

CARACTERITZACIÓ DEL SURO I SUBPRODUCTES
DE LA INDÚSTRIA SURERA. VALORACIÓ
D'AQUESTS COM A BIOSORBENTS
D'HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS EN
AIGÜES D'ESCORRENTIA

Patricia Jové Martín

Per citar o enllaçar aquest document:
Para citar o enlazar este documento:
Use this url to cite or link to this publication:
<http://hdl.handle.net/10803/403467>



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ca>

Aquesta obra està subjecta a una llicència Creative Commons Reconeixement-
NoComercial-SenseObraDerivada

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-
SinObraDerivada

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-
NoDerivatives licence



TESI DOCTORAL

CARACTERITZACIÓ DEL SURO I SUBPRODUCTES DE LA
INDÚSTRIA SURERA. VALORACIÓ D'AQUESTS COM A
BIOSORBENTS D'HIDROCARBURS AROMÀTICS
POLICÍCLICS EN AIGÜES D'ESCORRENTIA.

Patricia Jové Martín

2015



TESI DOCTORAL

CARACTERITZACIÓ DEL SURO I SUBPRODUCTES DE LA
INDÚSTRIA SURERA. VALORACIÓ D'AQUESTS COM A
BIOSORBENTS D'HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS EN
AIGÜES D'ESCORRENTIA.

Patricia Jové Martín

2015

Programa de doctorat:
Ciències experimentals i sostenibilitat.

Dirigida per:
M. Àngels Olivella Costa.

Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària
Universitat de Girona
Memòria presentada per a l'obtenció del títol de Doctor per la Universitat de Girona



La Dra. M. Àngels Olivella Costa, de la Universitat de Girona.

DECLARA:

Que el treball realitzat en la tesi doctoral CARACTERITZACIÓ DEL SURO I SUBPRODUCTES DE LA INDÚSTRIA SURERA. VALORACIÓ D'AQUESTS COM A BIOSORBENTS D'HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS EN AIGÜES D'ESCORRENTIA, presentada per Patricia Jové Martín, per a obtenir el títol de Doctor ha estat realitzada sota la meva direcció.

I per a que així consti i tingui els efectes oportuns signo el present document:

Dra. M. Àngels Olivella Costa

A Girona, a 3 de novembre de 2015.

Al Juli i als nostres fills, l'Alba i lo Miquel.

Als meus pares.

En aquesta societat estrepitosa i enervant, els metges hauran de receptar la suroteràpia.
No és perquè sí que “surar” equival a sobreviure...

Josep M. Espinàs

Agraïments

I semblava que no arribaria mai però ja hi som, els agraïments!

Primer, donar les gràcies a la persona que sempre ha estat al meu costat en aquest llarg camí, la meva Directora la Dra. M. Angels Olivella. Gràcies per la teva dedicació i paciència (sobretot!). Al llarg d'aquests anys hem tingut molts alts i baixos però a dia d'avui crec que podem estar molt orgulloses de fins on hem arribat. Al teu costat he après a viure la recerca i sobretot, a tirar sempre endavant. Crec que fem un bon equip i espero que puguem tornar a treballar plegades.

A la Dra. Isabell Villaescusa i la Dra. Núria Fiol per acollir-me al grup de recerca, gràcies. Sóc conscient que bona part d'aquest treball és gràcies a la vostra ajuda. Transmeteu energia, entusiasme, dedicació i companyerisme. Un cop més he comprovat que el treball en equip és imprescindible per obtenir bons resultats i estic convençuda que compartirem més moments. Tanmateix, el món dels polifenols ha estat més fàcil amb l'ajuda del Dr. Florencio de la Torre, ets una gran persona i ha estat un plaer treballar al teu costat. També vull donar les gràcies a tots els estudiants de la Universitat de Girona que han format part d'aquest treball, Javi, Bram, Patricia, Ferran i l'Óscar que m'han ajudat al llarg d'aquest temps.

També vull agrair la dedicació de la Dra. Susana Camarero i el seu equip per ajudar-me amb tota la part de biodegradació i fer possible la meva estada a Madrid. Agrair també l'ajuda del Dr. Xavier de las Heras i del Dr. Josep Caixach, el Dr. Carles Planas i el seu equip. A tots ells per guiar-me i ajudar-me amb el complicat món dels microorganismes, la biodegradació i sobretot, la cromatografia. Sempre és un plaer treballar amb els millors.

Tanmateix, aquest treball no hagués estat possible sense el finançament dels projectes CTM 2009-07162 i CTM 2010-15185 pel Ministerio de Ciencia e Innovación.

I com no, agrair a l'Institut Català del Suro i a tots els "corkis" presents i passats. A la Dra. Roser Juanola per motivar-me a començar aquesta aventura (no saps la de cops que he pensat en tu!), a la Marta Ponce per escoltar-me, que és molt!, a l'Ivan Fernández per totes les estones que hem passat junts, mare meva com hem rigut!, a l'Anna Oliveras que m'has acompanyat des de el principi i sense la teva ajuda no sé que hagués passat entre el cromatògraf i jo!, a la Laura Cano perquè sempre has estat al meu costat tant a nivell personal com professional donant-me suport, ets una gran amiga i com ja saps, t'estimem molt!, al Jose Castro perquè què faria jo sense tu? vals un imperi!, i a la Maria Verdum per la teva ajuda que no va ser poca, la columna, recordes?.

Donar la gràcies als meus companys d'Aecork, al Manel Pretel per donar-me l'oportunitat de fer el doctorat, al Sergi Sabrià, al Miquel Mascort perquè no hagués estat el mateix sense el “tinc una caparrassa que no veig tres a cavall d'un burro”, a l'Ariadna Ros per fer-me passar tan bones estones i les que ens queden!! i a l'Albert Hereu per el seu suport en aquest últim tram. Agrair també a les empreses d'Aecork per ajudar-me a endinsar-me en el món del suro i donar-me el seu suport per a la realització d'aquest treball.

A la meva família. Al Juli per aguantar-me i estimar-me al llarg d'aquests anys de treball i més!, i als meus fills, els meus cigronets, l'Alba i lo Miquel que sou la meva força. Tan petits i sempre conscients del temps que necessitava... ara ja sóc tota vostra!. Als meus pares i la meva germana per ajudar-me i donar-me suport al llarg d'aquests anys. En especial a la meva mare, “porque te has ocupado de mi familia como si fuera la tuya, sin tu apoyo y ayuda incondicional no lo habría conseguido, te quiero”. A la Carmen, “por estar siempre a mi lado” i a la Fina per estimar als meus fills. També vull agrair a tots els familiars que m'heu donat suport i us heu preocupat per mi al llarg d'aquesta tasca...i síiii, ja he acabat!

I a tota la gent que d'alguna manera, ha format part d'aquest treball. Moltes gràcies.

Llistat de publicacions derivades de la tesi:

Articles:

Olivella, M.À., Jové, P., Oliveras, A., (2011). The use of cork waste as a biosorbent for persistent organic pollutants—Study of adsorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Environ. Sci. Health A* 46, 824-832.

Jové, P., Olivella, M.À., Cano, L., (2011). Study of the variability in chemical composition of bark layers of *Quercus suber* L. from different production areas. *Bioresources* 6(2), 1806-1815.

Olivella, M.À., Caixach, J., Planas, C., Oliveras, A., Jové, P., (2012). Concentrations of organochlorine pesticides and 2,4,6-trichloroanisole in cork bark. *Chemosphere* 86, 754-758.

Olivella, M.À., Jové, P., Bianchi, A., Bazzicalupi, C., Cano, L., (2013). An integrated approach to understanding the sorption mechanism of phenanthrene by cork. *Chemosphere* 90, 1939-1944.

Olivella, M.À., Fernández, I., Cano, L., Jové, P., Oliveras, A., (2013). Role of chemical components of cork on sorption of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int. J. Environ. Res.*, 7(1), 225-234.

Jové, P., Olivella, M.À., Camarero, S., Caixach, J., Planas, C., Cano, L., de las Heras F.X.C., (2015). Fungal biodegradation of anthracene-polluted cork - A comparative study. Accepted per a publicar a *J. Environ. Sci. Health*
A. DOI 10.1080/10934529.2015.1079114

Model d'utilitat:

Filtro para descontaminación de aguas. Número de publicación: 1 078 645. Número de solicitud: 201330061.

ABREVIATURES:

ACM	Anàlisi multivariant de correspondències múltiples
AECORK	Associació d'Empresaris Surers de Catalunya
C_0	Concentració inicial
C_{des}	Concentració desorbida
C_e	Concentració en l'equilibri
C_f	Concentració final
°C	Graus centígrads
COT	Carboni orgànic total
DQO	Demanda química d'oxígen
FEN	Fenantrè
FTIR	Espectroscopia infraroja amb transformada de Fourier
g	Grams
GC-MS	Cromatografia de gasos amb espectrometria de masses
HAPs	Hidrocarburs aromàtics policíclics
HS	Headspace
IP	Índex de polaritat
K_d	Coefficient de distribució
K_{oc}	Coefficient d'adsorció del carboni normalitzat
L	Litres
MER	Microscopi electrònic de rastreig
mg	Mil·ligrams
μL	Microlitres
mm	Mil·límetres
NaOH	Hidròxid de sodi
pH_{pzc}	Punt de càrrega zero
POA	Processos d'oxidació avançada
q	Capacitat d'adsorció
q_e	Capacitat d'adsorció en l'equilibri
q_{max}	Capacitat d'adsorció màxima
r^2	Coefficient de regressió
RD	Real Decret

rpm	Revolucions per minut
SPME	Microextracció en fase sòlida
SS	Sòlids en suspensió
TCA	2,4,6 -Tricloroanisol
TCP	2,4,6 -Triclorofenol
UNT	Unitats nefelomètriques de terbolesa
UV/VIS	Ultraviolat/visible
V	Volum
V _e	Volum d'efluent
VMA	Valor màxim admissible
V _T	Volum de trencament

ÍNDIX DE FIGURES:

1. INTRODUCCIÓ

Figura 1.1 Distribució geogràfica de les alzines sureres. Font: <http://www.euforgen.org>.

Figura 1.2 L'extracció o pela del suro. Font: Aecork.

Figura 1.3 Esquema del creixement del suro. Font: Museo Virtual del Corcho.

Figura 1.4 Imatges obtingudes per microscòpia electrònica en funció de la secció: A) Axial, B) Radial, C) Tangencial (Lagorce-Tachon *et al.* 2015).

Figura 1.5 Representació de la paret cel·lular del suro (Pereira, 2007).

Figura 1.6 Representació esquemàtica de la composició química del suro i de la fusta (Pereira, 2007).

Figura 1.7 Estructura dels monòmers precursors de la síntesi de la lignina (Pereira, 2007).

Figura 1.8 Estructura química de tres compostos presents en la fracció d'extractius del suro (Pereira, 2007).

Figura 1.9 Fases del procés de fabricació dels taps de suro. Font: Aecork.

Figura 1.10 Esquema dels orígens i formació dels HAPs produïts per piròlisi.

Figura 1.11 Punts de formació d'aigua d'escorrentia (Llopart-Mascaró *et al.* 2010).

Figura 1.12 Exemples de diferents tipus de trampes de deixalles. Font: www.parracity.nsw.gov.au.

Figura 1.13 Exemples de tipus de tractaments secundaris. Fonts: LID Manual for Michigan; www.saviamedioambiente.com; <http://drenajesostenible.com/referencias>; Department of environmental conservation, New York (www.dec.ny.gov).

Figura 1.14. Exemple de dipòsit i estany de retenció, respectivament. Font: <http://drenajesostenible.com/referencias>.

Figura 1.15 Esquema dels diferents processos de preparació dels biosorbents (Vieira i Volesky, 2000).

Figura 1.16 Tècniques utilitzades en l'estudi del procés de biosorció. (Michalak *et al.* 2013).

Figura 1.17 Classificació de Giles de les isoterms d'adsorció en dissolució (Giles *et al.* 1960).

Figura 1.18 Exemple comparatiu de dos biosorbents a partir de les isoterms d'adsorció obtingudes en condicions d'equilibri (Volesky, 2007).

Figura 1.19 Esquema del funcionament d'una columna en llit fix (Vijayaraghavan i Yun, 2008).

Figura 1.20 Principals vies per a la biodegradació aeròbica d'HAPs per bacteris i fongs (Haritash i Kaushik, 2009).

