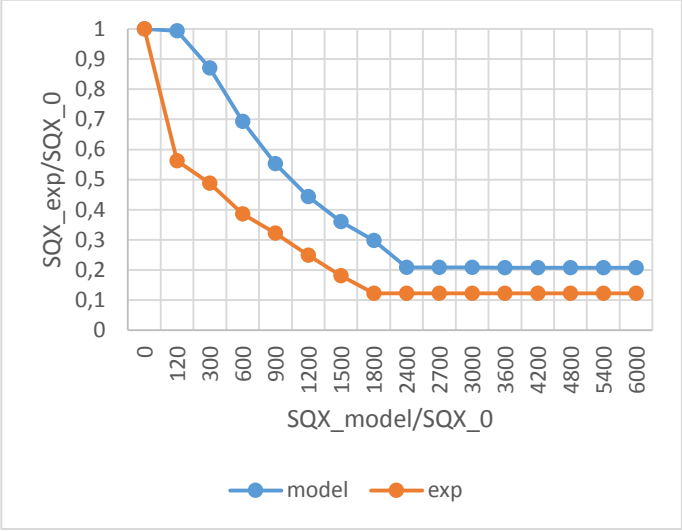
Fem el mateix procediment que abans per tal de veure en una representació gràfica com varien les concentracions enfront al temps:

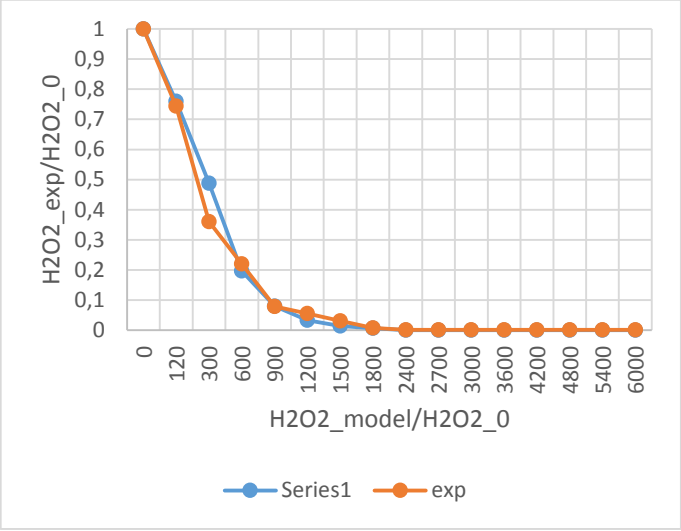
A) Experiment *25_10_118.68_ON*



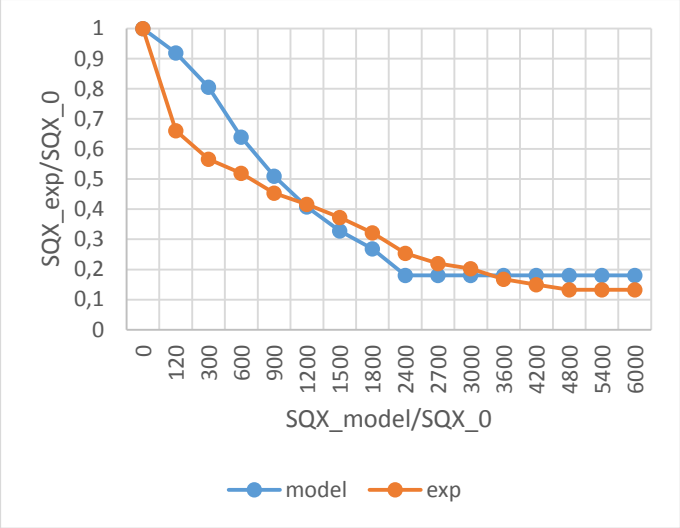


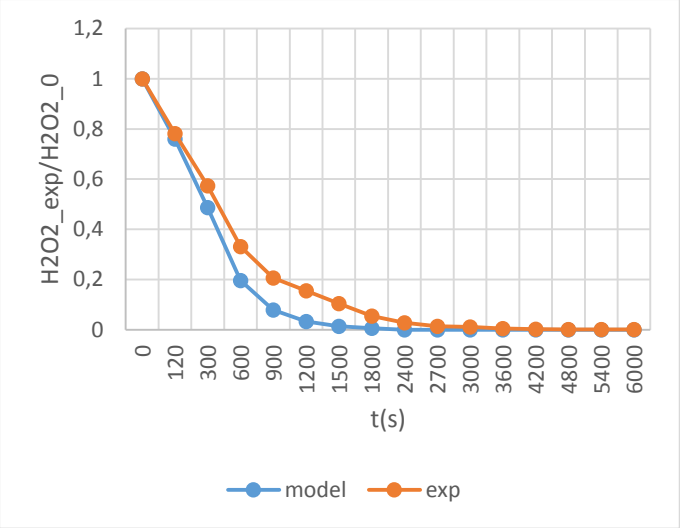
B) Experiment *25_10_178.01_ON*





C) Experiment *25_10_237.34_ON*

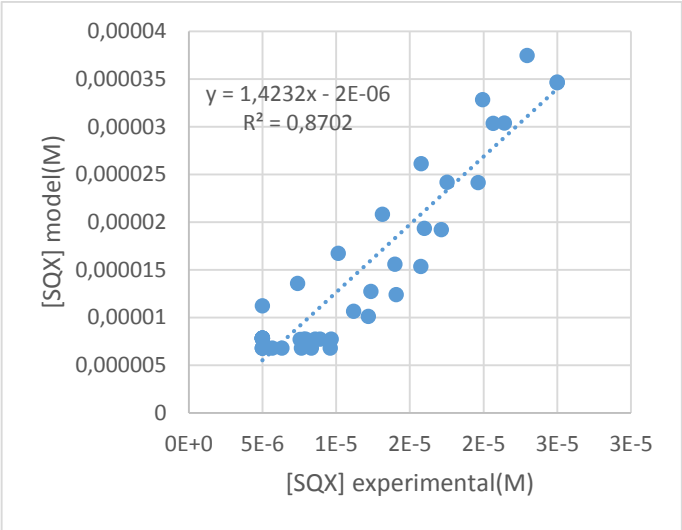


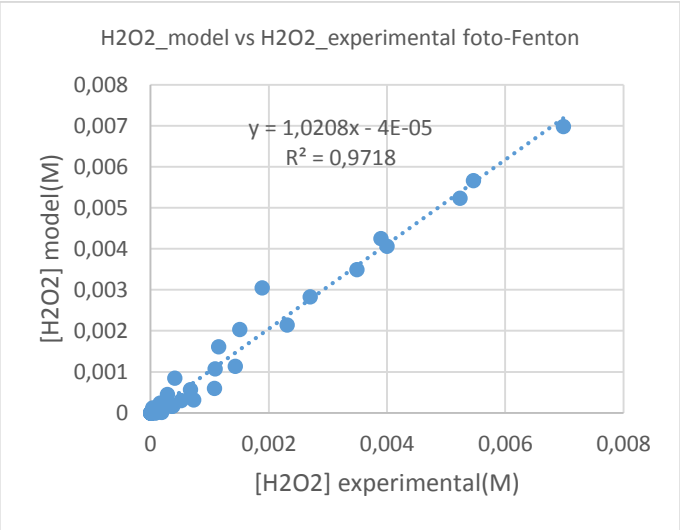


Il·lustració 23 Gràfics a-c representatius de les concentracions de contaminant i peròxid respecte del temps en els experiments foto-Fenton

Com a punt positiu d'aquest cas, s'observa que la corba del model s'assembla més a la experimental que en l'apartat anterior. Però com a punt negatiu, s'observa que en els instants inicials, el model segueix sense representar bé el comportament experimental. S'ha de destacar, que en el cas B, s'aprecia un desplaçament de la corba del model, tot i que, prediu bé el moment de degradació del contaminant.

Per veure per a quina substància s'ajusta més el model es procedeix a fer un càlcul de la recta de regressió com en els casos anteriors.





Il·lustració 24 Gràfics corresponents a la regressió de les dades comparant entre model i experimental

En aquest cas, el model també ajusta millor el comportament del peròxid (**R_{per}^2= 0,9718 , R_{SQX}^2=0,8702)** , tot i que, observant els gràfics anteriors (**il·lustració 23**), es pot tenir una idea prou ajustada de com desapareixerà el contaminant.

9.4. Anàlisi i discussió de resultats

Una vegada obtingudes totes les dades representades, es pot fer una comparació d'aquestes.

A continuació, es mostra la taula amb les diferents R^2 de regressió i les constants de velocitat que serveixen com a font d'informació per veure com s'ajusta i com es comporta el model.

Taula 16 Recull de les R^2 i de les constants dels diferents casos estudiats

	6 experiments	*Experiments Fenton*	*Experiments fotoFenton*
R_{H2O2}^2	0,9637	0,9673	0,9718
R_{SQX}^2	0,8799	0,9082	0,8702
K2	1,49	1,49	1,49
K4	$2{,}82 \cdot 10^9$	$3{,}70 \cdot 10^9$	$3{,}75 \cdot 10^9$
K5	$3{,}85 \cdot 10^9$	$4{,}32 \cdot 10^9$	$3{,}89 \cdot 10^9$

Es pot concloure que:

- En tots els casos, el model ajusta millor el comportament del peròxid d'hidrogen.
- Els valors de les R^2 són elevats en tots els casos, és a dir, els valors del model i els experimentals no es diferencien molt.
- El model que més s'ajusta és el calculat amb els casos sense llum (Fenton), tot i que el cas que millor prediu l'instant de degradació del contaminant és el cas foto-Fenton.
- No hi ha una clara diferència entre casos Fenton i foto-Fenton, segurament és per la falta de diversitat en les dades.
- La k2 quasi no varia res, això és degut a que el sistema és més sensible a aquesta constant que a les altres.
- La k4 augmenta en els casos Fenton i foto-Fenton i la major k5 es troba en el cas Fenton.
- S'observa que en cada cas va augmentant la diferència entre k4 i k5.

9.5. Estudi dels primers intervals de temps

Al realitzar l'estudi anterior, es comprova que al final del procés el model s'ajusta millor, però que flaqueja en els instants inicials. Per aquest motiu, es proposa un estudi intensiu només dels primers instants.

S'estudiaran 3 intervals de temps 1200s, 600s i 300s i es farà el mateix procediment que l'efectuat amb anterioritat per tal d'extreure unes conclusions en aquests casos.

En aquest apartat s'utilitzaran tots els experiments per tal de tenir més dades per treballar.

9.5.1. Cas1. Interval de temps 1200s

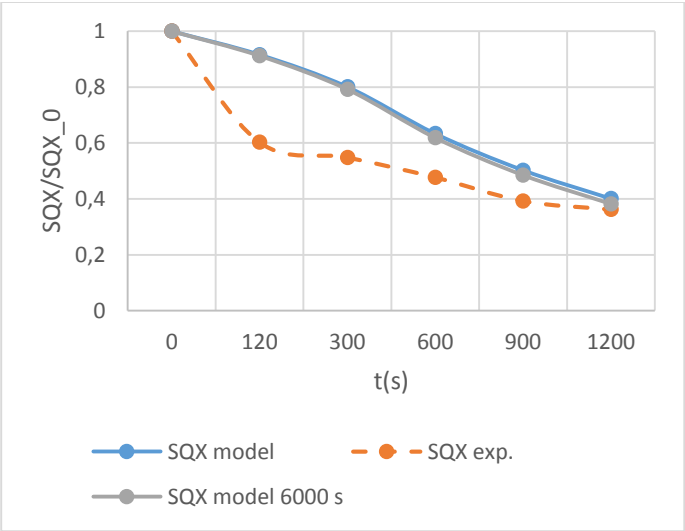
Les k trobades en aquest cas són les següents.

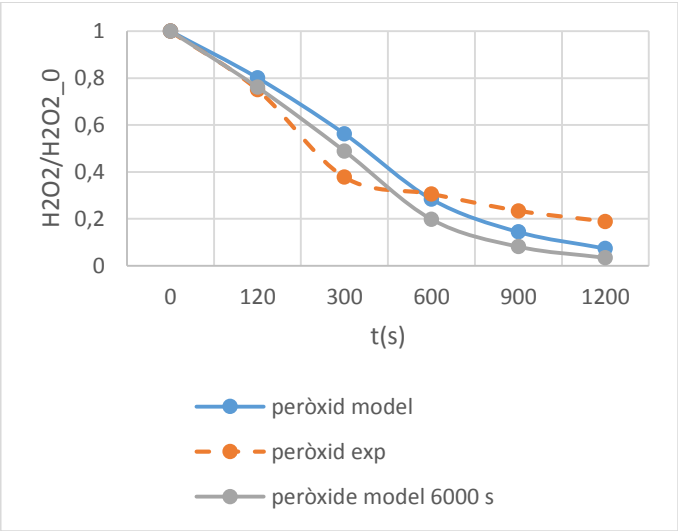
Taula 17 Constants de velocitat en el cas 1 (experiment 1200s)

Constant	*Valor*
k2	1,24E+00
k4	5,74E+09
k5	7,36E+09

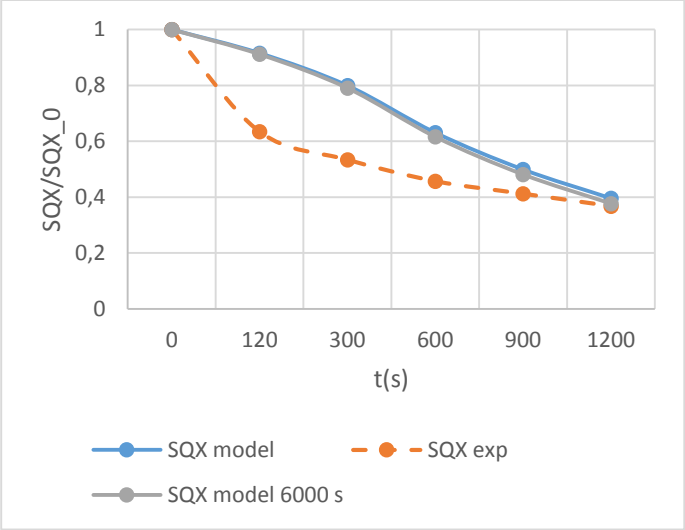
Es pot veure que les velocitats ara són majors que abans, ja que la reacció al principi és més ràpida, però la k2 és menor que en els apartats anteriors.