Figura 1.21 Proposta de les vies de degradació de l'antracè descrites tant per fongs ligninolítics com no ligninolítics (Baborová *et al.* 2006; Bezalel *et al.* 1996; Cajthaml *et al.* 2002; Cerniglia 1997; Eibes *et al.* 2006; Ye *et al.* 2011).

3. MATERIAL I MÈTODES

Figura 3.1 Esquema de les línies de treball i tasques realitzades.

Figura 3.2 Esquema de la separació de les parts d'una llesca de suro.

Figura 3.3 Llesques de suro de diferent origen geogràfic utilitzades en aquest estudi.

Figura 3.4 Fraccionament de les llesques de suro en tres parts: ventre, suro i esquena.

Figura 3.5 Trituració i separació de les mostres per granulometria.

Figura 3.6 Esquema de l'anàlisi de la composició química del suro.

Figura 3.7 Muntatge del sistema Soxhlet per a la determinació d'extractius.

Figura 3.8 Etapes de la determinació del contingut de suberina.

Figura 3.9 Etapes de la determinació de polifenols àcids i del contingut de lignina insoluble en àcid.

Figura 3.10 Residu d'holocel·lulosa.

Figura 3.11 Cromatògraf de gasos espectrometria de masses (GC-MS).

Figura 3.12 Esquema de les etapes dels assaigs de sorció en discontinu: preparació de les mostres de sorció i mostreig per al seu posterior anàlisi.

Figura 3.13 Detall de la columna de suro i el sistema de sorció en continu.

Figura 3.14 Detall del muntatge experimental dels assaigs en continu.

Figura 3.15 Esquema de les etapes i els paràmetres analitzats en l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia.

Figura 3.16 Reactor de tanc agitat amb el suro i la solució d'HAPs.

Figura 3.17 Imatge del lloc de recollida de l'aigua d'escorrentia utilitzada en aquest estudi (teulat de l'Institut Català del Suro, Palafrugell).

Figura 3.18 Trituració i homogeneïtzació de l'inòcul i inoculació de les mostres de suro.

Figura 3.19 Filtració de les mostres després dels temps d'operació.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Figura 4.1 Representació de la mitjana del calibre (mm) de les llesques de suro analitzades (n=15).

Figura 4.2 Percentatge del calibre de cada capa vegetal respecte el calibre total de la llesca.

Figura 4.3 Contingut de suberina de les tres capes vegetal: mitjana i desviació estàndard (n=6) de les mostres que corresponen a llesques de suro de diferent origen geogràfic (EXT_4; EXT_6; CMANCH_1; POR_1; TOL_1 i CAT_1).

Figura 4.4 Contingut d'holocel·lulosa de les tres capes vegetal: mitjana i desviació estàndard (n=6) de les mostres que corresponen a llesques de suro de diferent origen geogràfic (EXT_4; EXT_6; CMANCH_1; POR_1; TOL_1 i CAT_1).

Figura 4.5 Espectres FTIR de la capa vegetal "esquena", "suro" i "ventre" de la mostra CAT_1.

Figura 4.6 Espectres FTIR de la mostra de suro sense suberina i una mostra de suro no sotmesa a cap tractament.

Figura 4.7 Grups àcids superficials de les mostres de suro en funció de la capa vegetal. Mitjana de dos rèpliques.

Figura 4.8 Grups àcids superficials de les mostres de suro de diferent origen geogràfic capa vegetal "suro". Mitjana de dos rèpliques.

Figura 4.9 pH_{eq} després de posar en contacte la solució de KNO_3 amb les capes vegetals de la mostra POR_1: "ventre", "suro" i "esquena". Mitjana de dos rèpliques.

Figura 4.10 pH_{eq} després de posar en contacte la solució de KNO_3 amb mostres de diferent origen geogràfic: EXT_6, CMANCH_1 POR_1 i CAT_1 de la capa "suro". Mitjana de dos rèpliques.

Figura 4.11 Distribució dels porus en una mostra de suro.

Figura 4.12 Imatges obtingudes a partir del MER de quatre mostres de suro classificades en funció del nombre de processos d'extracció al que han estat sotmeses: mostra de suro sense tractament (a), mostra de suro lliure extractius (b), desuberinitzada (c) i residu d'holocel·lulosa (d). Les mostres s'han observat a quatre augments: 400, 40, 20 i 4 μm . Espectre EDX corresponent a les ampliacions de la mostra CAT_1 "esquena". Temps acumulació espectres EDX 65 segons (e).

Figura 4.13 Gràfic exemple de les proporcions adsorbent/solució en funció del K_d per a diversos nivells d'adsorció (Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales).

Figura 4.14 Efecte del temps de contacte en l'adsorció d'HAPs de baix pes molecular (A) i d'alt pes molecular (B).

Figura 4.15 Isotermes de sorció dels HAPs de baix pes molecular (A) i d'alt pes molecular (B).

Figura 4.16 Efecte del temps de contacte en la desorció d'HAPs de baix pes molecular (A) i d'alt pes molecular (B).

Figura 4.17 Isotermes de sorció dels HAPs de baix pes molecular en el cas de *Q. cerris*.

Figura 4.18 Corba de trencament obtinguda a una concentració inicial de FEN de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ i un caudal de 9 mL min^{-1} fins a la saturació del suro.

Figura 4.19 Corbes de trencament obtingudes a una concentració inicial de FEN de 5 i $30 \mu\text{g L}^{-1}$ i un caudal de 9 mL min^{-1} fins un valor de C/C_0 de 0.05.

Figura 4.20 Corbes de trencament obtingudes utilitzant suro amb 0.5 mm i 2.8-5.6 mm de diàmetre de partícula, una concentració inicial de FEN de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ i un caudal de 9 mL min^{-1} fins un valor de C/C_0 de 0.05 en el cas de 2.8-5.6 mm i fins a un valor de 1 en el cas de 0.5 mm.

Figura 4.21 Anàlisi multivariant de correspondències múltiples (ACM) per tal de valorar: la relació entre la capacitat d'adsorció del carboni normalitzat (K_{oc}), l'índex de polaritat (polaritat) i els grups àcids superficials (phegroup i strongrup) (A) i la relació entre K_{oc} i els compostos químics del suro com DMC (%extractius en diclorometà), EtOH+H₂O (% extractius en etanol i aigua), SUB (% de suberina), LIG (% de lignina) i HOL (% d'holocel·lulosa) (B).

Figura 4.22 Sector de la lignina seleccionat per a l'aplicació del programa de modelització molecular (Olivella *et al.* 2013).

Figura 4.23 Interacció del fenantrè amb una secció de la lignina tenint en compte la mínima energia de conformació (Olivella *et al.* 2013).

Figura 4.24 Evolució del pH de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per les mostres rentades i sense rentar (n=4).

Figura 4.25 Evolució de la conductivitat ($\mu\text{S cm}^{-1}$) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per les mostres rentades i sense rentar (n=4).

Figura 4.26 Evolució del contingut de polifenols (mg L^{-1}) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro sense rentar durant 7 hores. Mitjana de les dos rèpliques (n=2).

Figura 4.27 Terbolesa (UNT) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro rentades i sense rentar durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques. La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007.

Figura 4.28 Sòlids en suspensió (mg L^{-1}) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques. La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007 i el RD 509/1996.

Figura 4.29 DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques. La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 509/1996.

Figura 4.30 Evolució del pH de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques ($n=3$).

Figura 4.31 Evolució de la conductivitat de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques ($n=3$).

Figura 4.32 Evolució del contingut de polifenols (mg L^{-1}) de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 7 hores. Mitjana dels valors obtinguts per a les tres concentracions ($n=9$).

Figura 4.33 Terbolesa (UNT) de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 6 i 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per les tres concentracions ($n=9$). La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007.

Figura 4.34 Sòlids en suspensió (mg L^{-1}) de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per a les tres concentracions ($n=9$). La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007 i el RD 509/1996.

Figura 4.35 Concentració d'ACE de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial: $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

Figura 4.36 Concentració de FLU de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial: $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

Figura 4.37 Concentració de FEN de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial: $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

Figura 4.38 Concentració d'ANT de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial: $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C). En el gràfic B, la línia marca el valor màxim admissible establert en la Directiva 2013/39/UE ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Figura 4.39 Concentració de FLUO de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial: $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C). En el gràfic C, la línia marca el valor màxim admissible establert en la Directiva 2013/39/UE ($0.12 \mu\text{g L}^{-1}$) i el RD 1138/1990 ($0.2 \mu\text{g L}^{-1}$).

Figura 4.40 Concentració de PIR de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial: $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

Figura 4.41 Concentració de BaA de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial: $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

Figura 4.42 Concentració de CRI de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial: $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

Figura 4.43 Evolució del pH de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) en contacte amb la mostra BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques (n=3).

Figura 4.44 Evolució de la conductivitat de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) en contacte amb la mostra BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques (n=3).

Figura 4.45 Sòlids en suspensió (mg L^{-1}) de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) en contacte amb la mostra BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques (n=3). La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007 i el RD 509/1996.

Figura 4.46 Concentració d'ACE de l'aigua d'escorrentia a dos terboleses inicials (0 i 50 UNT) fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques.

Figura 4.47 Concentració de FEN de l'aigua d'escorrentia a dos terboleses inicials (0 i 50 UNT) fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques.

Figura 4.48 Concentració de PIR de l'aigua d'escorrentia a dos terboleses inicials (0 i 50 UNT) fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques.

Figura 4.49 Concentració de CRI de l'aigua d'escorrentia a dos terboleses inicials (0 i 50 UNT) fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques.

Figura 4.50 Concentració d'ACE de l'aigua d'escorrentia fortificada (després de 0, 24, 29 i 53 hores) amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs, en contacte amb la mostra BROK_1 durant 57 hores. Mitjana de les dos rèpliques. Terbolesa inicial 0 UNT (A) i 0 UNT (B).

Figura 4.51 Concentració de FEN de l'aigua d'escorrentia fortificada (al inici, 24, 29 i 53 hores) amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs, en contacte amb la mostra BROK_1 durant 57 hores. Mitjana de les dos rèpliques. Terbolesa inicial 0 UNT (A) i 0 UNT (B).

Figura 4.52 Concentració de PIR de l'aigua d'escorrentia fortificada (al inici, 24, 29 i 53 hores) amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs, en contacte amb la mostra BROK_1 durant 57 hores. Mitjana de les dos rèpliques. Terbolesa inicial 0 UNT (A) i 0 UNT (B).

Figura 4.53 Concentració de CRI de l'aigua d'escorrentia fortificada (al inici, 24, 29 i 53 hores) amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs, en contacte amb la mostra BROK_1 durant 57 hores. Mitjana de les dos rèpliques. Terbolesa inicial 0 UNT (A) i 0 UNT (B).

Figura 4.54 Etapes del procés de tractament de l'aigua d'escorrentia d'acord amb el disseny proposat.

Figura 4.55 Percentatge d'eliminació d'antracè present en el suro a partir del contacte amb 3 fongs no ligninolítics (Ps: *Penicillium simplicissimum*; An: *Aspergillus niger*; Mr: *Mucor racemosus*) i tres fongs ligninolítics (Il: *Irpex lacteus*; Pc: *Phanerochaete chrysosporium*; Po: *Pleurotus ostreatus*) després de 16, 30 i 61 dies d'incubació. Mitjana de les dos rèpliques.

Figura 4.56 Creixement fúngic en el control (C), suro contaminat amb antracè inoculat amb *P.ostreatus* (Po) i *P.simplicissimum* (Ps) després de 61 dies. Les imatges corresponen a les mostres de suro durant el procés de filtració.

Figura 4.57 Cromatograma dels extractes de *P.simplicissimum* on es mostra el pic d'antracè després de 0 dies (negre), 16 dies (vermell) i 61 dies (verd) d'incubació.

Figura 4.58 Ruta de degradació d'antracè proposada per *P.simplicissimum*.

ÍNDEX DE TAULES:

1. INTRODUCCIÓ

Taula 1.1 Propietats físiques, mecàniques i tèrmiques del suro.

Taula 1.2 Composició química del suro descrita per diferents autors.

Taula 1.3 Propietats físico-químiques dels HAPs (Mackay *et al.* 2004).

Taula 1.4 Límits dels HAPs en aigua establerts per la legislació europea i espanyola.

Taula 1.5 Tipus i origen dels contaminants presents en l'aigua d'escorrentia (CSIRO, 2006; Sansalone i Buchberger, 1997; USEPA, 1993).

Taula 1.6 Paràmetres de qualitat i concentració dels contaminants presents en l'aigua d'escorrentia (Göbel *et al.* 2007).

Taula 1.7 Recull de concentracions d' HAPs detectades en aigua d'escorrentia urbana.

Taula 1.8 Diferents usos de l'aigua regenerada d'acord el RD 1620/2007.

Diferents usos de l'aigua regenerada d'acord el RD 1620/2007, valors màxims admissibles (VMAs) de la terbolesa i els sòlids en suspensió (SS).

Taula 1.9 Paràmetres i valors màxims admissibles per les aigües de bullida de les planxes de suro establerts per Systecode.

Taula 1.10 Pesticides a controlar en l'aigua de bullida segons Systecode.

Taula 1.11 Classificació dels processos fotoquímics i no fotoquímics.

Taula 1.12 Aspectes a considerar alhora de plantejar l'aplicació d'un procés de biosorció a gran escala (Park *et al.* 2010).

Taula 1.13 Alguns exemples de biosorbents d'HAPs i el coeficient de distribució obtingut per cada HAP avaluat.

Taula 1.14 Capacitats d'adsorció màximes del suro com a biosorbent de diferents tipus de contaminants obtingudes a partir de l'ajustament del model de Langmuir.

Taula 1.15 Fongs amb capacitat de degradació d'HAPs (Cerniglia, 1997; Juhasz i Naidu, 2000; Loick *et al.* 2009; Müncnerovà i Augustin, 1994).

Taula 1.16 Microorganismes aïllats de mostres de suro (Centeno, 2001; Prat, 2006).

3. MATERIAL I MÈTODES

Taula 3.1 Origen geogràfic i codi de les mostres utilitzades en la caracterització del suro.

Taula 3.2 Mostres utilitzades en l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs.

Taula 3.3 Assaigs en discontinu: quantitat de suro, tipus d'HAPs i concentració inicial i temps d'agitació.

Taula 3.4 Paràmetres cromatogràfics dels HAPs analitzats.

Taula 3.5 Assaigs en discontinu: quantitat de suro, tipus d'HAPs i concentració inicial i temps d'agitació per *Q. cerris*.

Taula 3.6 Condicions experimentals per a l'obtenció de les corbes de trencament.

Taula 3.7 Característiques de les mostres de suro utilitzades en l'aplicació pràctica del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia.

Taula 3.8 Esquema de les condicions de l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs en aigua d'escorrentia.

Taula 3.9 Valors màxims admissibles dels paràmetres avaluats d'acord amb la legislació vigent.

Taula 3.10 Esquema de mostreig dels assaigs 1 fins a 19.

Taula 3.11 Esquema de mostreig dels assaigs 20 fins a 23.

Taula 3.12 Mostres utilitzades en l'estudi de biodegradació.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Taula 4.1 Composició química de les mostres de suro: percentatge de cadascun dels compostos i desviació estàndard en parèntesi (n=2).

Taula 4.2 Composició química i humitat de les mostres de suro: percentatge de la mitjana de les capes vegetals (en el cas de les llesques de suro) i desviació estàndard en parèntesi (n=3).

Taula 4.3 Mitjana, valors màxims i mínims i coeficient de variació dels valors obtinguts per la composició química de les llesques de suro de diferent origen geogràfic en percentatge (n=6) i els mateixos paràmetres descrits en altres referències.

Taula 4.4 Mitjana dels valors obtinguts per la composició química de les llesques de suro pelegrí (BROK_1) en percentatge (n=2) i els mateixos paràmetres descrits en altres referències.

Taula 4.5 Percentatges de suberina en espècies vegetals i materials biosorbents.

Taula 4.6 Percentatges de lignina en espècies vegetals i materials biosorbents.

Taula 4.7 Percentatges d'holocel·lulosa en espècies vegetals i materials biosorbents.

Taula 4.8 Resultats del test de Kruskal-Wallis obtinguts.

Taula 4.9 Anàlisi elemental de les mostres de suro. Mitjana de les dos rèpliques (n=2). E: "esquena"; S: "suro".

Taula 4.10 Espectres FTIR característics en el suro (Pintor *et al.* 2012).

Taula 4.11 Propietats físiques del suro. Mitjana de les dos rèpliques (n=2).

Taula 4.12 Concentracions dels pesticides organoclorats (ng g^{-1}), TCA (ng g^{-1}) i TCP (ng g^{-1}) de les mostres de suro de la capa vegetal "suro". Mitjana de dos rèpliques.

Taula 4.13 Concentracions de pesticides organoclorats (ng g^{-1}) descrits en mostres vegetals.

Taula 4.14 HAPs i abreviatures utilitzades en aquest estudi.

Taula 4.15 Càlculs estimatius de la proporció òptima suro/solució.

Taula 4.16 Mitjana dels percentatges d'eliminació de FEN i desviació estàndard (desv.est) de les mostres de diferent capa vegetal ($n=3$).

Taula 4.17 Mitjana dels percentatges d'eliminació de FEN i desviació estàndard (desv.est) de les mostres de diferent origen geogràfic ($n=3$).

Taula 4.18 Paràmetres de sorció de Freundlich i coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms d'adsorció experimentals ($n=3$).

Taula 4.19 Paràmetres de sorció de Langmuir i coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms d'adsorció experimentals ($n=3$).

Taula 4.20 Quantitat de suro estimada per a la disminució de la concentració d'HAPs en un litre d'aigua (de 50 a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Taula 4.21 Coeficients de distribució (K_d) de cadascun dels HAPs aplicant suro com a biosorbent.

Taula 4.22 Comparació dels coeficients de distribució (K_d) del PIR i FEN (L g^{-1}) descrits en altres estudis, respecte als obtinguts en aquest estudi.

Taula 4.23 Paràmetres de sorció de Freundlich, coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms de desorció experimentals i coeficient d'histèresi ($n=3$).

Taula 4.24 Anàlisi elemental de les mostres de *Q. suber* (presentats anteriorment) i *Q. cerris*. Mitjana de les dos rèpliques.

Taula 4.25 Grups àcids superficials (mmol g^{-1}) de les mostres de *Q. suber* (presentats anteriorment) i *Q. cerris*. Mitjana de les dos rèpliques.

Taula 4.26 Paràmetres de sorció de Freundlich i coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms d'adsorció experimentals ($n=3$).

Taula 4.27 Quantitat de *Q. cerris* (g L^{-1}) estimada per a la disminució de la concentració d'HAPs en un litre d'aigua (de 50 a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) i comparació amb altres adsorbents (g L^{-1}).

Taula 4.28 Paràmetres de sorció de Freundlich i coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms de desorció experimentals ($n=3$).

Taula 4.29 Paràmetres obtinguts a partir de la corba de trencament ($C_0 = 30 \mu\text{g L}^{-1}$ i $Q = 9 \text{ mL min}^{-1}$).

Taula 4.30 Paràmetres de sorció: coeficients de sorció (K_d i K_{oc}), anàlisi elemental, composició química i grups àcids superficials de les mostres de suro de diferent origen geogràfic i capa vegetal.

Taula 4.31 Objectius i condicions d'assaig de l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia.

Taula 4.32 Contingut de polifenols (mg L^{-1}) de la solució aquosa després d'1 minut i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra, rentades i sense rentar. Mitjana de les dos rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

Taula 4.33 Terbolesa (UNT) de la solució aquosa després de 6 i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra. Mitjana de les dos rèpliques i desviació estàndard entre parèntesis.

Taula 4.34 Valors màxims admissibles establerts en el Real Decret 1620/2007 i el Real Decret 509/1996.

Taula 4.35 Resultats dels assaigs: aigua Milli-Q + suro a les 24 hores d'agitació (R: rentada; S: sense rentar).

Taula 4.36 Contingut de polifenols (mg L^{-1}) de la solució aquosa fortificada amb les tres concentracions, després d'1 minut i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra. Mitjana de les tres rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

Taula 4.37 Terbolesa (UNT) de solució aquosa fortificada amb les tres concentracions, després de 6 i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra. Mitjana de les tres rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

Taula 4.38 DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per a les tres concentracions.

Taula 4.39 Coeficient octanol-aigua ($\log K_{ow}$) i mitjana del percentatge d'eliminació dels HAPs de la solució aquosa fortificada, a unes concentracions inicials de 0.02, 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (sense suro) ($n=3$).

Taula 4.40 Percentatges d'eliminació dels HAPs de la solució aquosa fortificada a les concentracions inicials: 0.02, 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, després de 7 i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra.

Taula 4.41 Resultats dels assaigs: aigua Milli-Q + HAPs + suro a les 24 hores d'agitació.

Taula 4.42 Valors de SS, DQO, terbolesa i HAPs descrits per Llopart-Mascarò *et al.* (2010) i Göbel *et al.* (2007) i utilitzats en aquest estudi.

Taula 4.43 Paràmetres i valors màxims admissibles de les aigües de bullida de les planxes de suro establerts per Systecode i resultats de la mostra BROK_1. Mitjana de les dos rèpliques.

Taula 4.44 Concentració de pesticides ($\mu\text{g L}^{-1}$) a controlar en l'aigua de bullida segons Systecode i resultats de la mostra BROK_1. Mitjana de les dos rèpliques.

Taula 4.45 Contingut de polifenols (mg L^{-1}) de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) després d'1 minut i 24 hores de contacte amb BROK_1. Control, mitjana de les tres rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

Taula 4.46 Terbolesa (UNT) de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) després d'1, 15 minuts i 24 hores de contacte amb BROK_1. Control, mitjana de les tres rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

Taula 4.47 DQO ($\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) després de 24 hores de contacte amb BROK_1.

Taula 4.48 Coeficient octanol-aigua ($\log K_{ow}$) i mitjana del percentatge d'eliminació dels HAPs de l'aigua d'escorrentia (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) fortificada a una concentració inicial de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ i sense mostra de suro.

Taula 4.49 Percentatges d'eliminació dels HAPs de l'aigua d'escorrentia fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs i els dos valors de terbolesa inicial després de 24 hores de contacte amb BROK_1.

Taula 4.50 Resultats dels assaigs: aigua escorrentia + HAPs + suro a les 24 hores d'agitació.

Taula 4.51 Percentatges d'eliminació de BROK_1 durant els diferents temps d'agitació, concentracions i terboleses.

Taula 4.52 Resultats de l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia.

Taula 4.53 Pressupost del disseny proposat.

Taula 4.54 Fongs ligninolítics i no ligninolítics seleccionats per aquest estudi.

Taula 4.55 Percentatges de degradació d'antracè pels fongs ligninolítics i no ligninolítics seleccionats i condicions dels assaigs, descrits en altres estudis.

Taula 4.56 Percentatge dels metabòlits generats per *I.lacteus* i *P.simplicissimum* als 0, 16, 30 i 61 dies d'incubació.