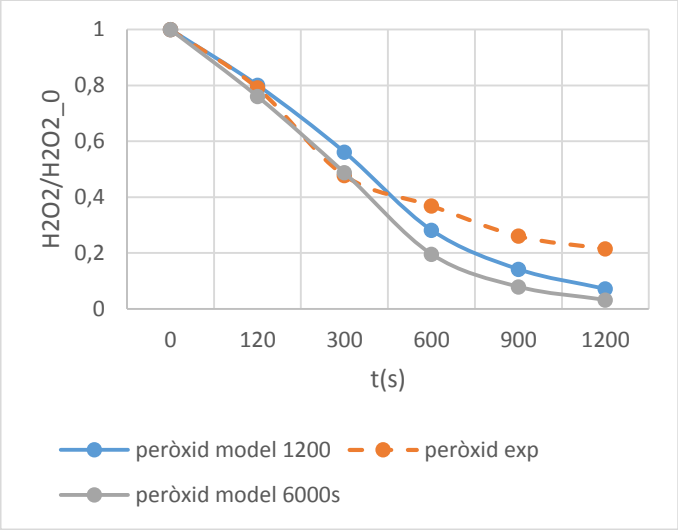
A) Experiments 25_10_118.68_OFF



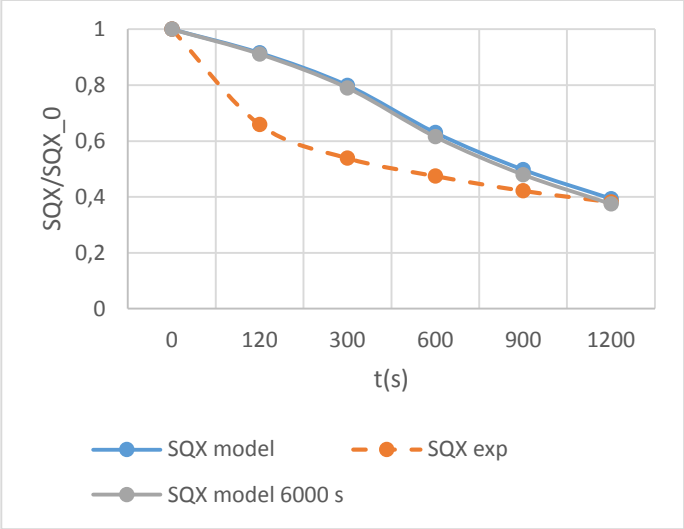


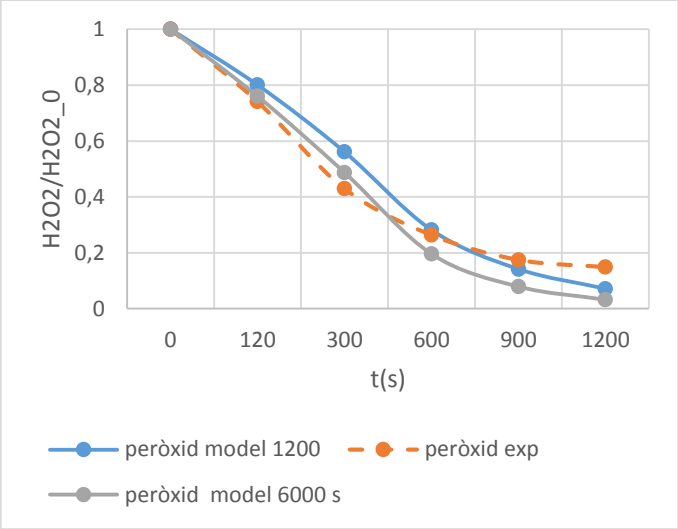
B) Experiments 25_10_178.01_OFF



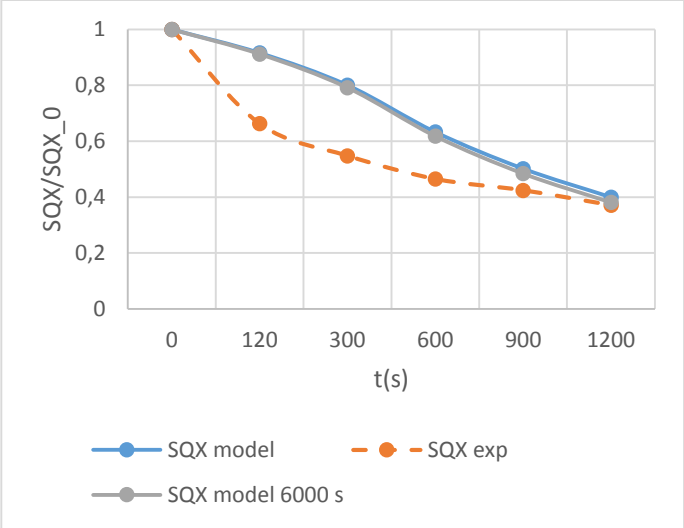


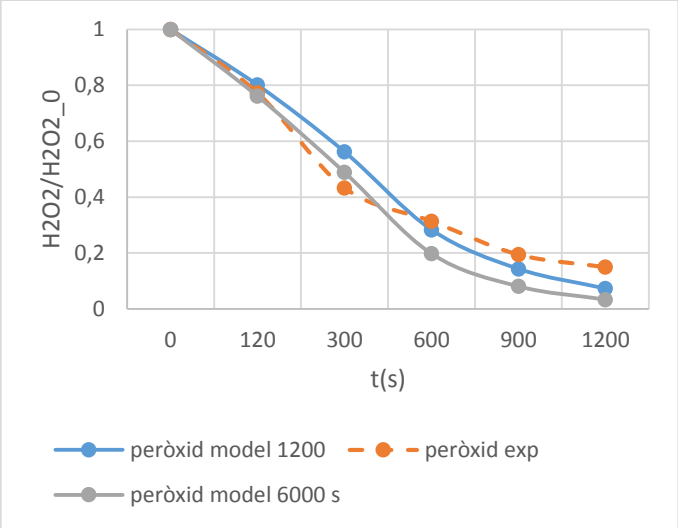
C) Experiments 25_10_237.34_OFF



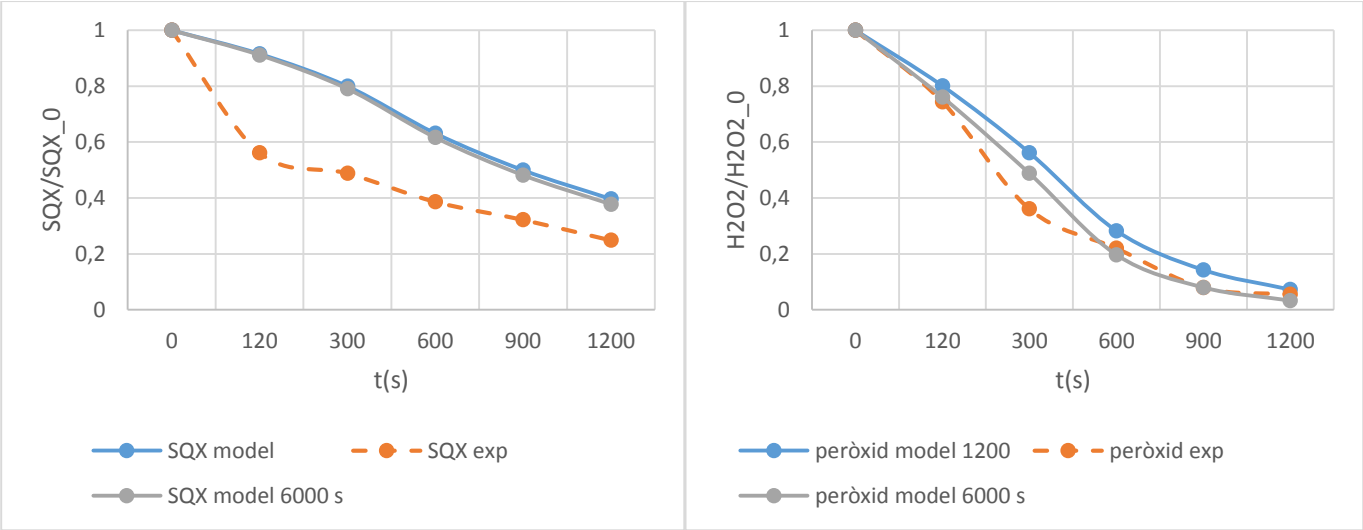


D) Experiments 25_10_118.68_ON

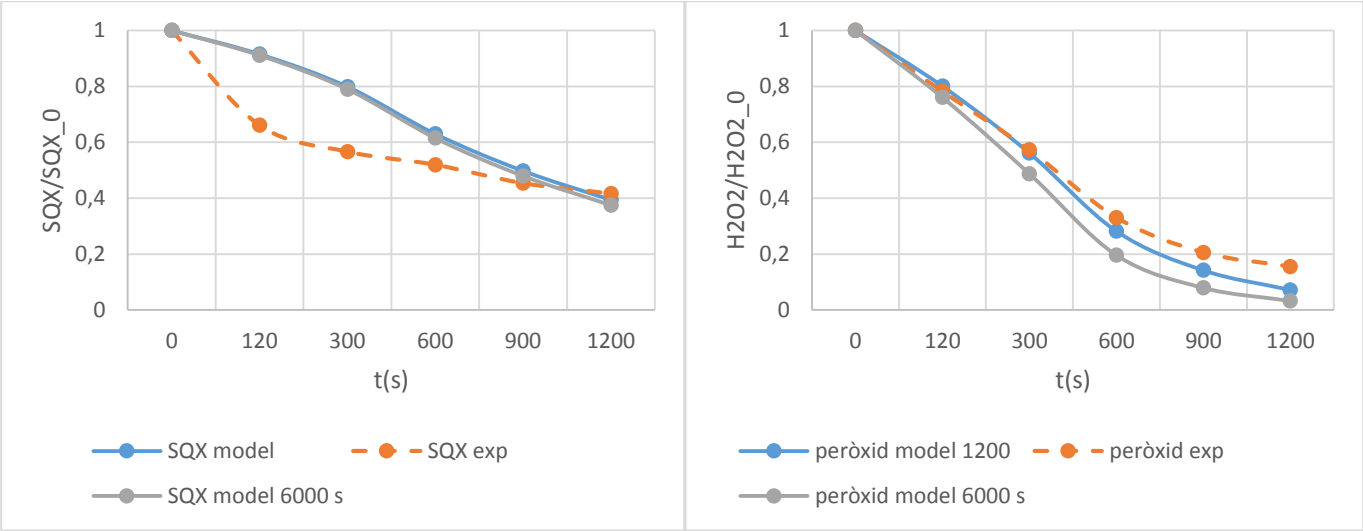




E) Experiments 25_10_178.01_ON



F) Experiments 25_10_237.34_ON



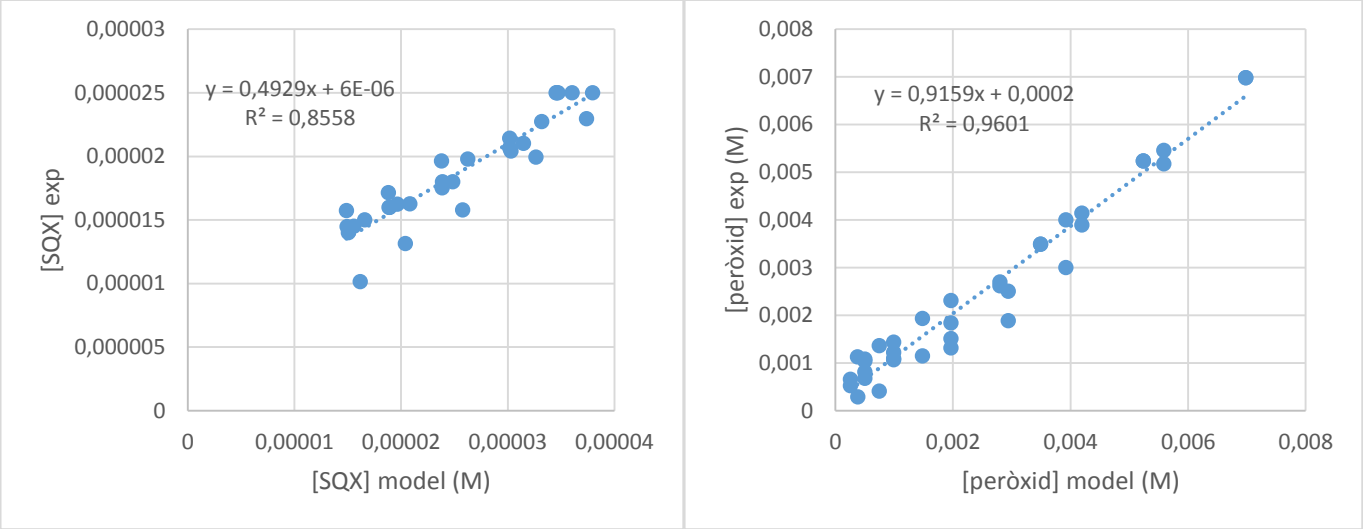
Il·lustració 25 A-F Representacions gràfiques dels primers instants de les concentracions respecte al temps de les diferents substàncies dividides entre la concentració inicial. En gris apareix el model amb 6000 segons.