ÍNDEX GENERAL:

Agraïments	X
Llistat de publicacions derivades de la tesi	XII
Abreviatures	XIII
Índex de figures	XV
Índex de taules	XXII
Resum	1
Resumen	3
Summary	6
1. Introducció.....	9
1.1 El suro: les seves propietats i aplicacions.....	10
1.1.1 L'alzina surera.....	10
1.1.2 Característiques i propietats del suro	11
1.1.2.1 Morfologia macroscòpica	12
1.1.2.2 Morfologia microscòpica	14
1.1.2.3 Propietats físiques, mecàniques i tèrmiques del suro	17
1.1.3 Composició química del suro	18
1.1.3.1 Suberina	19
1.1.3.2 Lignina.....	20
1.1.3.3 Polisacàrids	21
1.1.3.4 Extractius	21
1.1.3.5 Cendres	22
1.1.4 La indústria surera	22
1.1.4.1 Gestió forestal de les suredes.....	23
1.1.4.2 Fabricació dels taps de suro	24
1.1.4.3 Altres aplicacions	26
1.2 Els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs).....	29
1.2.1 Origen dels HAPs.....	29
1.2.2 Estructura i comportament dels HAPs	31
1.2.3 Normativa relativa als HAPs presents en l'aigua	33
1.3 HAPs en medis aquosos	36
1.3.1 L'aigua d'escorrentia	36

1.3.2	Composició i origen dels contaminants presents a l'aigua d'escorrentia....	38
1.3.3	Tractament de l'aigua d'escorrentia.....	41
1.3.4	Normativa relativa a la qualitat de l'aigua d'escorrentia	46
1.3.5	Processos d'eliminació d'HAPs	50
1.4	Biosorció	55
1.4.1	Característiques del procés de biosorció.....	55
1.4.2	Biosorbents: tipus i processos de preparació	58
1.4.3	El suro com a biosorbent d'HAPs.....	64
1.4.4	Mecanismes de biosorció.....	67
1.4.5	Característiques de l'efluent i paràmetres fisicoquímics del procés de biosorció.....	69
1.4.6	Avaluació del suro com a biosorbent d'HAPs	71
1.5	Biodegradació	79
1.5.1	Microorganismes implicats en la biodegradació: aplicació dels fongs en la biodegradació d'HAPs	80
1.5.2	Processos metabòlics implicats en la degradació aeròbica d'HAPs	84
1.5.3	Avantatges de la utilització de fongs en el tractament de substrats contaminats	89
2.	Objectius generals.....	91
3.	Material i mètodes	93
3.1	Caracterització del suro.....	97
3.1.1	Material i reactius.....	97
3.1.2	Metodologia	98
3.1.2.1	Preparació de les mostres de suro	99
3.1.2.2	Caracterització química de les mostres	101
1)	Composició química del suro	101
2)	Anàlisi elemental.....	108
3)	Espectroscopia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR).....	109
4)	Determinació dels grups àcids superficials.....	109
5)	Determinació del punt de càrrega zero	110
3.1.2.3	Caracterització física de les mostres	111
3.1.2.4	Caracterització microscòpica de les mostres (MER)	111
3.1.2.5	Concentració de pesticides organoclorats, TCA i TCP.....	111
3.2	Estudi del suro com a biosorbent d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs).....	114

3.2.1	Material i reactius	114
3.2.2	Metodologia	115
3.2.2.1	Determinació de la proporció suro/solució	115
3.2.2.2	Assaigs preliminars en discontinu o estudi de l'afinitat del suro per adsorbir HAPs	116
	1) Preparació de les mostres dels assaigs en discontinu	117
	2) Càlcul del coeficient de distribució i el percentatge d'eliminació d'HAPs	117
	3) Isotermes d'adsorció	118
	4) Temps d'equilibri de desorció i isotermes de desorció	120
	5) Anàlisi d'HAPs	121
3.2.2.3	Comparació de la capacitat de sorció d'HAPs de mostres de suro (<i>Quercus suber</i>) i un altre tipus d'escorça externa (<i>Quercus cerris</i>)	123
	1) Bioassaigs de toxicitat: Microtox®.....	123
3.2.2.4	Assaigs en continu o estudi preliminar de la capacitat de sorció del suro	124
	1) Condicionament de la columna de suro	125
	2) Carboni orgànic total (COT)	126
	3) Obtenció de les corbes de trencament.....	126
3.2.2.5	Avaluació del paper dels diferents biopolímers del suro en la sorció de fenantrè	128
	1) Càlcul del coeficient d'adsorció del carboni normalitzat.....	128
	2) Anàlisi estadística multivariant	129
	3) Modelització molecular (AMBER3) simulant una contaminació aquosa de fenantrè.....	129
3.3	Estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia amb un reactor en agitació continua	130
3.3.1	Material i reactius	130
3.3.2	Metodologia	131
3.3.2.1	Preparació del reactor de tanc agitat amb la mostra de suro i la solució d'HAPs	134
	1) Preparació de les mostres	134
	2) Preparació del reactor.....	134
	3) Determinació dels paràmetres per a l'avaluació de la qualitat de la solució aquosa	135

3.3.2.2	Determinació del pH	136
3.3.2.3	Conductivitat.....	136
3.3.2.4	Determinació del contingut de polifenols.....	136
3.3.2.5	Terbolesa	137
3.3.2.6	Sòlids en suspensió.....	137
3.3.2.7	Demanda química d'oxigen (DQO).....	137
3.3.2.8	Anàlisi d'HAPs	138
3.3.2.9	Preparació de l'aigua d'escorrentia.....	142
3.3.2.10	Oxidabilitat.....	143
3.3.2.11	Clor residual lliure	143
3.3.2.12	Ferro.....	143
3.3.2.13	Manganès.....	143
3.3.2.14	Concentració de TCA, TCP, TeCP i PCP.....	144
3.4	Determinació de la capacitat de biodegradació	146
3.4.1	Material i reactius	146
3.4.2	Metodologia	147
3.4.2.1	Contaminació de les mostres de suro	147
3.4.2.2	Inoculació de les mostres de suro amb els fongs.....	147
3.4.2.3	Extracció i quantificació d'antracè en mostres de suro	149
3.4.2.4	Identificació dels metabòlits generats de la degradació de l'antracè	150
4.	Resultats i discussió Introducció.....	151
4.1	Caracterització del suro.....	152
4.1.1	Fraccionament i trituració de les mostres de suro	152
4.1.2	Caracterització química	153
4.1.2.1	Composició química del suro	153
4.1.2.2	Anàlisi elemental	166
4.1.2.3	Espectroscopia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR).....	168
4.1.2.4	Grups àcids superficials.....	171
4.1.2.5	Punt de càrrega zero	172
4.1.3	Caracterització física de les mostres.....	174
4.1.4	Caracterització microscòpia de les mostres	176
4.1.5	Concentració de pesticides organoclorats, TCA i TCP	179
4.2	Estudi preliminar del suro com a biosorbent d'HAPs	183
4.2.1	Proporció suro/solució	183

4.2.2 Assaig en discontinu: Estudi de l'afinitat del suro per adsorbir HAPs	185
4.2.3 Comparació de l'afinitat per la sorció d'HAPs de <i>Quercus suber</i> i <i>Quercus cerris</i>	201
4.2.3.1 Anàlisi elemental i determinació dels grups àcids superficials	201
4.2.3.2 Assaigs en discontinu: Isotermes d'adsorció i desorció dels HAPs per <i>Q.cerris</i>	203
4.2.3.3 Bioassaig de toxicitat	206
4.2.4 Assaigs en continu.....	207
4.2.5 Paper dels diferents biopolímers del suro en la sorció de fenantrè	212
4.3 Estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia amb un reactor en agitació contínua	219
4.3.1 Control de qualitat d'una solució aquosa en contacte amb el suro (aigua sense HAPs)	221
4.3.2 Estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb una solució aquosa: aigua Milli-Q fortificada amb una mescla d'HAPs	229
4.3.3 Estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb una solució aquosa: aigua d'escorrentia fortificada amb una mescla d'HAPs	253
4.3.3.1 Avaluació de la qualitat de l'aigua d'escorrentia en contacte amb la mostra de suro en relació amb la seva reutilització en la bullida de les planxes	254
4.3.3.2 Capacitat de depuració del suro en contacte continu amb l'aigua d'escorrentia i avaluació de l'efecte de la terbolesa	257
4.3.3.3 Avaluació de l'efecte de la concentració d'HAPs	267
4.3.4 Avaluació de la reutilització de les aigües d'escorrentia per a la bullida de les planxes de suro. Estudi econòmic del procés	277
4.4 Capacitat de biodegradació d'antracè en suro.....	281
4.4.1 Capacitat de biodegradació d'antracè.....	281
4.4.2 Identificació dels metabòlits generats de la biodegradació d'antracè per <i>Penicillium simplicissimum</i> i <i>Irpex lacteus</i>	286
5. Conclusions.....	290
6. Bibliografia	294
7. Annexes	323

RESUM

El suro és un material natural, renovable i biodegradable amb una combinació de propietats que el fan únic i versàtil.

La producció de suro i la seva transformació han estat activitats tradicionals i artesanals. Actualment, a Espanya el sector surer es centra principalment en la indústria tapera donat que la producció de taps de suro representa aproximadament el 70% del mercat surer. No tot el suro que s'extreu és apte per a la fabricació de taps de manera que, aquesta activitat genera subproductes o suro no "taponable" com seria el cas del suro pelegrí (o de primera pela) o suro amb defectes físics i/o sensorials.

La disponibilitat de subproducte i el fet que en els darrers anys s'ha intensificat la promoció i divulgació de les propietats del suro, han propiciat el desenvolupament de noves aplicacions del material, entre les que cal destacar les destinades a solucionar problemes ambientals. Aquest seria el cas de l'aplicació del suro com a biosorbent de contaminants orgànics com els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs), o compostos molt resistents a la degradació que es troben a l'aire, el sòl i als ambients aquàtics. Si bé fins ara s'ha investigat l'estructura i les propietats del suro, poc s'ha descrit sobre la relació entre aquestes i la capacitat adsorbent d'aquest material, raó per la qual aquesta relació també ha estat motiu d'investigació en el present treball.

Per altra banda, aspectes com l'escassetat d'aigua, l'augment de la consciència ambiental o la redacció de reglaments més estrictes sobre la qualitat de l'aigua, estan potenciant l'ús de recursos hídrics alternatius com l'aigua de pluja i l'aigua d'escorrentia. En aquest context, la gestió sostenible d'aquests recursos ha de tenir en compte tant la prevenció de desbordaments d'aigües pluvials com la recuperació i reutilització de part d'aquesta aigua. El tractament i reutilització de l'aigua d'escorrentia implicaria la disminució del seu volum i la reducció de la demanda d'aigua per a altres usos, donat que l'aigua d'escorrentia tractada és una font alternativa d'aigua amb un gran potencial.

Per aquests motius, l'**objectiu general** d'aquesta tesi ha estat caracteritzar i avaluar la capacitat del suro i subproductes (en conjunt anomenats mostres de suro) de la indústria surera com a biosorbents d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) presents en l'aigua d'escorrentia. Per tal d'assolir aquest objectiu s'han dut a terme una sèrie d'estudis que es detallen a continuació.

En primer lloc, s'ha realitzat una completa caracterització química, física i microscòpica de mostres de suro de diferents orígens geogràfics (Catalunya, Castilla la Manxa,

Extremadura, Toledo i Portugal) i de les tres capes vegetals del suro (ventre, suro i esquena). Tanmateix, s'ha determinat si hi ha una variació significativa del percentatge dels compostos químics presents en aquestes mostres de suro (extractius, suberina, lignina, holocel·lulosa) respecte l'origen geogràfic i la capa vegetal.

Seguidament, les mostres caracteritzades s'han utilitzat per a la realització d'un estudi de sorció en discontinu (també anomenat en "batch") per tal de comprovar la seva afinitat per eliminar HAPs presents en una solució aquosa. A més a més, s'ha realitzat un estudi estadístic per tal d'investigar el paper de cadascun dels compostos químics identificats en les mostres de suro en el procés de sorció i, s'han estudiat les interaccions involucrades (o mecanisme de sorció). Posteriorment, s'ha dut a terme un estudi de sorció en continu o en columna, per tal d'obtenir les dades necessàries per elaborar un model d'utilitat i protegir "el filtre de suro" com a biosorbent d'HAPs.

Com a aplicació pràctica i per tal de valorar la possibilitat de reutilitzar aigua d'escorrentia contaminada amb HAPs, i posteriorment tractada amb suro, s'ha completat l'estudi de sorció utilitzant un reactor de tanc agitat, on s'han simulat diferents condicions (concentració d'HAPs, diàmetre de partícula de la mostra...), i s'ha investigat la capacitat de descontaminació de les mostres de suro en aquestes circumstàncies. Per a l'avaluació de la qualitat de l'aigua tractada, s'han tingut en compte els valors màxims admissibles definits en la legislació vigent per alguns paràmetres.

Un dels usos que s'ha contemplat per a la reutilització de l'aigua d'escorrentia tractada és la seva aplicació en la bullida de les planxes de suro donat que això, no només implicaria millores en la gestió dels recursos hídrics, sinó que també donaria valor afegit a un subproducte del sector surer aplicant-lo en el propi sector. En aquest sentit, s'ha realitzat un estudi econòmic. Finalment, s'han proposat altres possibles usos tenint en compte els paràmetres establerts en el Real Decret 1620/2007.

En última instància, s'ha avaluat la possibilitat de regenerar el biosorbent contaminat eliminant els HAPs que ha adsorbit anteriorment, a partir de la biodegradació. En aquest cas, el suro contaminat amb antracè o HAP escollit com a compost representatiu, s'ha inoculat amb tres fongs ligninolítics (amb activitat degradadora contrastada) i tres fongs no ligninolítics característics del suro. Després, s'han identificat els productes intermedis generats durant la descontaminació, i s'ha proposat el mecanisme de degradació de l'antracè pel fong que ha presentat major capacitat de degradació. Aquesta darrera etapa és molt important ja que tanca el cicle de l'ús del suro com a biosorbent d'HAPs.

RESUMEN

El corcho es un material natural, renovable y biodegradable con una combinación de propiedades que lo hacen único y versátil.

La producción de corcho y su transformación han sido actividades tradicionales y artesanales. Actualmente, en España el sector del corcho se centra principalmente en la industria taponera ya que la producción de tapones de corcho representa aproximadamente, el 70% del mercado corchero. No todo el corcho que se extrae es apto para la fabricación de tapones, de modo que esta actividad genera subproductos o corcho no "taponable" como sería el caso del corcho bornizo (o de primera extracción) o corcho con defectos físicos y/o sensoriales.

La disponibilidad de subproducto y el hecho que en los últimos años se haya intensificado la promoción y divulgación de las propiedades del corcho, han intensificado el desarrollo de nuevas aplicaciones del material, entre las que cabe destacar las destinadas a solucionar problemas ambientales. Éste sería el caso de la aplicación del corcho como biosorbente de contaminantes orgánicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), o compuestos muy resistentes a la degradación que se encuentran en el aire, el suelo y los ambientes acuáticos. Si bien hasta ahora se ha investigado la estructura y las propiedades del corcho, se sabe poco sobre la relación entre éstas y la capacidad adsorbente de este material, razón por la que esta relación también ha sido motivo de investigación en este trabajo.

Por otro lado, aspectos como la escasez de agua, el aumento de la conciencia ambiental o la redacción de reglamentos más estrictos sobre la calidad del agua, están potenciando el uso de recursos hídricos alternativos como el agua de lluvia y el agua de escorrentía. En este contexto, la gestión sostenible de estos recursos debe tener en cuenta tanto la disminución de los desbordamientos de las aguas pluviales como la recuperación i reutilización de parte de esta agua. El tratamiento y reutilización del agua de escorrentía implicaría la disminución de su volumen y la reducción de la demanda de agua para otras aplicaciones, porque el agua de escorrentía tratada es una fuente alternativa de agua con un elevado potencial.

Por estos motivos, el **objetivo general** de esta tesis ha sido caracterizar y evaluar la capacidad del corcho y subproductos (en conjunto llamados muestras de corcho) de la industria corchera como biosorbentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

presentes en el agua de escorrentía. Con el fin de cumplir este objetivo se han realizado una serie de estudios que se detallan a continuación:

En primer lugar, se ha realizado una completa caracterización química, física y microscópica de las muestras de corcho de diferentes orígenes geográficos (Cataluña, Castilla la Mancha, Extremadura, Toledo y Portugal) y de las tres capas vegetales del corcho (vientre, corcho y espalda). Asimismo, se ha comprobado si existe una variación significativa entre el porcentaje de los compuestos químicos presentes en estas muestras de corcho (extractivos, suberina, lignina y holocelulosa) y el origen geográfico y la capa vegetal.

A continuación, las muestras caracterizadas se han utilizado para la ejecución de un estudio de sorción en discontinuo (también llamado "batch") con el fin de comprobar su afinidad para la eliminación de HAPs presentes en una solución acuosa. Además, se ha realizado un estudio estadístico para investigar el papel de cada uno de los compuestos químicos identificados en las muestras de corcho en el proceso de sorción, y se han estudiado las interacciones involucradas (o mecanismo de sorción). Posteriormente, se ha efectuado un estudio de sorción en continuo o en columna, para obtener los datos necesarios para la elaboración de un modelo de utilidad y proteger "el filtro de corcho" como biosorbente de HAPs.

En el caso de la aplicación práctica y con el fin de valorar la posibilidad de reutilizar agua de escorrentía contaminada con HAPs i posteriormente tratada con corcho, se ha completado el estudio de sorción utilizando un reactor de tanque agitado, donde se han simulado diferentes condiciones (concentración de HAPs, diámetro de partícula de la muestra...), y se ha investigado la capacidad de descontaminación de las muestras de corcho en dichas circunstancias. Para la evaluación de la calidad del agua tratada, se han considerado los valores máximos admisibles definidos en la legislación vigente para algunos parámetros.

Uno de los usos que se ha contemplado para la reutilización del agua de escorrentía tratada es su aplicación en el hervido de las planchas de corcho porque, no sólo implicaría mejoras en la gestión de los recursos hídricos sino que también incrementaría el valor añadido de un subproducto del sector corchero aplicándolo en el propio sector. En este sentido, se ha realizado un estudio económico. Finalmente, se han propuesto otros posibles usos teniendo en cuenta los parámetros establecidos en el Real Decreto 1620/2007.

En última instancia, se ha evaluado la posibilidad de regenerar el biosorbente contaminado eliminando los HAPs que ha adsorbido anteriormente mediante la biodegradación. En este caso, el corcho contaminado por antraceno o HAP seleccionado como compuesto representativo, se ha inoculado con tres hongos ligninolíticos (con actividad degradadora contrastada) y tres hongos no ligninolíticos característicos del corcho. Posteriormente, se han identificado los compuestos intermediarios generados durante la descontaminación, y se ha propuesto el mecanismo de degradación del antraceno para el hongo que ha presentado mayor capacidad de eliminación. Esta etapa final es muy importante porque cierra el ciclo del uso de corcho como biosorbente de HAPs.

SUMMARY

Cork is natural, renewable and biodegradable raw material. It has a combination of properties that make it unique and versatile.

Cork extraction (or stripped) and its transformation have been traditional and artisanal activities. Currently in Spain, cork sector is focused on cork stopper production and represents approximately 70% of the cork market. As not all extracted cork is used for the production of cork stoppers, this activity produces by-products or “not suitable cork” as in the case of the first stripped barks (pelegrí) or cork with off flavours and physical defects.

The generation of by-products and the fact that the last years have increase the promotion and dissemination of cork properties have contributed to the development of new cork applications, some of which include to those aimed at solving environmental problems. This is the case of the use of cork as biosorbent of organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), or compounds that are recalcitrant to degradation and are found in air, soil and aquatic environments have been taken into account. While the structure and cork properties are well-known, little is known about the relation of cork properties with the adsorption capacity. This is why this issue has also been investigated in this study.

On the other hand, the problem of water scarcity together with increasing environmental awareness and the development of more stringent regulations on water quality are promoting the use of alternative water resources such rainwater and runoff water. In this context, sustainable management of these resources must take into consideration both the prevention of stormwater overflows and the recovery of part of this to reuse part of runoff water generated. The treatment and reuse of runoff water would also reduce water demand for other applications, given that runoff water is treated as an alternative water source with a potential use.

For these reasons, the **main objective** of this thesis is to characterize and evaluate the capacity of cork and by-products of the cork industry (collectively called as cork samples) as biosorbents of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In order to achieve this goal, the following studies were performed.

First of all, chemical, physical and microscopic characterizations were performed in samples of different geographical origin (Catalunya, Castilla la Mancha, Extremadura, Toledo and Portugal) and of three bark layers (belly, cork and bark). In addition, it was evaluated if there is significant variation between the percentages calculated for cork

chemical components (i.e. extractives, suberin, lignin and holocellulose) and geographical origin and bark layers.

The next step was to perform batch sorption experiments to assess the affinity of cork samples mentioned above to reduce the PAH concentrations in aqueous solutions. Also, one statistical analysis was performed to investigate the role of cork chemical components on the sorption process and the interactions involved (or sorption mechanism) were also elucidated. Later, continuous sorption studies on cork columns were used to obtain data to draw up an utility model to protect “the cork filter” as biosorbent of PAHs.

At the most practical level, in order to evaluate the possibility to reuse PAHs contaminated runoff water, a stirred tank reactor containing granulated cork were employed for the rest of experiments. These include the simulation of different conditions (such as PAH initial concentration, sample size...), and the study of the effect of these parameters in the PAHs removal by cork samples was also evaluated. Maximum admissible values set up in current standards have been taken into account to assess the quality of treated water.

One of the considered applications for the reuse of treated water is for boiled cork planks given that, this not only would improve the water resources management but also would increase the added value of the by-products from the cork industry using it in the sector itself. According to this, an economical study of the process was performed. Other uses were also proposed taken into account admissible values of some water quality parameters set up in Real Decret 1620/2007.

Finally, the possibility of regenerating the contaminated biosorbent using biodegradation to remove previously PAH adsorbed, was evaluated. In this case, three ligninolytic fungi (with degradation capacity previously reported) and three non-ligninolytic fungi characteristic of cork itself was used to inoculate polluted cork with anthracene (chosen as a representative PAH). The identification of anthracene degradation products generated and the elucidation of degradation pathway in the fungus showing the highest anthracene removal were performed. This last step of the thesis is very important as it closes the cork cycle as biosorbent of PAHs.

1. INTRODUCCIÓ

1.1 EL SURO: LES SEVES PROPIETATS I APLICACIONS

1.1.1 L'ALZINA SURERA

El suro és un teixit que forma part de l'escorça de l'arbre *Quercus suber* L., una espècie arbòria autòctona i exclusiva del bosc Mediterrani.

Les alzines sureres presenten un dels majors índexs de biodiversitat vegetal del món i a més, representen uns espais vitals per algunes espècies animals amenaçades com el linx ibèric, l'àguila imperial ibèrica i el cérvol de Barbaria. Així mateix, aquesta espècie està relacionada amb importants funcions ecològiques com la conservació de sòls i la retenció del carboni (les suredes sense escorça absorbeixen entre 3 i 5 vegades més de CO₂ que les suredes amb escorça). Per aquest motiu, els hàbitats amb alzines suredes figuren entre els més valuosos d'Europa i entren dins l'àmbit d'aplicació de la Directiva d'Hàbitats de la UE (WWF, 2006).

A part del valor ambiental, la sureda representa un valor econòmic molt alt perquè és un tipus d'explotació agroforestal molt sostenible ja que permet extreure un material d'alt valor comercial sense crear una pertorbació important a les comunitats biològiques existents. La capa de suro s'extreu de l'arbre sense afectar la seva viabilitat i es regenera després d'uns anys permetent així successives extraccions al llarg de la seva vida. La vida del *Q. suber* és molt llarga i pot produir suro des de els 30 anys fins als 150, inclús arribar als 200 anys (Ribolet i Alegoet, 1986).

Les alzines sureres requereixen una gran quantitat de llum solar i una combinació inusual d'escassetat de precipitacions combinat amb una humitat alta. Per aquest motiu, aquesta espècie únicament creix en determinades regions del Mediterrani: Portugal, Espanya, el sud de França, part de Itàlia (Sicília i Sardenya) Argèlia, el Marroc i Tunísia. Aquestes zones compleixen les condicions climàtiques necessàries per al seu creixement: estius secs i hiverns amb temperatures suaus. A la figura 1.1 es representa un mapa amb les zones productores de suro marcades.

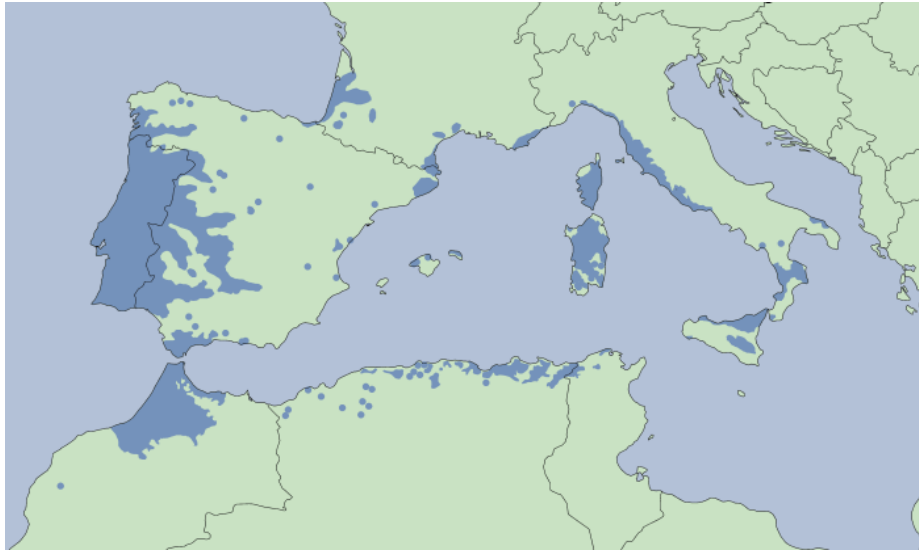


Figura 1.1 Distribució geogràfica de les alzines sureres. Font: <http://www.euforgen.org>.