En aquest cas, sí que es veu una clara diferència entre el model i l'experiment entre les dues substàncies. El model s'ajusta prou bé al comportament del peròxid com en els apartats anteriors (9.1 -9.3) però no gaire bé amb la SQX.

També s'observa una petita millora en la precisió del model respecte a l'aproximació feta amb 6000 segons, ja que la nova corba del model és més propera a la de l'experimental, tot i que és quasi negligible en el cas del contaminant SQX.

En quant a la regressió, obtenim els següents gràfics:

A) B)



Il·lustració 26 Gràfics A-B representació gràfica de la concentració del model envers a la concentració experimental

Com ja s'havia previst la R^2 de la SQX és més petita (**0,8558**) que la del peròxid (**0,9601**). Inclús podria dir-se que, amb aquests resultats, l'ajust envers a la SQX no és gaire bo. No obstant, sabem que millora quan fem l'experiment amb temps més elevats.

També s'observa que les R^2 són menors que en el cas amb 6000s (R^2_{SQX}=0,8799 i R^2_{H2O2}=0,9673), per tant el model s'ajusta pitjor fent l'experiment amb 1200s que amb 6000s.

9.5.2. Cas2. Interval de temps 600s

En aquest cas el conjunt de constants trobat és el següent:

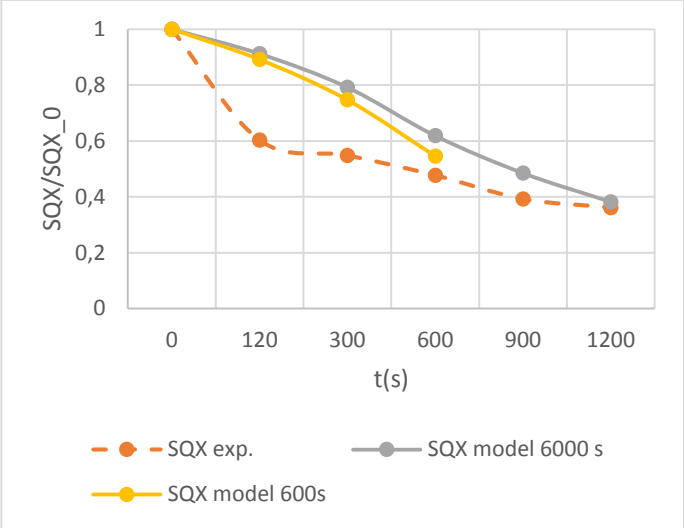
Taula 18 Constants de velocitat en el cas 2 (experiment 600s)

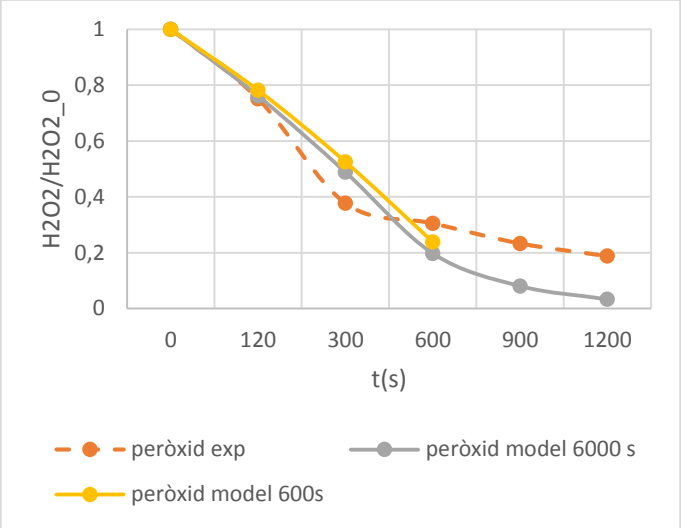
Constant	*Valor*
k2	1,36E+00
k4	3,74E+09
k5	5,64E+09

S'observa que la k2 ha augmentat lleugerament i que la diferència entre k4 i k5 s'ha fet més gran que en el cas anterior, tot i que les dues constants han disminuït.

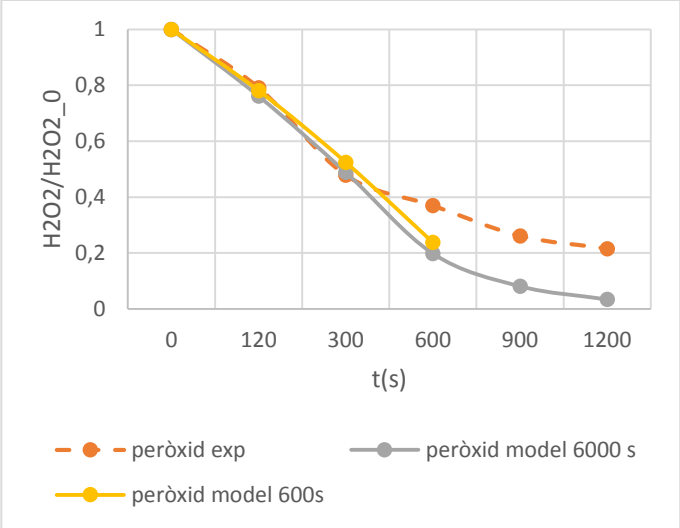
A continuació es representen els diferents gràfics en el cas amb el modelatge amb 600 s