A Europa, s'hi troba el 60% de la superfície d'alzines sureres i es produeix al voltant del 80% del suro mundial (Barberis *et al.* 2003). La majoria de les suredes en explotació es troben a Portugal i Espanya, on es realitza un aprofitament a tres bandes: forestal, agrícola i ramader, aportant un interès socioeconòmic important a aquestes regions.

Portugal és el productor principal tant de matèria primera com de productes manufacturats, i la seva producció de suro es situa al voltant de les 185.000 tones anuals, que representa el 54% mundial. Pel que fa a Espanya, Andalusia és la comunitat més productora amb 36.000 tones anuals, la seva indústria està especialitzada en les primeres fases de la cadena, la preparació del suro. Extremadura i Catalunya produeixen 25.000 i 7.500 tones anuals, respectivament. Extremadura, igual que Andalusia, es dedica principalment a l'extracció i la preparació del suro mentre que a Catalunya es troben la majoria de les activitats de la cadena de valor (Megia i Martín, 2009).

1.1.2 CARACTERÍSTIQUES I PROPIETATS DEL SURO

El suro és un dels materials més versàtils que es coneixen degut a que reuneix un conjunt de propietats poc freqüents en altres materials. La capacitat de regeneració del suro en l'alzina surera es degut a la seva morfologia macroscòpica mentre que algunes de les seves propietats físiques i mecàniques són degudes a les característiques estructurals a nivell cel·lular i a l'estructura química de la paret cel·lular.

1.1.2.1 Morfologia macroscòpica

La producció de suro és possible gràcies a la capacitat de l'alzina surera per generar teixit suberós. Les planxes de suro s'extreuen (o pelen) per primera vegada quan l'arbre té uns 20-25 anys (figura 1.2) i després, les extraccions es van realitzant durant intervals de 9 a 12 anys en funció de la zona geogràfica, degut a que les planxes han d'assolir un gruix mínim de 25 cm per a ser aptes per a la fabricació dels taps de suro, activitat principal d'aquest material. A Catalunya, aquesta extracció es fa cada 12 anys, 3 més que a la zona sud d'Espanya degut a les diferents condicions edafo-climàtiques i la densitat arbòria (peus per hectàrea) que s'hi dona.



Figura 1.2 L'extracció o pela del suro. Font: Aecork.

L'operació d'extracció es realitza durant la primavera i l'estiu que és el moment en el que l'arbre és fisiològicament actiu. Aquest fet facilita la separació de l'escorça del tronc de l'arbre per esquinç, a nivell de les cèl·lules recent formades, evitant així provocar danys a l'arbre.

Igual que en el cas del suro, existeixen altres espècies d'alzina com l'espècie *Quercus cerris*, que produeix una escorça que es pot extreure sense produir danys a l'arbre i tornant-se a generar després d'uns anys. En aquest cas però, és una espècie d'alzina originària de l'Est d'Europa i Àsia Menor.

El suro és el fel·lema de l'alzina surera, un teixit que en la resta de plantes llenyoses constitueix una capa molt prima de cèl·lules que moren ràpidament, mentre que en les suredes, és un teixit format per cèl·lules riques en suberina que creixen al llarg de la vida de l'arbre. El suro es forma a partir de la divisió constant del fel·logen, un teixit meristemàtic secundari que està format per un tipus de cèl·lules que es divideix

contínuament formant: a la part més externa el suro i a la part més interna el fel·loderma (figura 1.3).

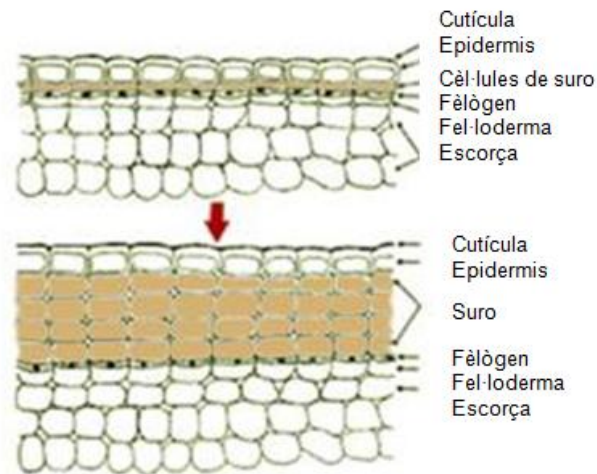


Figura 1.3 Esquema del creixement del suro. Font: Museo Virtual del Corcho.

Aquests són dos teixits molt diferents ja que, mentre el suro és una capa protectora formada per cèl·lules mortes amb parets suberinitzades que va incrementant de gruix uns mil·límetres cada any, el fel·loderma és una capa formada per cèl·lules vives que no contenen suberina. El suro, el fel·logen i el fel·loderma constitueixen el periderma que és un teixit que adquireix les funcions d'epidermis: protecció i aïllament de l'exterior.

L'activitat del fel·logen s'atura durant l'hivern i es manifesta visualment amb l'aparició de zones més fosques a l'escorça evidenciant així, el suro que es produeix cada any. El fel·logen té una duració variable en funció de l'espècie podent ser de un a pocs anys (Fahn, 1990). En el cas de l'alzina surera, el fel·logen és funcional durant alguns anys, tot i que l'activitat meristemàtica disminueix any rere any i el seu creixement és estacional amb períodes més actius i altres inactius en funció de les condicions ambientals, sobretot de llum i de temperatura (Natividades, 1950). El creixement continu del fel·logen provoca un increment progressiu del gruix de la capa de suro i amb el temps, permet obtenir planxes de suro amb el gruix desitjat. L'increment constant del gruix de suro propicia l'aparició de les lenticel·les o porus que permeten la oxigenació del teixit meristemàtic.

Al llarg del seu cicle de vida, l'alzina surera produeix planxes de suro de diferent qualitat en part, degut al moment de la pela: el suro obtingut de la primera pela (o suro "pelegrí"), el suro de reproducció obtingut a partir de la segona pela i el suro de reproducció obtingut a partir de les següents peles. La qualitat d'aquestes planxes condiciona el seu destí final,

ja que el suro pelegri no s'utilitza per a la fabricació de taps degut a que presenta una estructura irregular, són planxes primes i denses, dures i aspres i únicament es poden destinar a la fabricació d'aïllaments, soles de sabata o noves aplicacions (Silva *et al.* 2005).

1.1.2.2 Morfologia microscòpica

L'estructura del suro va ser descrita per primer cop per Robert Hooke (1635-1703) a partir de les seves observacions a través del microscopi òptic. Les observacions a partir del microscopi electrònic de rastreig (MER) es daten a l'any 1987.

Les tècniques microscòpiques permeten descriure l'estructura d'un material a diferents escales, des de l'atòmica/molecular (o nanomètrica, nm), la mesoscòpica (micromètrica, μm) o la macroscòpica (mm, cm). El MER és una bona eina per a l'observació de l'estructura cel·lular del suro perquè no cal obtenir làmines fines del material i es poden observar mostres que presenten algunes rugositats a escala mesoscòpica.

Les imatges obtingudes pel MER permeten descriure aquest material com un teixit homogeni, format per cèl·lules mortes de parets primes, organitzades i sense espais intercel·lulars (Gibson, 2005). Cada cèl·lula està envoltada de paret cel·lular i té l'interior buit. Es calcula que en cada cm^3 de suro hi ha uns 15 a 40 milions de cèl·lules, cadascuna d'elles mesura uns 40 μm de mitjana, dels quals 10 μm corresponen a la paret cel·lular. Aquestes cèl·lules són altament suberinitzades donat que el contingut de suberina suposa el 40% de la seva composició química com es comentarà posteriorment.

Per a la descripció de l'estructura cel·lular del suro es necessari saber la localització espacial de les mostres d'acord amb la seva posició real en l'arbre. Si ens basem en la nomenclatura utilitzada en el cas de l'anatomia de la fusta, parlem de seccions transversals (o axials), tangencials i radials. La microscòpia electrònica permet diferenciar la forma de les cèl·lules en funció de la secció (figura 1.4).

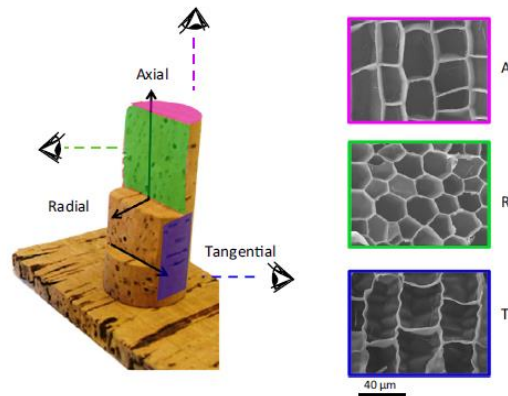


Figura 1.4 Imatges obtingudes per microscòpia electrònica en funció de la secció: A) Axial, B) Radial, C) Tangencial (Lagorce-Tachon *et al.* 2015).

En el cas de la secció tangencial, les cèl·lules són polígons de 4 a 9 costats sent els pentàgons, hexàgons i heptàgons els més freqüents. Si s'observen les cèl·lules en funció del nombre de costats que tenen, la meitat són hexàgons suposant així una homogeneïtat de la forma de les cèl·lules. Una altra característica és que en cada vèrtex de l'estructura hi ha tres parets cel·lulars. Aquestes característiques són les responsables de l'estructura en forma de rusc, típica de la secció tangencial de les cèl·lules de suro.

Les seccions radials i transversals mostren una estructura semblant a una paret de maó on les cèl·lules estan organitzades en files paral·leles a la direcció radial. La forma de les cèl·lules és rectangular i tot i que aparentment totes les cèl·lules semblen tenir quatre costats, la meitat de d'elles són hexàgons. Igual que en el cas anterior, tres parets cel·lulars es troben en cada vèrtex de l'estructura i ocasionalment quatre.

Les dimensions i número de cèl·lules que formen l'estructura del suro no és uniforme en totes les mostres ja que depèn de diversos factors entre ells, l'estació en que es van generar les cèl·lules. Durant la primavera hi ha més divisió cel·lular per tant hi ha més cèl·lules i són més altes i de parets més primes que les cèl·lules formades durant la tardor.

Una altra característica de l'estructura cel·lular del suro és la presència d'ondulacions als costats de la cèl·lula: dos o tres ondulacions per cèl·lula degudes possiblement, a la compressió que es genera durant el creixement i a l'increment del gruix cel·lular fins obtenir la capa de suro. La presència d'ondulacions també està relacionada amb el moment de formació del les cèl·lules: les cèl·lules formades durant la tardor presenten menys ondulacions (Silva *et al.* 2005). Tanmateix, aquest teixit presenta discontinuïtats degut a la presència de lenticel·les o porus que travessen radialment el teixit suberós.

Aquestes lenticel·les són permeables als gasos i per tant, són les responsables dels intercanvis que es donen entre els teixits vius i l'exterior (Natividades, 1950). El nombre de lenticel·les pot afectar la densitat i la porositat del suro, factors que s'han de tenir en compte en algunes de les aplicacions finals d'aquest material.

Aquesta estructura cel·lular descrita és típica d'altres espècies amb escorces suberoses externes com *Quercus variabilis* o *Quercus cerris* per exemple, canviant alguns aspectes com seria el gruix de la paret cel·lular o la proporció entre el volum de sòlid i la densitat del material (Pereira *et al.* 1987).

L'estructura del suro es construeix mitjançant la unió de moltes cèl·lules a partir de la lignina, un biopolímer que es va sintetitzant i dipositant a mesura que les cèl·lules van creixent actuant com a ciment. Al mateix temps, es van sintetitzant altres biopolímers (suberina i polisacàrids majoritàriament) i tots junts, constitueixen la paret cel·lular (figura 1.5). Segons el model descrit per Pereira (Pereira, 2007), la paret cel·lular està formada per capes de diferent composició química. De l'interior a l'exterior cel·lular serien: la paret cel·lular terciària, la paret cel·lular secundària i la làmina mitja (o paret cel·lular primària). La làmina mitja (LM) està constituïda per molècules de lignina majoritàriament, hemicel·luloses i pectines que actuen com a ciment per tal de mantenir unides les cèl·lules i donar rigidesa a l'estructura. La paret secundària (S) té estructura lamel·lar i està formada per dos capes diferents que es van alternant, una capa de suberina i l'altra de lignina donant rigidesa i elasticitat al mateix temps. La paret terciària (T) està formada per molècules de cel·lulosa i actua com a revestiment del lumen.