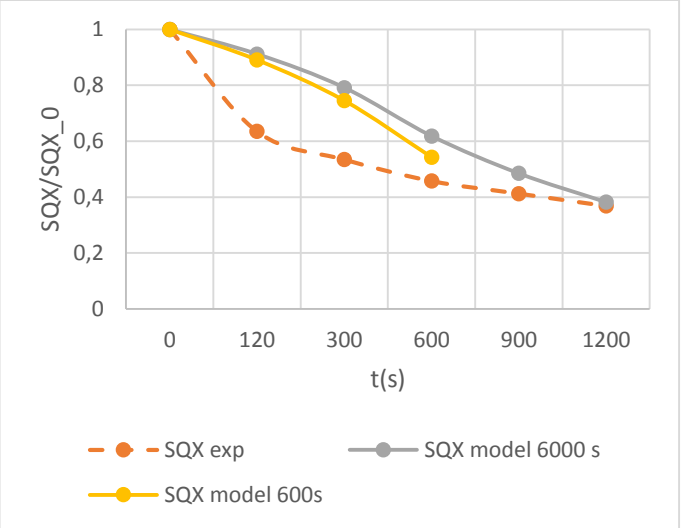
A) Experiments 25_10_118.68_OFF



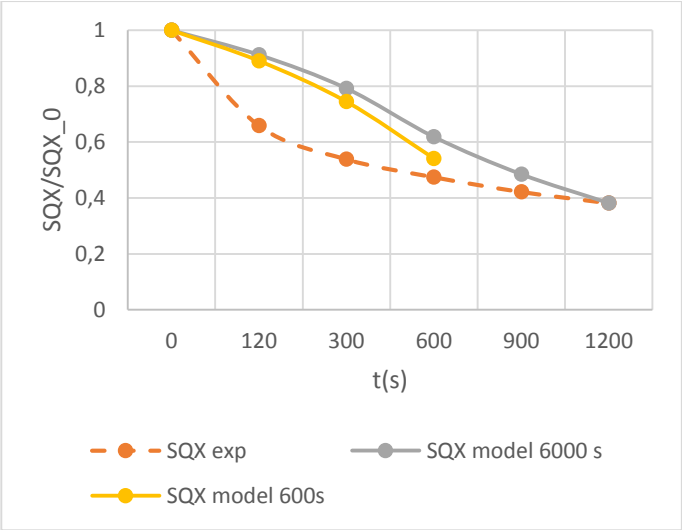


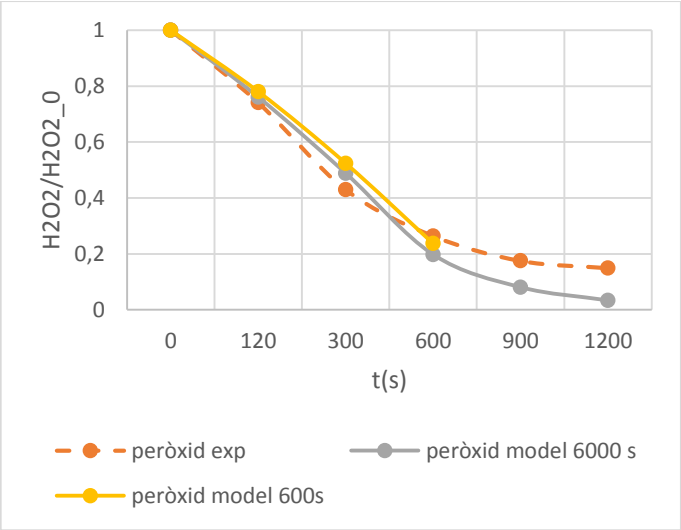
B) Experiments 25_10_178.01_OFF



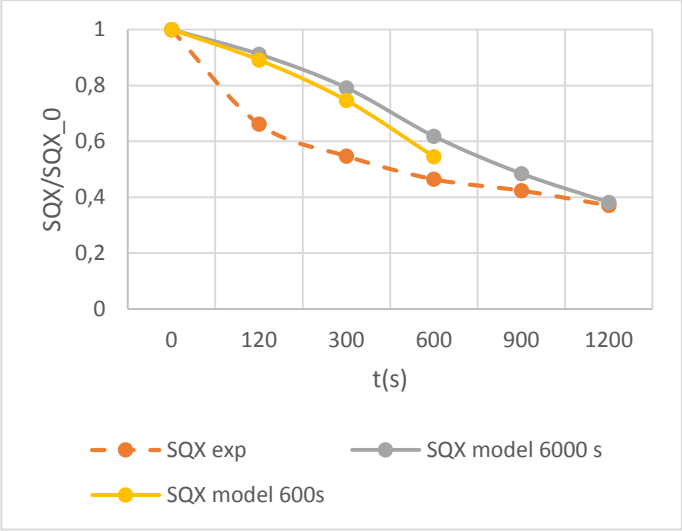


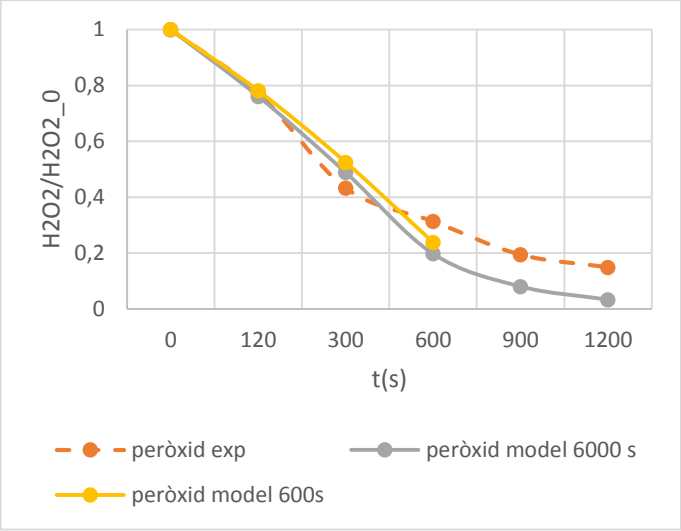
C) Experiments 25_10_237.34_OFF



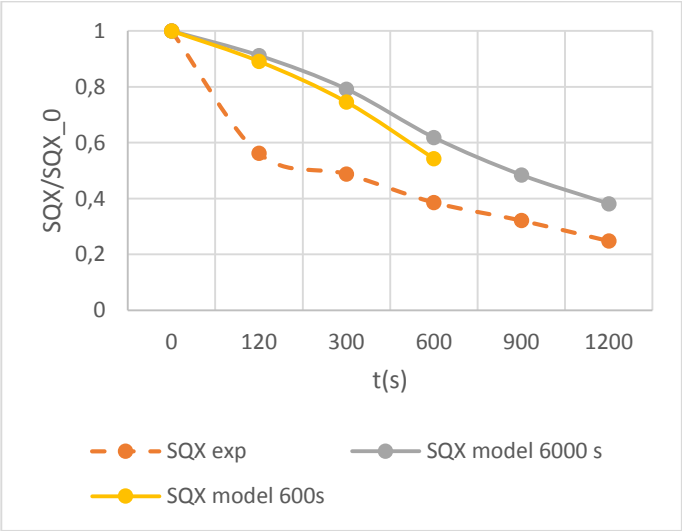


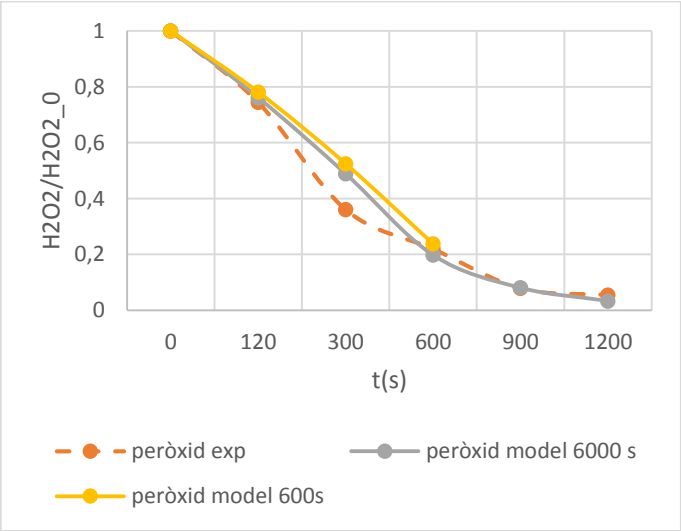
D) Experiments 25_10_118.68_ON



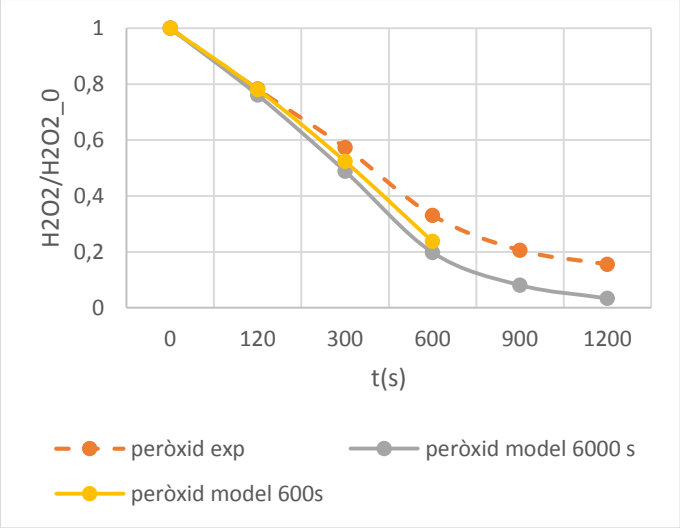


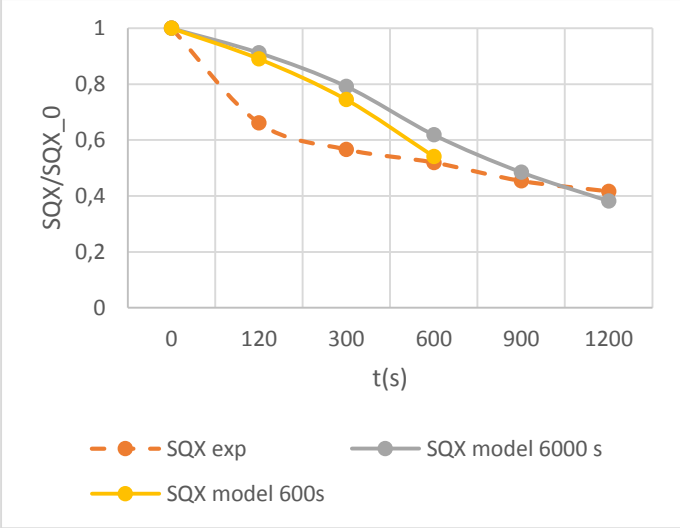
E) Experiments 25_10_178.01_ON





G) Experiments 25_10_237.34_ON



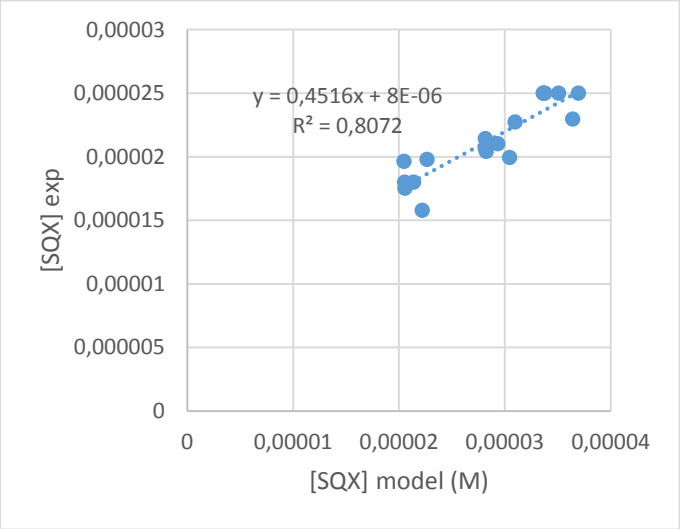


Il·lustració 27 A-F conjunt de gràfics on es representen les dades en el cas 2 (primers 600 s) el model estudiat amb 6000 s i les dades experimentals

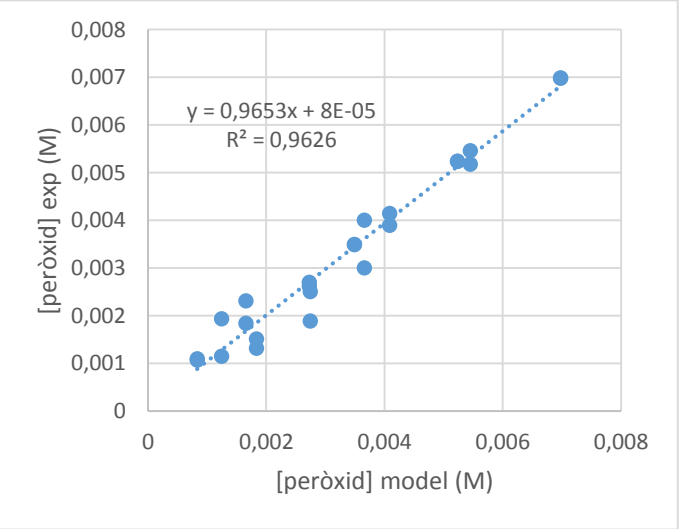
Pot apreciar-se una petita millora en tots dos casos ja que el model en el cas 2 (600s) s'apropa més a la recta del model experimental que el cas amb 6000s, tot i que la forma de la corba no és l'esperada en el cas del contaminant (SQX).

Segons l'estudi de regressió obtenim les següents figures:

A)



B)



Il·lustració 28 Gràfiques A i B representatives de les rectes de regressió extretes de comparar el model envers l'experiment.

Aquestes dues gràfiques (**il·lustració 28**) confirmen que el model amb 600 segons també s'ajusta millor al peròxid **(R^2=0,9626)** i que no es tan fidedigne al model amb la sulfaquinoxalina **(R^2=0,8072).** La R^2 de la sulfaquinoxalina és menor que en el cas anterior, això segurament és degut a que hi ha menys valors i no pas a que el model sigui pitjor.

9.5.3. Cas3. Interval de temps 300s

Taula 19 Constants de velocitat en el cas 3 (experiment 300s)

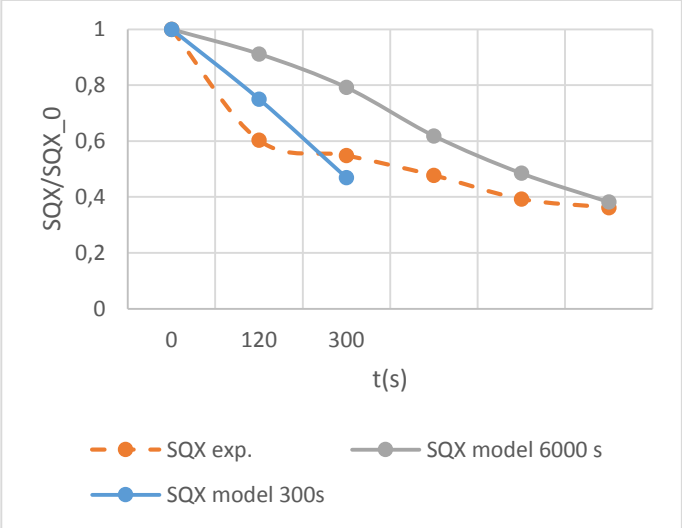
Constant	*Valor*
k2	1,57E+00
k4	1,31E+09
k5	5,44E+09

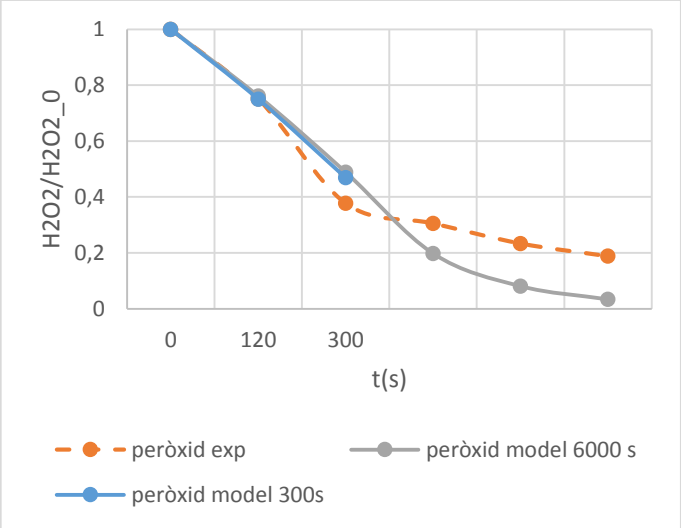
En aquest cas, el que s'aprecia més és la diferència entre k4 i k5, la qual ha augmentat significativament envers els altres dos casos. També pot observar-se que la k2 també augmenta respecte a l'apartat anterior.

Això, dóna una idea de com es comporta el sistema. Com més petita sigui k4 respecte k5 i més elevada sigui k2 més elevat serà el pendent de la recta.

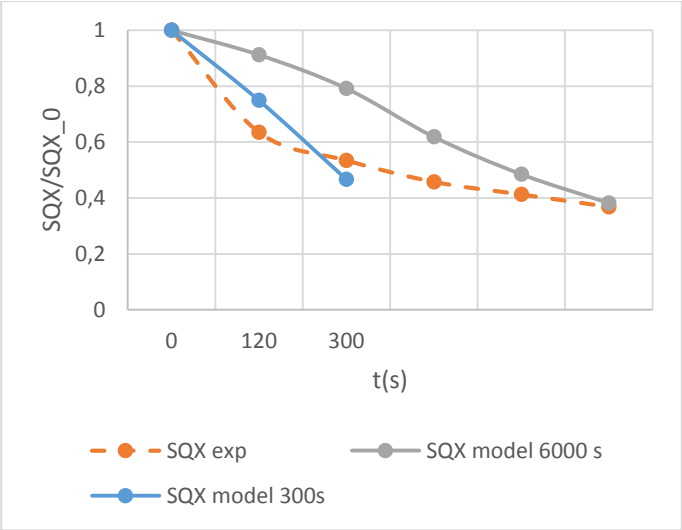
A continuació es representen els diferents gràfics en el cas amb el modelatge amb 300s.

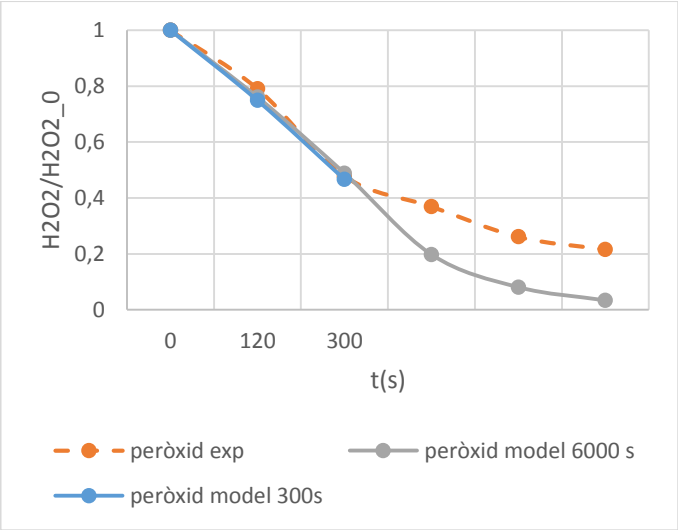
A) Experiments 25_10_118.68_OFF



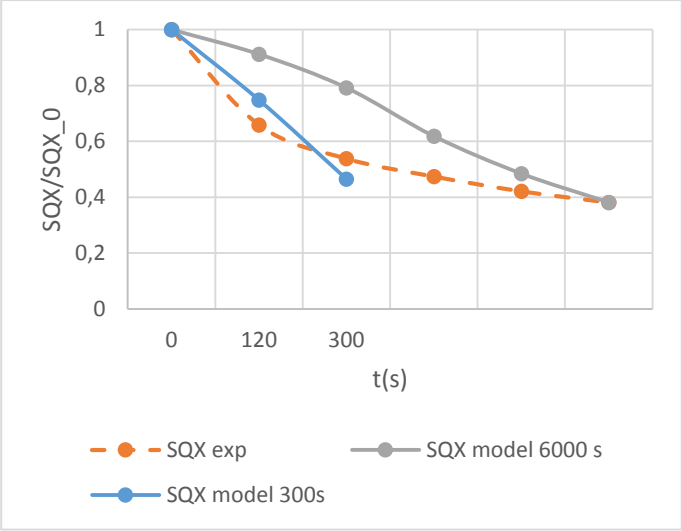


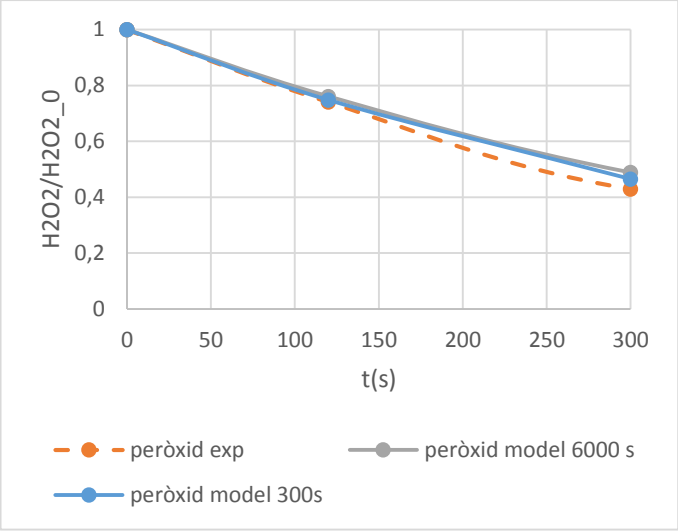
B) Experiments 25_10_178.01_OFF



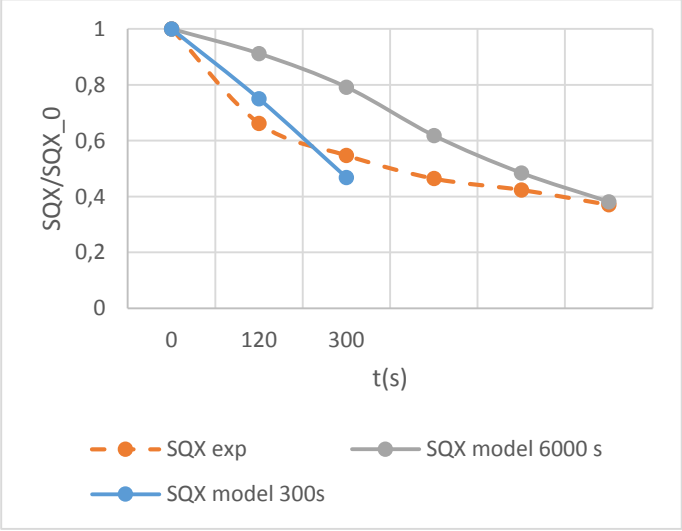


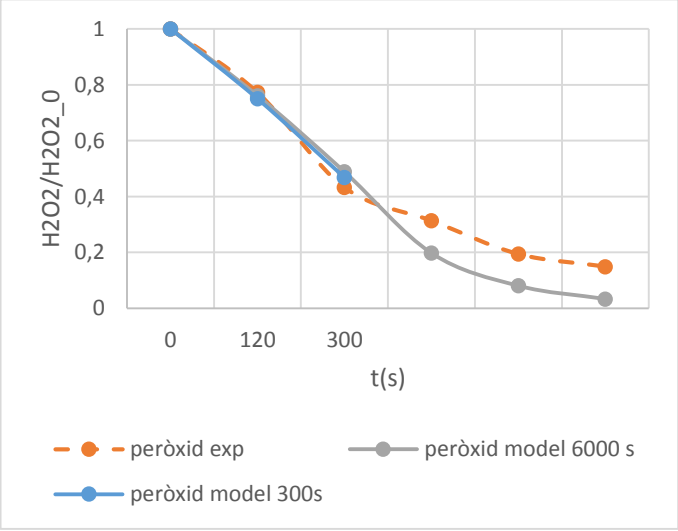
C) Experiments 25_10_237.34_OFF



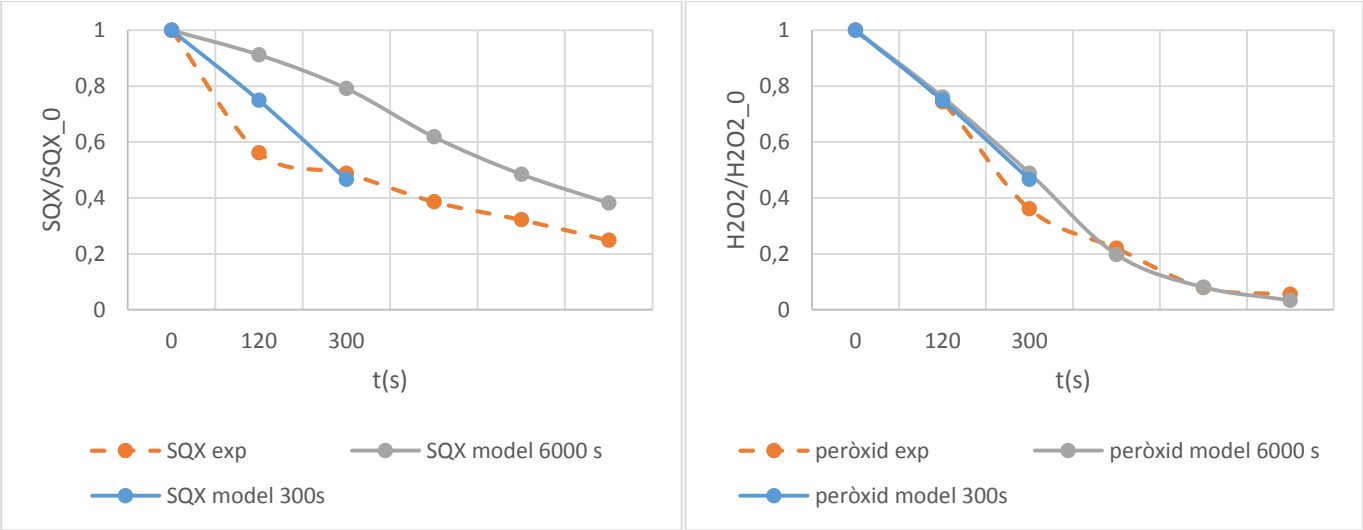


D) Experiments 25_10_118.68_ON

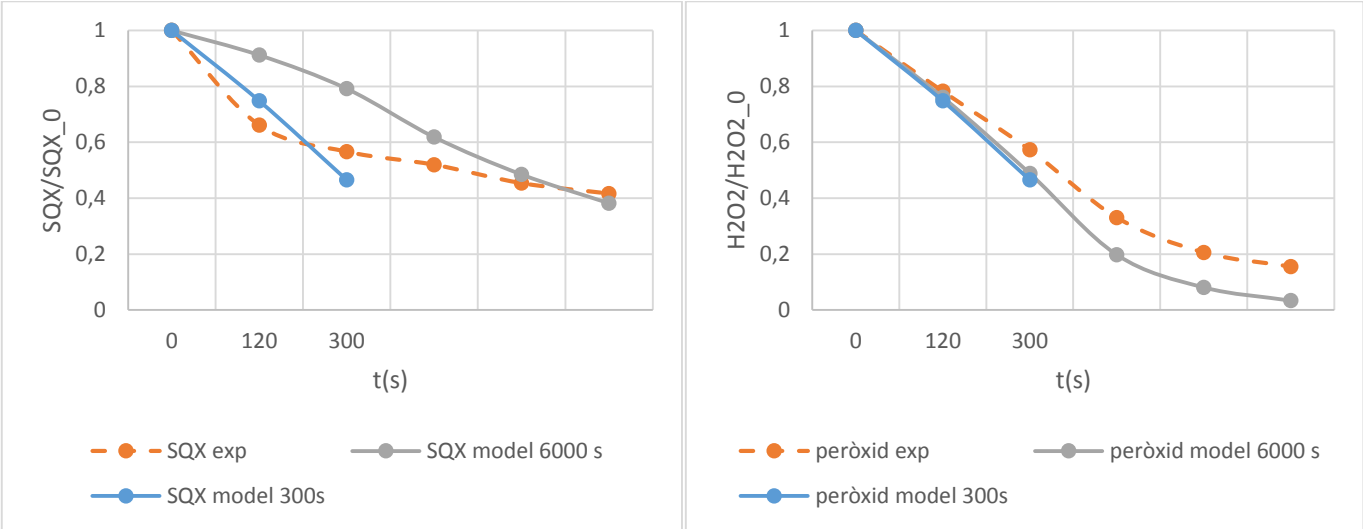




E) Experiments 25_10_178.01_ON



F) Experiments 25_10_237.34_ON

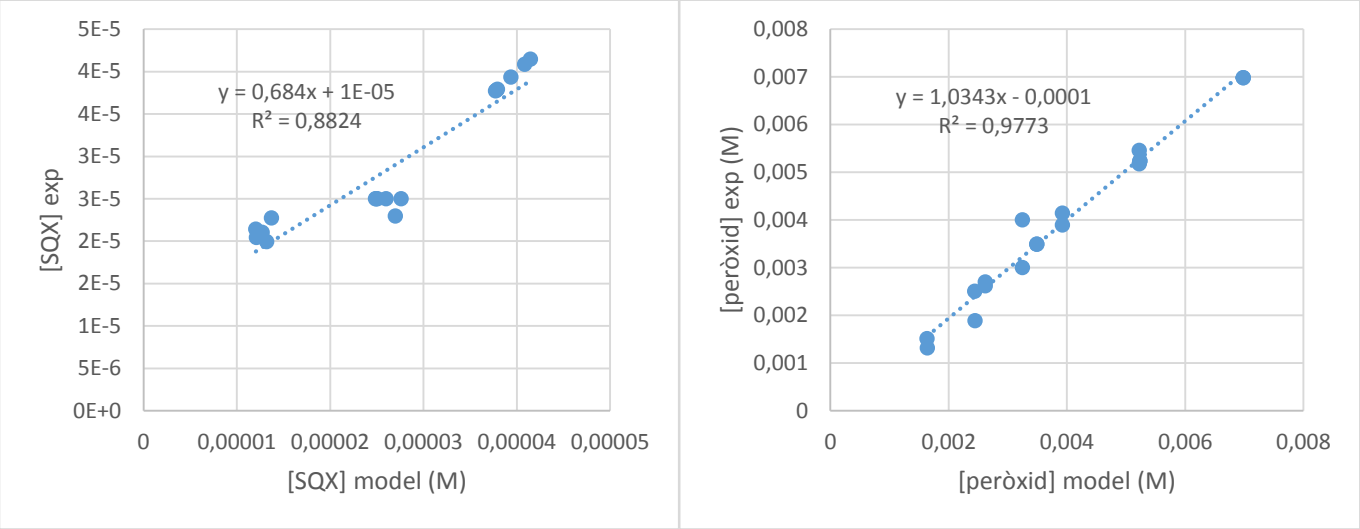


Il·lustració 29 Gràfics A-F representatius del model en els primers instants (300s) per als diferents experiments i les diferents substàncies

En aquest cas hi ha una millora visual notable, ja que el model s'apropa bastant a la corba experimental en tots dos casos. La diferencia més clara, respecte els apartats anteriors, és l'increment del pendent de la corba del model en els experiments amb el contaminant, però per corroborar les afirmacions anteriors, es procedeix a fer la regressió.

A continuació es poden observar les rectes de regressió de cada substància:

A) B)



Il·lustració 30 A-B Representacions de les rectes de regressió de cada substància

Com bé s'havia suposat en aquest cas l'ajust millora, és a dir, les R^2 són més elevades que en els dos apartats anteriors.

Com sempre el model ajusta millor el peròxid d'hidrogen que la sulfaquinoxalina.

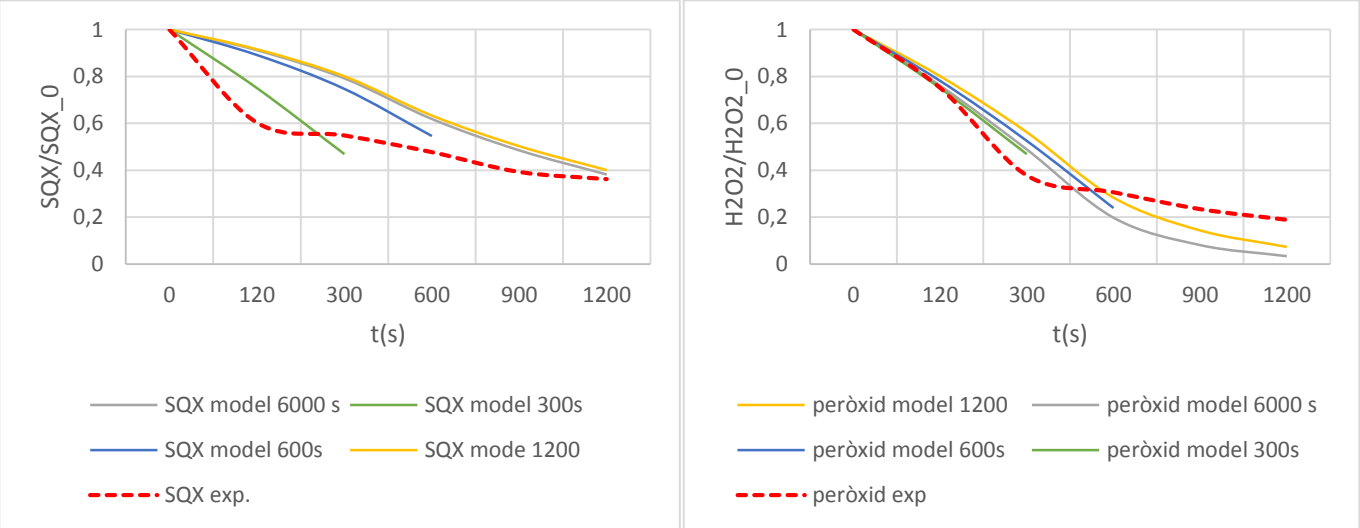
Més endavant, es podran visualitzar els resultats obtinguts en una taula de comparació **(Taula 20)**.

9.5.4. Comparació de resultats

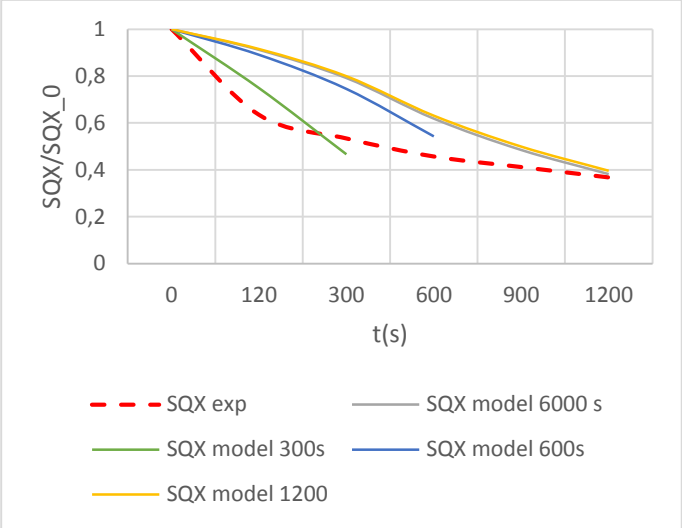
En aquest apartat es resumiran els 3 casos en que s'ha estudiat el model en els instants inicials.