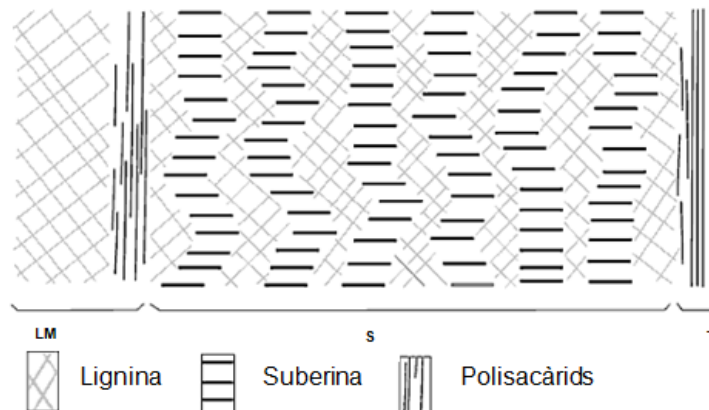


Figura 1.5 Representació de la paret cel·lular del suro (Pereira, 2007).

1.1.2.3 Propietats físiques, mecàniques i tèrmiques del suro

Les propietats del suro són el resultat del tipus de compostos químics que el constitueixen, de la quantitat de cadascun d'ells i, de com estan distribuïts formant l'estructura cel·lular final (taula 1.1).

Les cèl·lules de suro tenen un 90% del volum cel·lular ocupat per gas, pel que la densitat presenta valors baixos ($120\text{-}200\text{ kg m}^{-3}$) fent del suro un material elàstic i compressible, amb una estructura interna marcadament porosa. No obstant, segons Rosa i Pereira (1994), els porus són inaccessibles a les molècules presents a les solucions degut al tipus de gas interior que contenen. A més a més, la presència de suberina, lignina i ceres en la paret cel·lular fan del suro un material impermeable als líquids. Tot i això, la seva impermeabilitat no és absoluta ja que permet una difusió lenta dels gasos (Anjos *et al.* 2008).

L'elevada quantitat de gas, el baix poder d'adsorció d'aigua i la mida de les cèl·lules, fan que el suro tingui poca capacitat per transferir calor: la conductivitat tèrmica del suro ($0.045\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$) és lleugerament inferior a la de l'aire ($0.025\text{ m}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Igualment, el suro és un bon aïllant acústic degut a la baixa densitat i elevada porositat que fan que la majoria de les ones del so s'adsorbeixin i es transformin en energia calorífica (Matias *et al.* 1997).

El suro també presenta una elevada resistència al moviment o elevat coeficient de fricció degut a l'efecte ventosa que provoquen la superfície de les cèl·lules, propietat molt important alhora d'utilitzar el suro com a material pel tapament (Vaz i Fortes, 1998). Pel que fa l'adsorció d'aigua, el suro és un material higroscòpic i s'hidrata en funció de les condicions de l'ambient (temperatura i humitat relativa de l'ambient). El contingut d'humitat del suro condiciona el comportament d'aquest material ja que afecta algunes de les seves propietats mecàniques (a la taula 1.1 es pot veure el coeficient de difusió d'aigua del suro a 90°C) (González-Adrados i Calvo-Haro, 1994).

Taula 1.1 Propietats físiques, mecàniques i tèrmiques del suro.

PROPIETAT	VALOR	REFERÈNCIA
Densitat	120-200 kg m ⁻³	Anjos <i>et al.</i> 2008
Conductivitat tèrmica	0.045 W m ⁻¹ K ⁻¹	Matias <i>et al.</i> 1997
Resistència acústica	1.2 x 10 ⁵ kg m ⁻² s ⁻¹	
Coeficient de fricció	0.35-0.76 suro/vidre	Vaz i Fortes, 1998
Coeficient de difusió d'aigua	2.6-2.9 x 10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹	Fortes <i>et al.</i> 2004
Conductivitat elèctrica	1.2 x 10 ⁻¹⁰ S m ⁻¹ a 25°C; 1.67 x 10 ⁻¹³ S m ⁻¹ a 50°C	Silva <i>et al.</i> 2005

1.1.3 COMPOSICIÓ QUÍMICA DEL SURO

L'estructura cel·lular i la composició química del suro condicionen algunes de les seves propietats: el suro és un material lleuger, impermeable als líquids, un bon aïllant tèrmic, químicament estable i rarament afectat per l'acció dels microorganismes. Les característiques químiques dels compostos que formen el suro, la quantitat de cadascun d'ells i la seva distribució en l'estructura cel·lular són responsables d'algunes de les propietats físiques i mecàniques d'aquest material com seria el cas de l'elevada elasticitat i baixa permeabilitat.

La composició química del suro és diferent a la d'altres materials vegetals com la fusta degut a la seva funció de barrera protectora, ja que ha d'evitar la pèrdua d'aigua, controlar la transferència de gasos i no ha de deixar passar microorganismes ni altres compostos perjudicials. En el cas de la fusta, els polisacàrids i més concretament la cel·lulosa, és el component majoritari suposant més o menys el 50% de la composició total, mentre que en el suro és la suberina. El contingut de lignina, extractius i minerals és semblant al de la fusta tal i com es pot veure a la figura 1.6.

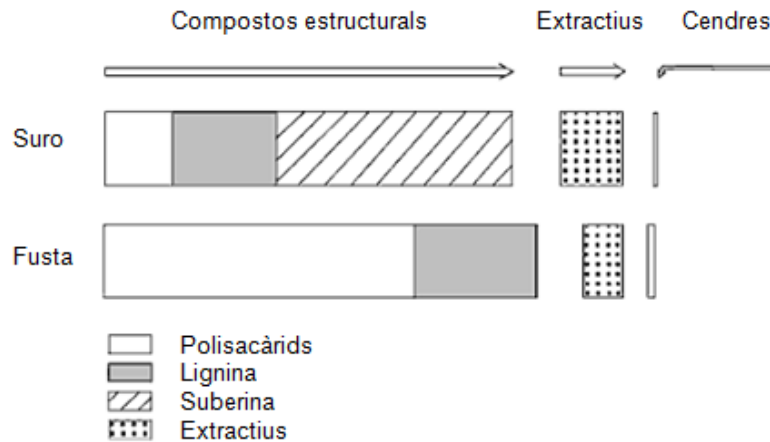


Figura 1.6 Representació esquemàtica de la composició química del suro i de la fusta (Pereira, 2007).

En general, les cèl·lules de suro estan formades majoritàriament per polímers de suberina (33-62%), lignina (13-33%), polisacàrids (cel·lulosa i hemicel·lulosa) (6-25%), extractius en diferents solvents (polars/apolars) (9-24%) i cendres (2.1-6%) (taula 1.2) (Conde *et al.* 1998; Holloway, 1972; Pereira, 1988; Pinto *et al.* 2009).

Taula 1.2 Composició química del suro descrita per diferents autors.

	Caldas (1985)	Carvalho (1968)	Conde <i>et al.</i> 1998	Holloway, 1972	Parameswaran (1981)	Pereira, 1988	Pereira (2013)	Pinto <i>et al.</i> 2009
Cendres	2.1	3	5.6	-	-	-	-	4
Extractius	8.5	15	20	15.8	24	15.2	16.2	9
Suberina	48	50	62.2	37	33	38.6	42.8	33
Lignina	29	19	22.6	15.8	13	21.7	22.0	33
Polisacàrids	12	13	-	-	6	18.17	-	23
Holocel·lulosa	-	-	21.2	-	-	-	-	-

1.1.3.1 Suberina

La suberina és el component majoritari de la paret cel·lular del suro ja que suposa al voltant del 50% de la composició total. Tot i que aquest compost és característic del suro, també hi es present a la paret cel·lular d'altres teixits vegetals, tan aeris com subterranis. La seva funció principal és actuar com a barrera protectora entre els teixits vegetals i

l'ambient. Aquest compost és el responsable d'algunes de les propietats del suro com serien la impermeabilitat als líquids, l'elasticitat i la resistència (Gandini *et al.* 2006; Lopes *et al.* 2000).

La suberina és un poliester format per dos tipus de compostos, els poli(alifàtics) i els poli(aromàtics). Els poli(alifàtics) són cadenes de 16 a 26 carbonis de monòmers α -àcids, ω -diàcids, ω -hidroxiàcids i glicerol mentre que, els poli(fenòlics) són majoritàriament àcids hidroxicinàmics i els seus derivats especialment l'àcid ferúlic (Bernards, 2002; Cordeiro *et al.* 1998).

1.1.3.2 Lignina

La lignina és el segon component estructural més abundant de la paret cel·lular constituint més o menys, el 25% de la composició total. Aquest compost proporciona el suport mecànic i la rigidesa cel·lular.

Es tracta d'un polímer molt abundant en la natura que està constituït per un conjunt de monòmers de fenilpropà (p -hidroxi alcohols cinàmics): alcohol p -cumaril, alcohol coniferil i alcohol sinapil (figura 1.7). Els anells aromàtics d'aquests alcohols s'anomenen: p -hidroxifenil (H), guaiacil (G) i siringil (S). La proporció de cadascun d'aquests compostos depèn de l'espècie vegetal, del tipus de cèl·lula i de la localització en la paret cel·lular i permet classificar la lignina en dos tipus: lignina dura i lignina tova. La lignina dura conté més monòmers de guaiacil i siringil (lignina GS) i la lignina tova més guaiacils (lignina G). La lignina del suro és de tipus G i presenta un 95% de guaiacil, un 2% 4-hidroxifenil i un 3% siringil (Marques *et al.* 2007; Silva *et al.* 2005).

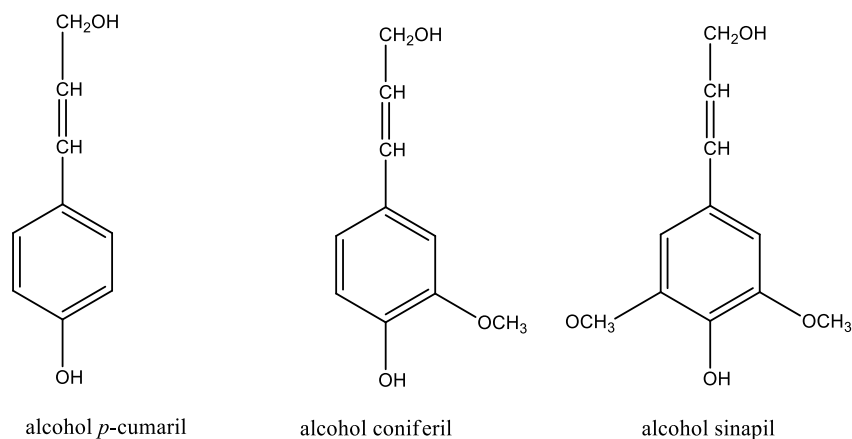


Figura 1.7 Estructura dels monòmers precursors de la síntesi de la lignina (Pereira, 2007).

1.1.3.3 Polisacàrids

Els polisacàrids presents en la paret cel·lular del suro representen al voltant del 15% de la composició total, molt menys que en el cas de la fusta on aquests compostos suposen el 70-80% del total. Els polisacàrids són compostos estructurals que proporcionen rigidesa a la paret cel·lular.

En el suro predominen dos tipus de polisacàrids: la cel·lulosa (homopolímer) i la hemicel·lulosa (heteropolímer), el conjunt dels dos s'anomena holocel·lulosa. Tot i que la cel·lulosa és el component majoritari de la fusta, en el suro només representa el 10-20% de la composició química.

1.1.3.4 Extractius

Els extractius representen entre el 9 i el 24% de la composició total del suro, respecte a la fusta que representen com a molt el 10%. Aquests grup inclou una gran varietat de compostos que no són estructurals sinó que tenen altres funcions molt diferents que van des de proporcionar impermeabilitat al suro fins a proporcionar característiques organolèptiques importants que s'han de tenir en compte alhora d'utilitzar el suro en la fabricació de taps.

En funció del tipus de solvent que s'utilitza per a la seva solubilització, els extractius es poden classificar en dos grups: els alifàtics que s'extreuen amb solvents apolars i representen del 5 al 8%, i els fenòlics que s'extreuen amb solvents polars i representen del 6 al 9%. Entre els alifàtics, els més abundants són els triterpens (com la cerina, la friedelina o l'àcid betulínic), els n-alcans, els n-alcohols i els àcids grassos (figura 1.8). Entre els fenòlics, els més abundants són els tanins (Chandler i Hooper, 1979; Mazzoleni *et al.* 1998; Varea *et al.* 2001).