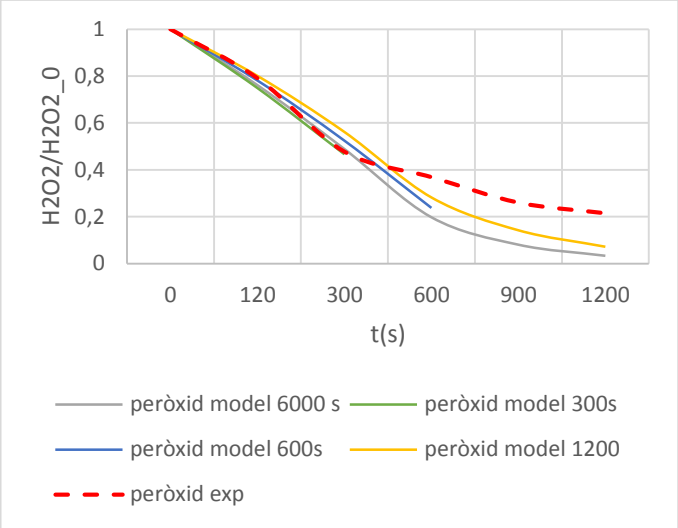
Primerament, es representa en un mateix gràfic els 3 casos per tal de poder comparar-los visualment entre ells.

A) Experiments 25_10_118.68_OFF

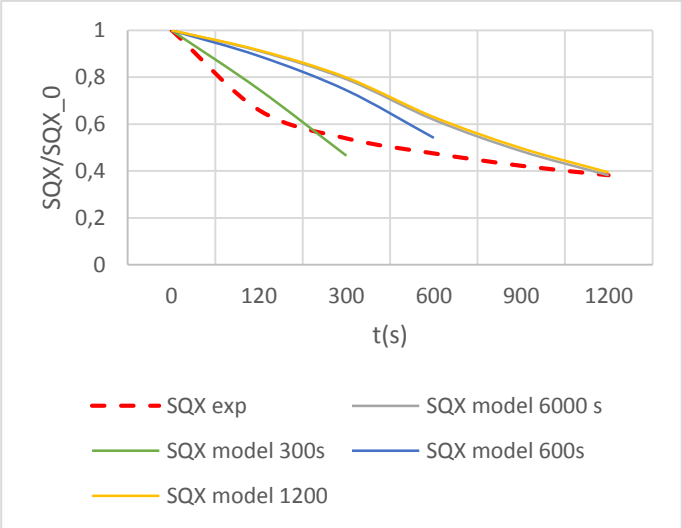


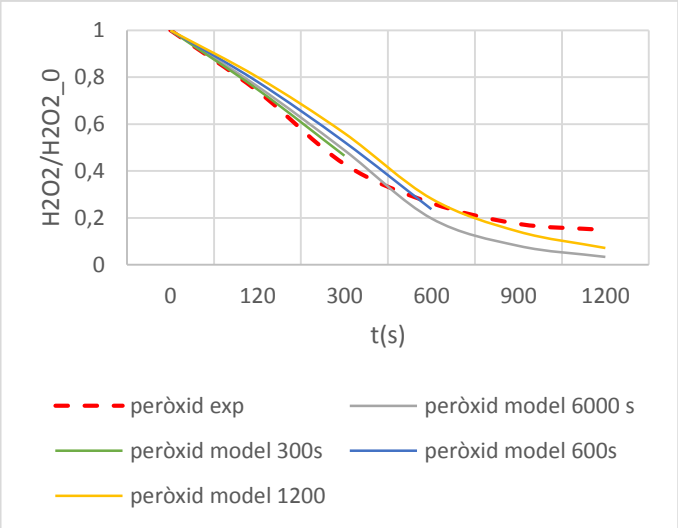
B) Experiments 25_10_178.01_OFF



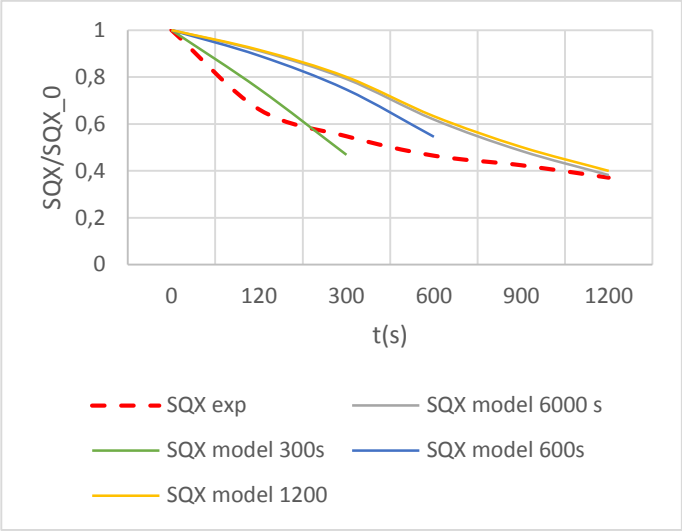


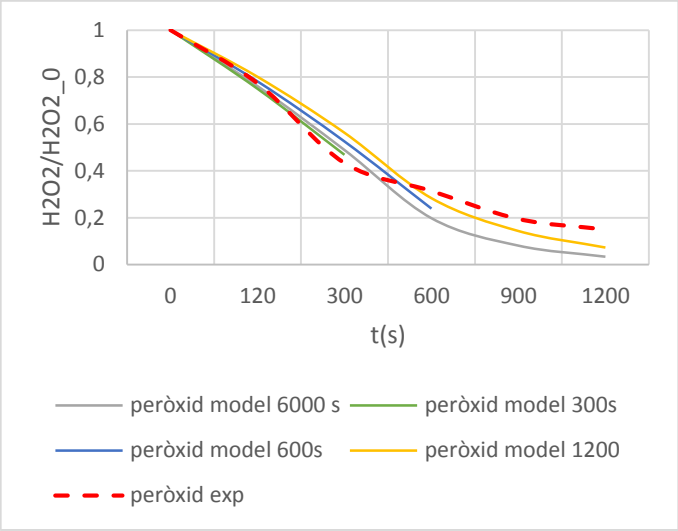
C) Experiments 25_10_237.34_OFF



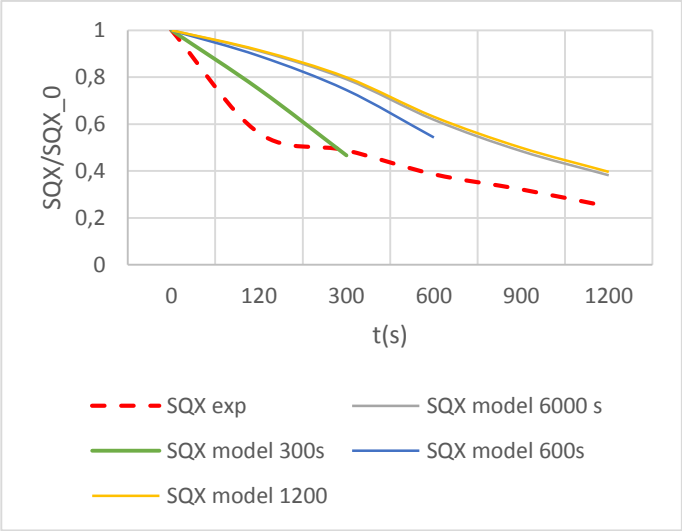


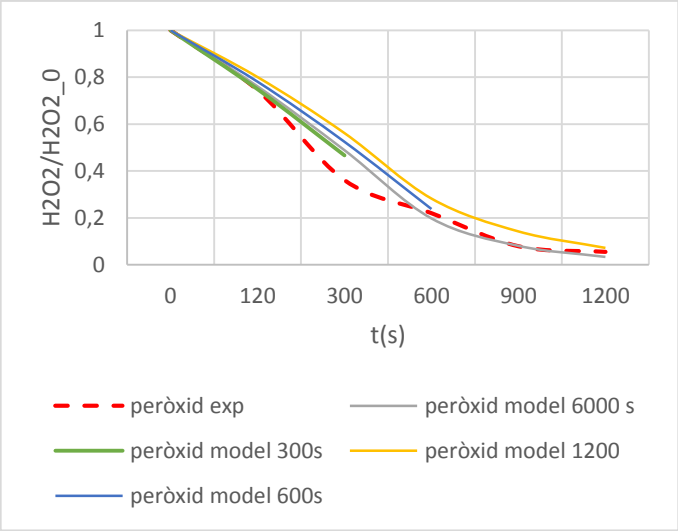
D) Experiments 25_10_118.68_ON



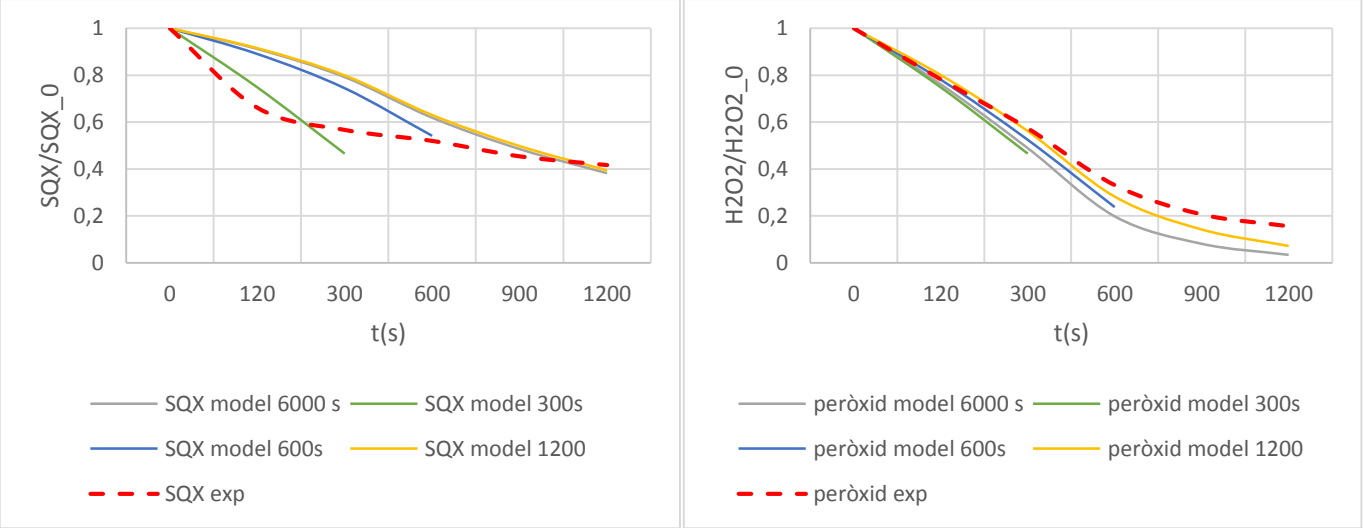


E) Experiments 25_10_178.01_ON





F) Experiments 25_10_237.34_ON



Il·lustració 31 Gràfics A-F: Comparació entre els diferents casos (1, 2 i 3) de l'anàlisi dels primers instants per als diferents experiments

En tots els casos s'observa una diferència en comú: com més curt és el temps d'anàlisi, més elevat és el pendent de la corba del model. Això es déu a que, en l'inici, tant el contaminant com el peròxid es degraden més ràpid que en temps més elevats.

En els casos estudiats amb un interval de temps igual a 6000s, s'ha comprovat que el model no era capaç d'ajustar-se en els primers instants, però aquesta manca de precisió pot suplir-se gràcies als resultats que s'acaben de trobar.

Si es volgués estudiar el comportament en els instants inicials, seria millor fer-ho en els primers 300 segons, ja que la corba del model s'ajusta millor a l'experimental.

A continuació, es mostra una taula resum **(Taula 20)** dels resultats obtinguts per tal de fer una valoració general d'aquest apartat.

Taula 20 Recull de resultats de l'apartat 9.4 (R^2 i constants cinètiques)

	CAS 1 (T=1200S)	CAS 2 (T=600S)	CAS 3 (T=300S)
K_2	1,24E+00	1,36E+00	1,57E+00
K_4	5,74E+09	3,74E+09	1,31E+09
K_5	7,36E+09	5,64E+09	5,44E+09
R^2_{SQX}	0,8558	0,8072	0,8824
R^2_{H2O2}	0,9601	0,9626	0,9773

Observant els resultats de la **taula 20** i els gràfics de l'apartat **9.4** es pot concloure que:

- Com més gran és la constant k2 més elevat és el pendent de la recta del model. S'observa que la constant no varia gaire i això indica que el model és molt sensible a aquest paràmetre.
- Les altres dues constants (k4 i k5) disminueixen, però el que cal destacar, és que la diferència entre ambdues cada vegada es fa més gran. Conseqüentment, es pot arribar a la conclusió que ambdues constants depenen una de l'altre, i això, es degut a que són

dues reaccions competitives, és a dir, tant la reacció de la degradació del peròxid com la de la SQX competeixen pels ions ferrosos. Així que, com més gran sigui la diferència entre k4 i k5, sent k4 sempre inferior a k5, més gran serà el pendent de la corba del model, ja que el model s'assemblarà més al comportament del contaminant. En canvi, si K4 es fa gran, predomina el reactiu i el pendent de la corba del model es suavitza.

- El model sempre s'ajusta millor al comportament del peròxid d'hidrogen.
- A menor temps d'estudi millor és l'ajust en els dos casos, excepte en el cas 2 pel contaminant SQX. Això, és degut a que la corba creada pel model, no té la suficient curvatura com per ajustar-se en aquests temps. En temps elevats i en temps molt petits, la recta experimental adopta una forma més plana i per això el model pot ajustar-se millor.
- El model és prou bo com per tenir una idea de com es comporten les dues substàncies. Recordem que és un procés de modelatge que serveix per tenir una primera aproximació i no haver de fer els experiments en viu, cosa que comportaria un cost més elevat que no pas fer-ho informàticament.

9.6. Anàlisi de sensibilitat

Un pas elemental en un estudi de modelatge és l'estudi de sensibilitat. Es procedirà a veure com es comporta el sistema en el cas de que la concentració d'una de les substàncies (reactiu o contaminant) sigui nul·la.

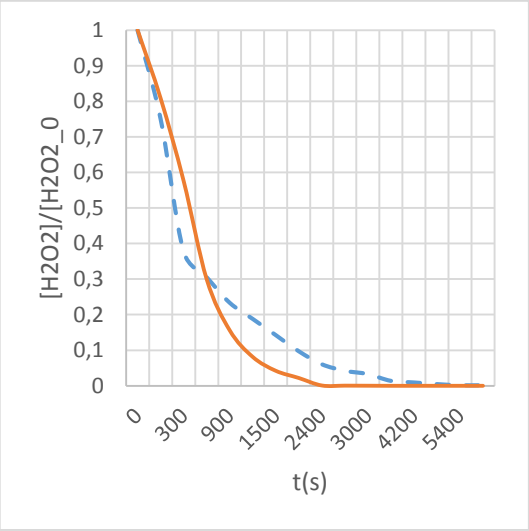
Es farà l'estudi amb els sis experiments, ja que s'ha vist que la diferència entre el model amb els sis, el Fenton i el foto-Fenton no és gaire gran i així es tindran més dades per treballar.

9.6.1 Anàlisi sense el contaminant sulfaquinoxalina

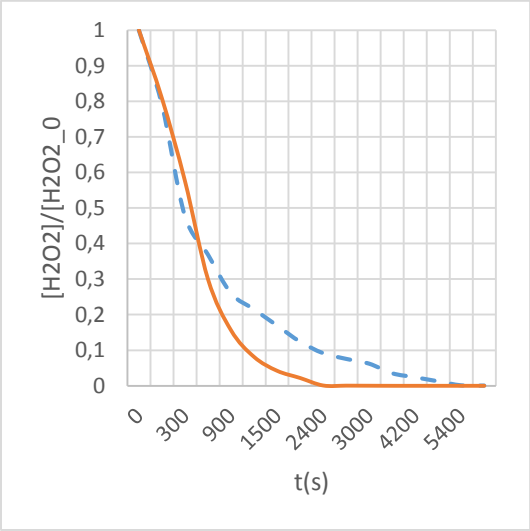
A continuació, es representen els gràfics del comportament del model respecte al peròxid quan la concentració de contaminant és nul·la.

En aquest cas la k2= 1,19 i el model és independent de k4 i k5.

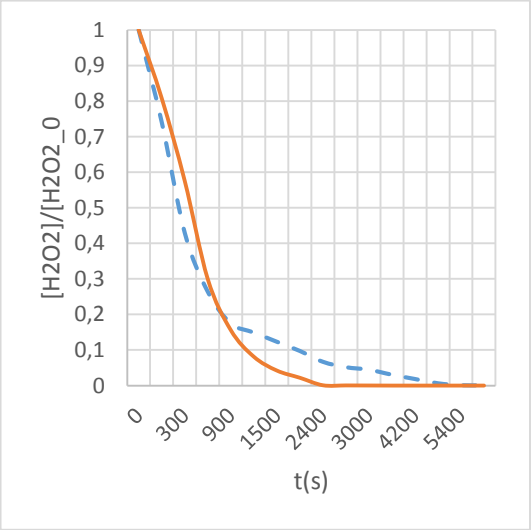
A) 25_10_118.68_OFF



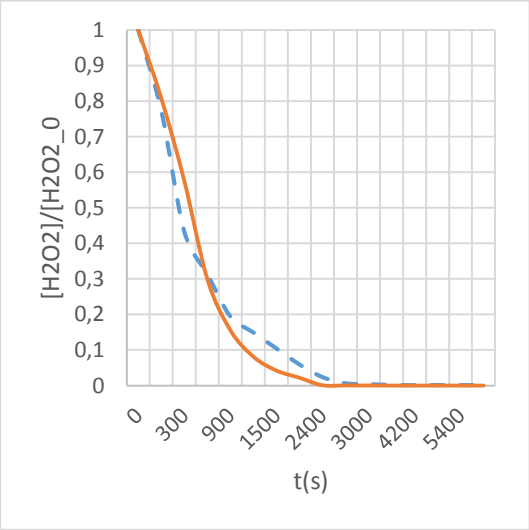
B) 25_10_178.01_OFF



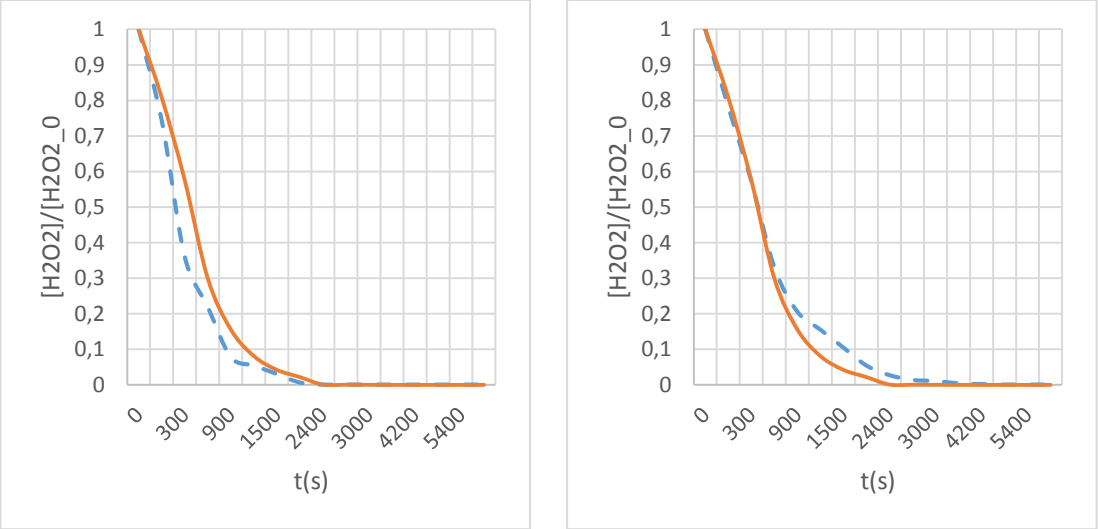
C) 25_10_237.34_OFF



D) 25_10_118.68_ON



E) 25_10_178.01_ON **F) 25_10_237.34_ON**

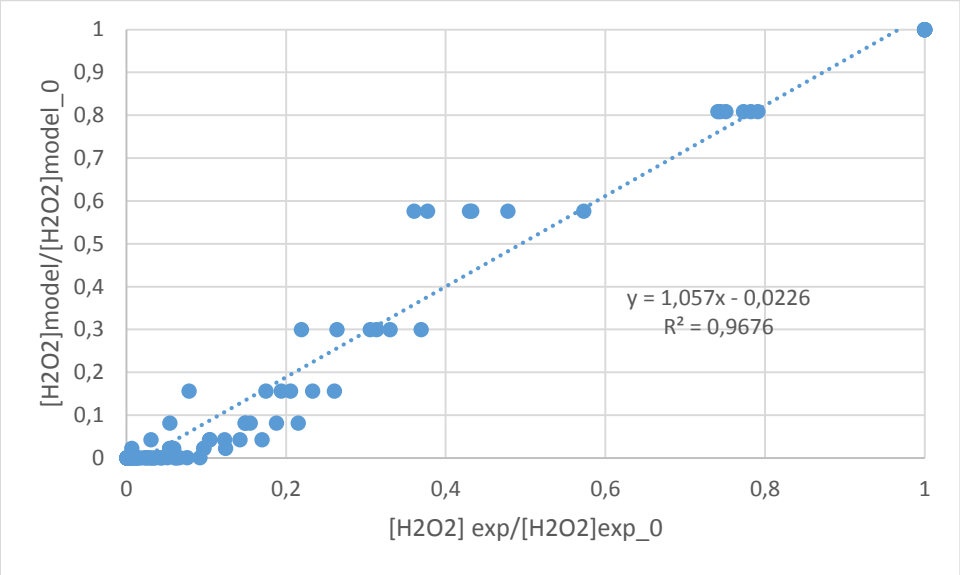


Il·lustració 32 Gràfics A-F on es representen les concentracions obtingudes pel model (línia contínua) i les obtingudes experimentalment (discontinua) envers el temps.

En aquest cas el model és prou acurat i s'ajusta bé a l'experiment. No obstant, en el casos Fenton (A,B i C) no aproxima bé el moment en que el peròxid es degrada per complet, tot i que la forma de la corba és bastant semblant, aquest és un detall a tenir en compte.

Per veure-ho amb detall, fem l'estudi de regressió com en els apartats anteriors.

De l'estudi de regressió s'obté el següent gràfic:



Il·lustració 33 Gràfica de regressió de l'estudi fet sense contaminant

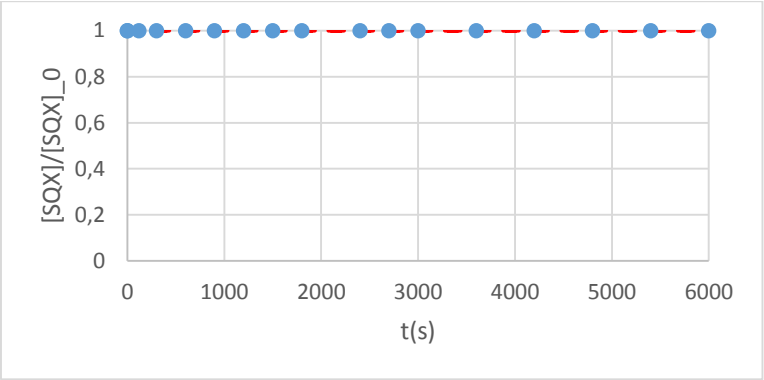
Amb una R^2=0,9676 es pot verificar que el model té un bon ajust respecte al peròxid en aquest cas.

9.6.2 Anàlisi sense el reactiu peròxid d'hidrogen

Com en el cas anterior, es procedeix a fer un estudi del model, però ara, la concentració del reactiu és nul·la.

En aquest cas k2 i k4 són nul·les, ja que són les reaccions on intervé el reactiu.

Com no s'ha fet cap experiment el qual no tingués peròxid, s'ha assumit que, la concentració de contaminant en un hipotètic experiment sense reactiu, es mantindria constant i igual a la inicial, per tant, gràficament es representa mitjançant una línia horitzontal a alçada igual a 1 (si es divideix entre la inicial).



Il·lustració 34 Representació de la concentració de contaminant obtingut pel model (punts) i l'obtingut experimentalment (línia)

Com el contaminant no es degrada, manté la mateixa concentració que a l'inici en tot el rang de temps. El model ho prediu a la perfecció, per tant es dóna per bo.

Les constants k2 i k4 són les referents a les reaccions de degradació del peròxid, per tant el model també és coherent vers aquest fet, ja que, en aquest cas, les constants k2 i k4 són nul·les.

10.IMPACTE AMBIENTAL

Aquest projecte no ha suposat un impacte ambiental directe, és a dir, no hi ha hagut despeses en recursos que poguessin crear o suposar un impacte ambiental.

El que sí té el treball és un impacte ambiental indirecte. Per aconseguir les dades per modelar és necessari fer un seguit d'experiments els quals precisen de reactius i contaminants. Aquests, són productes químics que moltes vegades s'obtenen a partir de processos de fabricació contaminants. A més, la reacció genera productes i subproductes que han de ser neutralitzats i degudament eliminats.

Una de les finalitats del modelatge és, precisament, disminuir aquest impacte per petit que sigui, ja que, si es sap el rang de temps i de concentracions necessàries per dur a terme un experiment, no hauran de malbaratar-se tants recursos fent proves a cegues per saber com es comportarà el sistema.

Per tant, aquest és un projecte amb un impacte ambiental a curt termini i que té com a un dels objectius minimitzar-lo a llarg termini.

11.AVALUACIÓ ECONÒMICA

Es considerarà que el projecte s'ha dut a terme per un enginyer en un període de temps d'un any.

Es pot dividir el cost del projecte en dos grans apartats, el que costa fer els experiments al laboratori i el que costa fer el modelatge matemàtic.

11.1. Cost experimental

S'ha de tenir en compte el que ha costat fer els experiments per extreure les dades que, més tard, s'utilitzaran en aquest projecte. Com les dades d'aquest projecte s'han obtingut d'un treball del departament, es pot extreure el cost del mateix treball (Mery C. Teràn et.al. 2016), ja que ha estat calculat detalladament.

El cost experimental ve definit per la suma de 4 costos:

- Cost de reactius i materials
- Cost de serveis (aigua i energia)
- Cost de personal
- Amortitzacions

A continuació es pot veure un resum de l'avaluació econòmica feta amb detall en l'estudi de la sulfaquinoxalina ("Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas". Mery C. Terán et. Al. 2016):

Taula 21 Taula resum dels costos experimentals

Concepte	Cost
Reactius	244,83 €
Materials	503,31 €
Aigua	139,53 €
Energia	205,77 €
Personal	46.343 €
Amortitzacions	2.424,58 €
Total cost experimental	**49.861,02 €**

Per tant el cost total de la part experimental del projecte és de **49.861,02 €.**

11.2. Cost modelatge

Suposarem que el modelatge el fa un enginyer en un temps d'un any.

Aquest apartat pot dividir-se en dues parts, la suma de les quals seran el cost total del modelatge dels experiments.

Els dos sub-costos són els següents:

- Cost del personal
- Cost material (hardware i software)

Taula 22 Cost personal

	Hores (h/any)	Salari (€/h)	Total
Enginyer	1200	12	14.400 €/any

Taula 23 Cost material

Software	**Cost(€/any)**
MatLab	90
Office	70
Total Software	**160**
Hardware	
Ordinador	700 €
Perifèrics (teclat, ratolí,...)	150 €
Total Hardware	850 €
Amortització hardware*	**170 €**
Total cost material	**330 €/any**

La vida útil mitjana de la part material, és a dir, del Hardware l'estimem amb 5 anys i el valor residual és nul, ja que no obtindrem cap benefici de la seva venda. Per tant, segons l'equació **11.2.1**, l'amortització esdevé 170€/any.

$$Amortització = \left(\frac{Cost\ adquisició - Valor\ residual}{Vida\ útil}\right) \quad (\boldsymbol{eq.11.2.1})$$

Per tant, el cost total del projecte és:

Taula 24 Sumari dels costos del projecte

Concepte	Cost
Cost experimental	49.861,02 €
Cost personal	14.400 €
Cost material	330 €
Total	**64.591,02 €**

El cost total del projecte és **64.591,02 €.**

12.CONCLUSIONS

- El model proposat per Orlando M. Alfano et.al.(2014) i les modificacions fetes per Ferrer P.et al. (2017) han estat implementades satisfactòriament.

- S'ha pogut obtenir un model semi-empíric que prediu el comportament del sistema estudiat (H2O2-SQX) amb suficient precisió com per poder reduir la quantitat d'experiments a realitzar en el rang de temps i concentracions estudiat.

- S'ha obtingut un conjunt de paràmetres que serviran com a primeres aproximacions en experiments futurs, els quals comptin amb un nombre més elevat de dades i una major diversitat.

- S'ha obtingut informació sobre el sistema SQX-fotoFenton:
    - S'ha demostrat que els experiments amb llum degraden la matèria més eficaçment, tot i que en petita mesura en aquest experiment.
    - La velocitat de reacció (les constants) canvien segons s'estudiï el cas amb llum o sense llum, sent k4 més gran en els experiments foto-Fenton (amb llum) i k5 més gran en els Fenton (sense llum).
    - Dels paràmetres obtinguts, s'ha observat que el model és molt sensible a les variacions de k2, i també és sensible a la variació de la diferència entre k4 i k5.

- S'ha fet un estudi dels primers intervals on es pot concloure que el model s'ajusta bé en temps inferiors a 300s o majors a 1200s, en canvi, en valors entremig, el modelatge respecte al contaminant no és gaire precís.

- El model s'ajusta molt bé en tots els casos respecte al comportament del peròxid d'hidrogen i s'ajusta suficientment bé al contaminant amb una R^2_{SQX} mitjana= 0,8861.

- El model s'ajusta igual de bé en els casos amb llum que amb els casos sense llum, tot i que és capaç de predir millor el temps en que es degraden les substàncies en els experiments amb llum (foto-Fenton).

- La metodologia proposada en aquest projecte podria fer-se servir per predir el comportament d'aquest sistema en altres casos, per tant, és una eina útil per estalviar diners i energia.

13. BIBLIOGRAFIA

13.1. Referències bibliogràfiques

1. Contaminació de les aigües. Salvem la Terra. Disponible a: http://www.xtec.cat/~mferna99/projecte/dol%E7a2.htm
2. William C. Campbell. *History of the discovery of sulfaquinoxaline as a coccidiostat*. J. Parasitol, , 94(4), 2008, pp. 934–945. Research Institute for Scientists Emeriti and Department of Biology, Drew University, Madison, New Jersey 07901. Disponible a: http://www.drew.edu/wp-content/uploads/sites/60/sulfaquinoxaline.pdf
3. Qi-Nan Liao a, F. J.-C.-H. (2016). *Decomposition and mineralization of sulfaquinoxaline sodium. Chemical Engineering Journal*.
4. Disponible a: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sulfaquinoxaline#section=Top
5. *Mery C. Terán Solíz.et al. "estudio de la aplicaión de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas" .2016. Disponible a:* https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/88273/01_TFG.pdf
6. Alfano Orlando Mario y Leandro Conte (Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) i Universidad Nacional del Litoral (UNL), Güemes 3450, Santa Fe 3000, Argentina).
7. Jiang J.Q., Lloyd B. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. Water Research, 36, 1397-408, 2002
8. *Cinètica química i dinàmica molecular*. Disponible a: http://iqc.udg.es/~josepm/docencia/cqdm/trans_CQDM.pdf (pàg.27, vist setembre 2017)
9. Ferrer P.*et.al. Aplicació dels processos Fenton i foto-Fenton al tractament de contaminants presents a l'aigua:Model and simulation of the Paracetamol decay under Fenton and photo-Fenton treatment.*Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'enginyeria química. (2017)

13.2. Webs de consulta

1. https://en.wikipedia.org
2. https://es.mathworks.com
3. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/
4. http://www.sciencedirect.com/

14.ANNEX

Es van realitzar els següents experiments :

14.1. Dades Experiments Fenton:

14.1.1.Concentració carboni orgànic total en ppm:

Taula 25 Dades de la concentració del TOC

Temps (min)	25_10_118.68_ OFF_02122015	25_10_237.34_ OFF_14122015	25_10_178.01_ OFF_09122015
0	13,43	13,87	14,22
15	9,81	10,21	11,47
30	9,81	9,52	11,40
45	9,96	8,16	11,28
60	9,88	7,96	10,52
90	9,77	6,97	9,98
120	9,76	6,35	9,93
150	9,73	6,24	9,97
180	9,68	6,08	
210	9,77	6,06	
240	9,70	6,06	

14.1.2.Concentració peròxid d'hidrogen en ppm :

Taula 26 Dades concentració peròxid d'hidrogen en ppm

Temps (min)	25_10_118.68_ OFF_02122015	25_10_178.01_ OFF_09122015	25_10_237.34_ OFF_14122015
0	118,68	178,01	237,34
15	44,79	85,08	83,71
30	27,71	46,43	41,50
45	11,53	22,16	23,04
60	5,01	13,55	12,20

90	1,64	6,36	7,19
120	0,00	0,29	-1,42
150	0,00	-1,96	-1,42
180	0,00	-1,96	-1,42
210	0,00	-1,96	-1,42
240	0,00	-1,96	-1,42

14.1.3.Concentració contaminant SQX en ppm:

Taula 27 Dades concentració SQX en ppm

Temps (min)	25_10_118.68_ OFF_02122015	25_10_178.01_ OFF_09122015	25_10_237.34_ OFF_14122015
0	12,45	11,83	11,39
15	6,82	6,74	6,31
30	6,83	6,32	6,14
45	5,94	5,41	5,58
60	4,89	4,88	5,68
90	4,77	4,56	4,35
120	4,06	4,16	4,23
150	3,69	3,51	3,59
180	2,91	2,49	2,61
210	2,28	2,04	2,00
240	1,64	0,80	0,75

14.2. Dades Experiments Foto-Fenton

14.2.1.Concentració carboni orgànic total en ppm:

Taula 28 Dades de la concentració del TOC

Temps (min)	25_10_118.68_ ON_03112015	25_10_178.01_ ON_15122015	25_10_237.34_ ON_14122015
0	9,742	13,11	13,87
15	9,27	10,51	10,21
30	8,296	8,73	9,52
45	7,99	7,60	8,16
60	7,777	7,09	7,96
90	7,129	6,47	6,97
120	6,243	6,37	6,35
150	6,14	6,41	6,24
180	6,217	6,28	6,08
210		6,25	6,06
240		6,10	6,06

14.2.2.Concentració peròxid d'hidrogen en ppm :

Taula 29 Dades concentració peròxid d'hidrogen en ppm

Temps (min)	25_10_118.68_ ON_03112015	25_10_178.01_ ON_15122015	25_10_237.34_ ON_14122015
0	118,68	178,01	237,34
15	51,37	64,18	108,13
30	23,06	14,00	48,81
45	7,03	1,22	12,85
60	0,74	-1,20	3,28
90	0,07	-1,10	0,97
120	-0,61	-1,10	-0,61
150	-0,83	-1,10	-0,61

180	0,00	-1,42	
210	0,00	-1,42	
240	0,00	-1,42	

14.2.3.Concentració contaminant SQX en ppm:

Taula 30 Dades concentració SQX en ppm

Temps (min)	25_10_118.68_ ON_03112015	25_10_178.01_ ON_15122015	25_10_237.34_ ON_14122015
0	11,33	12,27	11,36
15	6,88	6,90	6,99
30	6,21	5,99	6,43
45	5,27	4,74	5,90
60	5,14	3,95	5,15
90	4,35	3,05	4,73
120	3,71	2,22	4,23
150	3,36	1,43	3,66
180	2,67	0,47	2,50
210	2,38	0,60	1,90
240	2,33	0,21	1,31

14.3. Dades interpolades

Conjunt de dades interpolades per tal de ser tractades posteriorment

14.3.1. Dades interpolades del TOC en ppm:

Taula 31 Dades interpolades TOC

Temps (min)	25_10_118.68_OFF_02122015	25_10_178.01_OFF_09122015	25_10_237.34_OFF_14122015	25_10_118.68_ON_03112015	25_10_178.01_ON_15122015	25_10_237.34_ON_14122015
0	13,432	14,217	12,798	9,27	13,107	13,869
2	12,949	13,851	12,545	8,94533333	12,7607333	13,381
5	12,225	13,301	12,166	8,62066667	12,2413333	12,649
10	11,017	12,386	11,535	8,296	11,3756667	11,429
15	9,810	11,470	10,903	8,092	10,51	10,209
20	9,811	11,447	10,724	7,99	9,91766667	9,97833333
25	9,811	11,425	10,545	7,919	9,32533333	9,74766667
30	9,812	11,402	10,366	7,777	8,733	9,517
40	9,909	11,321	10,299	7,561	7,979	8,61433333
45	9,958	11,281	10,266	7,345	7,602	8,163
50	9,932	11,026	10,174	7,129	7,43266667	8,09433333
60	9,881	10,515	9,991	6,83366667	7,094	7,957
70	9,844	10,336	9,784	6,243	6,88433333	7,62866667
80	9,807	10,157	9,578	6,14	6,67466667	7,30033333
90	9,770	9,978	9,371	6,217	6,465	6,972
100	9,766	9,963	9,315		6,43433333	6,76366667
120	9,757	9,933	9,202		6,373	6,347
150	9,728	9,974	8,992		6,411	6,238
180	9,681		8,900		6,28	6,081
210	9,770		8,933	9,27	13,107	13,869
240	9,699			8,94533333	12,7607333	13,381

14.3.2.Dades interpolades del peròxid d'hidrogen en ppm:

Taula 32 Dades interpolades H2O2

Temps(min)	25_10_118.68_OFF_02122015	25_10_178.01_OFF_09122015	25_10_237.34_OFF_14122015	25_10_118.68_ON_03112015	25_10_178.01_ON_15122015	25_10_237.34_ON_14122015
0	118,680	178,010	237,340	11,3333027	12,2697011	11,3551957
2	89,123	140,837	175,890	6,87969105	6,89624735	6,98526678
5	44,787	85,079	83,715	6,20572413	5,99019338	6,43250146
10	36,247	65,753	62,610	5,26662691	4,73928804	5,90030184
15	27,708	46,427	41,505	5,14380004	3,94776496	5,15199419
20	22,315	38,337	35,350	4,35197574	3,04680173	4,72870134
25	16,921	30,247	29,196	3,71290075	2,22146666	4,22775199
30	11,528	22,157	23,042	3,36084488	1,42698744	3,6591898
40	7,184	16,419	15,813	2,90284611	0,78758893	2,88651626
45	5,011	13,551	12,198	2,67384672	0,46788967	2,5001795
50	3,888	11,154	10,528	2,57598064	0,51028839	2,29971745
60	1,640	6,360	7,188	2,38024848	0,59508582	1,89879337
70	1,094	4,337	4,320	2,36328377	0,46667963	1,70142423
80	0,547	2,315	1,452	2,34631906	0,33827344	1,5040551
90	0,000	0,292	0,000			
100	0,000	0,000	0,000			
120	0,000	0,000	0,000			
150	0,000	0,000	0,000			
180	0,000	0,000	0,000			
210	0,000	0,000	0,000			
240	0,000	0,000	0,000			

14.3.3.Dades interpolades del SQX en ppm:

Taula 33 Dades interpolades SQX

Temps (min)	25_10_118.68_OFF_0212 2015	25_10_178.01_OFF_0912 2015	25_10_237.34_OFF_1412 2015	25_10_118.68_ON_0311 2015	25_10_178.01_ON_1512 2015	25_10_237.34_ON_1412 2015
0	12,454	11,825	11,394	11,333	12,270	11,355
2	6,821	6,737	6,307	6,880	6,896	6,985
5	6,827	6,318	6,136	6,206	5,990	6,433
10	5,941	5,409	5,581	5,267	4,739	5,900
15	4,887	4,877	5,680	5,144	3,948	5,152
20	4,768	4,561	4,346	4,352	3,047	4,729
25	4,064	4,155	4,230	3,713	2,221	4,228
30	3,686	3,508	3,592	3,361	1,427	3,659
40	3,168	2,831	2,940	2,903	0,788	2,887
45	2,909	2,492	2,614	2,674	0,468	2,500
50	2,699	2,340	2,410	2,576	0,510	2,300
60	2,280	2,036	2,001	2,380	0,595	1,899
70	2,068	1,624	1,584	2,363	0,467	1,701
80	1,857	1,211	1,167	2,346	0,338	1,504
90	1,645	0,799	0,749	2,329	0,210	1,307
100	1,721	0,635	0,729	2,272	0,213	1,316
120	1,874	0,308	0,689	2,156	0,219	1,334
150	1,721	0,366	-0,015	2,090	0,088	1,158
180	1,555	0,240	0,024	2,063	0,086	1,100
210	1,499	-0,537	0,036	11,333	12,270	11,355
240	2,261	-0,537	-0,039	6,880	6,896	6,985