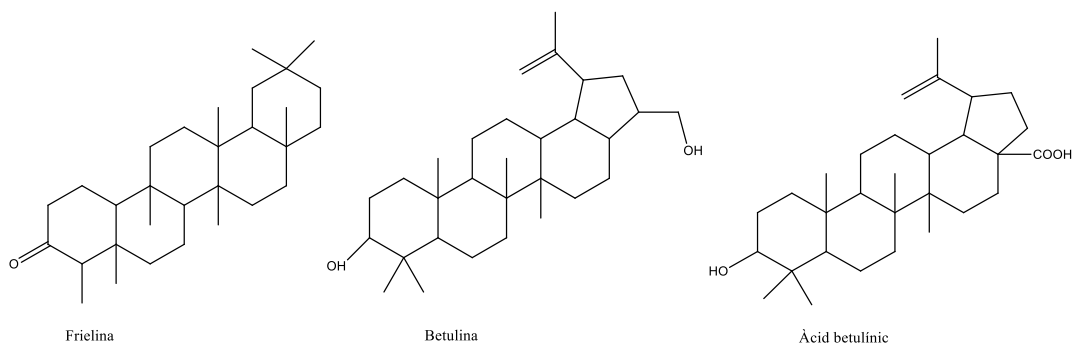


Figura 1.8 Estructura química de tres compostos presents en la fracció d'extractius del suro (Pereira, 2007).

1.1.3.5 Cendres

Les cendres són un conjunt de compostos inorgànics i corresponen al material sòlid que queda després de la combustió total de la mostra. El suro té del 4 al 6% de cendres sent el calci l'element més abundant amb més d'un 60% del total (Mata *et al.* 1986). El fòsfor, el sodi, el potassi i el magnesi també hi són presents amb menor proporció. Tot i això, la composició de les cendres depèn d'alguns factors com la possible presència de residus químics o el material metàl·lic procedent de la maquinària (Illescat).

1.1.4 LA INDÚSTRIA SURERA

La indústria surera engloba tots els agents de la cadena de valor, tan propietaris forestals, preparadors i fabricants de producte intermedi, fins als comercialitzadors del producte final. La producció de suro i la seva transformació engloba un conjunt d'activitats tradicionals artesanals i noves tecnologies, per tal de donar resposta als mercats emergents.

El sector del suro a Catalunya concentra el 98% de la seva activitat a la fabricació de taps de suro pel tapament d'ampolles de vi tranquil i vi escumós. Aquests percentatges són molt semblants als que presenta el sector del suro a Espanya (al voltant del 90%).

No tot el suro que s'extreu és apte per a la fabricació de taps i d'acord amb això, es pot classificar en: suro "taponable" i suro "no taponable".

Generalment, el primer destí del suro taponable és la fabricació de taps de suro natural que utilitza al voltant del 25 al 30% de la matèria primera. El suro "taponable" que no es pot destinar a la fabricació dels taps de suro natural (suro de poc calibre o llesques de

suro que resulten de l'obtenció dels taps de suro natural, per exemple) es destina a la fabricació d'altres tipus de tapaments. Tot i això, hi ha una proporció de suro que suposa al voltant del 30% del total de la matèria primera que no és apte per a la fabricació de taps i s'anomena suro “no taponable”.

Aquest suro “no taponable” correspon a suro amb defectes físics i/o organolèptics, pols de suro que es genera de la fabricació dels taps, entre altres. En general, el suro “no taponable” té dos orígens, el forestal i l'industrial. Aquesta fracció de matèria primera es pot destinar a la producció d'altres productes alternatius als taps de suro com seria el cas de materials pel sector de la construcció (aïllaments, parquet, decoració...). Aquestes aplicacions són el resultat en part, de la necessitat de donar-li un rendiment econòmic als subproductes generats durant la fabricació dels taps de suro. El sector industrial que es dedica a aquestes aplicacions alternatives es concentra a Portugal, ja que a Espanya el sector surer es centra exclusivament en la fabricació de taps, com s'ha comentat anteriorment. Per aquest motiu, al llarg del projecte s'anomenarà subproducte de suro a la fracció de suro “no taponable”.

Durant aquestes darreres dècades, el sector surer espanyol ha focalitzat els seus esforços tant en l'augment de la productivitat com en la millora dels seus sistemes de qualitat. Tot i això, l'entrada en el mercat dels tapaments alternatius (que no utilitzen suro) ha suposat una forta competència per aquest sector, afectant així la comercialització dels taps de suro. Aquest canvi va molt més enllà de la pròpia cultura del vi, donat que la disminució de la quota de mercat podria derivar a esdevenir una disminució de la gestió de les suredes i un conseqüent augment del risc forestal. Cal destacar que les suredes són una font de biodiversitat, presenten una gran resistència al foc, suposen una barrera natural contra la desertificació i en depenen algunes espècies.

Actualment, el gran repte del sector surer passa per fer front a aquesta amenaça incrementant la competitivitat dels seus productes i desenvolupant noves aplicacions industrials que permetin donar i/o incrementar el valor afegit dels subproductes, amb l'objectiu d'esdevenir una indústria més diversificada, forta i competitiva.

1.1.4.1 Gestió forestal de les suredes

El *Q. suber* ocupa 2.5 milions d'hectàrees de massa forestal mundial, el 25% es troba a Portugal i el 18% a Espanya. La producció anual de suro es troba al voltant de les 340.000 tones, el 52% a Portugal, el 32% a Espanya i la resta a Itàlia, el Marroc i França . Tal i com s'ha comentat en l'apartat 1.1.2.1, l'extracció o pela del suro es realitza cada 9 a

12 anys. Aquesta operació es realitza durant el mes de juliol i se n'obtenen les planxes de suro.

Durant la pela del suro s'obté suro "taponable" que es destina a la fabricació dels taps (apartat 1.4.2) i suro "no taponable" o subproductes. Entre els subproductes de suro d'origen forestal hi ha: el suro pelegri (o suro de primera pela), matxot (o suro que s'obté de la segona pela, després del suro pelegri), la xaspa (o suro pelegri procedent d'operacions de tala que es fan en temporada hivernal), la rebusca (o fragments de suro pelegri o de reproducció de baixa qualitat que s'han generat durant la pela), "zapata" (o suro de reproducció que es troba a la base del tronc en contacte directe amb el sòl), suro extret de zones afectades per incendis forestals (Juanola, 2003).

Generalment, aquest subproducte es granula fins a obtenir un material amb un diàmetre de partícula que va de 0.25 a 8 mm i, majoritàriament, es gestiona com a residu orgànic, substrat agrícola o biocombustió.

1.1.4.2 Fabricació dels taps de suro

Les planxes de suro obtingudes durant el procés de pela entren a la cadena de producció dels taps de suro i es sotmeten a diversos processos fins a la obtenció dels taps (figura 1.9).



Figura 1.9 Fases del procés de fabricació dels taps de suro. Font: Aecork.

Durant la primera etapa, la tria i estabilització, les planxes es sotmeten a una primera classificació en funció del seu calibre i la seva qualitat. Aquelles planxes que presenten defectes visuals com atacs d'insectes (corc i formiga), presència de taca groga (relacionada amb la detecció d'*Armillaria mellea*, un fong relacionat amb la presència de molècules aromàtiques defectuoses com el TCA), suro verd (o suro que presenta cèl·lules plenes d'aigua, donant-li un aspecte translúcid), suro llenyós (o suro que porta inclòs formacions d'esclerènquima originades pel fel·logen), es descarten perquè no es consideren aptes per a la fabricació dels taps, i entren a formar part de la fracció de subproducte.

Després, les planxes classificades i aptes per a la fabricació de taps, es mantenen en repòs durant un mínim de 6 mesos per tal d'estabilitzar la textura (figura 1.9A). Posteriorment, les planxes es sotmeten a un procés d'ebullició introduint-les dins una

caldera durant 1 hora a una temperatura de l'aigua pròxima als 100°C (figura 1.9B) per tal de netejar el suro, augmentar el seu gruix i millorar la seva flexibilitat i elasticitat. Aquesta és la etapa que presenta un consum d'aigua més elevat. Les planxes bullides es deixen establir durant un període de 1 a 4 setmanes per tal de que assoleixin una humitat adequada ($16 \pm 4\%$), per a la seva posterior utilització (figura 1.9C). Abans de ser transformades es tornen a bullir seguint les indicacions esmentades anteriorment, per tal de flexibilitzar-les i fer possible el seu processat (Systecode).

A partir d'aquest moment, i en funció del procés aplicat, es podran obtenir els diferents tipus de tap de suro. Per a la fabricació de taps de suro natural per a vi tranquil, les planxes es llesquen i perforen amb unes gúbies de diàmetre lleugerament superior al que ha de tenir el tap final (figura 1.9D i 1.9E); els taps obtinguts s'esmerilen per tal d'assolir les dimensions del tap final (figura 1.9F); es trien (figura 1.9G); es renten per tal de desinfectar i donar un aspecte més uniforme a la superfície del tap i es sequen (figura 1.9H) i, finalment, es marca la superfície amb la contramarca utilitzant tinta, foc o làser (figura 1.9I).

En el cas dels taps aglomerats, les planxes perforades es trituren fins a obtenir el granulat. La granulometria més freqüent per a la fabricació d'aquests productes va dels 0.2 mm fins a 7 mm donat que cadascuna d'elles es destina a la fabricació de diferents tipus de taps. En la majoria de casos, aquest granulat es barreja amb resines alimentàries i es sotmet a un procés d'extrusió fins a l'obtenció de barres que posteriorment, es tallen a la longitud desitjada. En el cas dels taps aglomerats amb dos discs de suro natural, al tap de suro aglomerat se li enganxen discs de suro natural. Els processos de producció d'aquests discs és molt semblant al dels taps de suro natural, amb la diferència que la direcció del tall és paral·lela a la línia de creixement.

Durant tot el procés de fabricació dels taps s'obté la pols de suro que suposa aproximadament el 25-30% del suro inicial. Una estimació realitzada d'acord amb la producció de granulat a Portugal, quantifica amb 17.000-45.000 tones/any de pols. Aquesta pols s'utilitza majoritàriament com a combustible, agent aglomerant (barrejat amb coles) per a la obtenció de taps colmatats o per a la obtenció de linòleum (Gil, 1997). La pols també es considera un subproducte de suro.

1.1.4.3 Altres aplicacions

Tal i com s'ha comentat, la producció de taps de suro implica l'obtenció de subproductes de suro que es poden destinar a altres aplicacions. Les aplicacions alternatives als taps

de suro es podrien classificar en: aplicacions tradicionals i noves aplicacions tecnològiques.

Un exemple d'aplicació tradicional és el panell de suro aglomerat. Tot i que a Espanya l'activitat del sector surer es concentra en la fabricació de taps, en altres països com Portugal s'han especialitzat en la fabricació d'altres productes de suro destinats al sector de la construcció com els panells de suro aglomerat.

El seu procés de fabricació consisteix en barrejar el granulat amb agents aglutinants sintètics o naturals, o sotmetre aquest granulat a un tractament tèrmic (de aproximadament 300°C) i d'altres pressions (al voltant de 40 kPa) que provoca la degradació dels components de la paret cel·lular i la seva transformació en adhesius naturals. En funció del tipus d'agent aglutinant i les condicions del procés de fabricació, es possible obtenir productes de suro amb diferents característiques físiques sobretot pel que fa a la densitat del producte final. La densitat del producte condiciona l'ús final: en el cas dels revestiments de paret per exemple, el material ha de tenir una densitat de 200 a 300 kg m⁻³ mentre que en el cas dels recobriments del sòl, el material ha de tenir una densitat de 400 a 500 kg m⁻³ (Gil, 2003).

Pel que fa les noves aplicacions tecnològiques cal destacar l'ús del suro com a substrat per a la producció de carbó actiu i com a biosorbent de contaminants, que es detallarà en l'apartat 1.4.

El suro és un bon precursor per a l'obtenció de carbó actiu ja que presenta unes característiques estructurals que el fan diferent a la fusta i a altres materials ligninolítics (Carvalho *et al.* 2003). La preparació del carbó actiu implica un procés d'activació física i/o química. L'activació física és un procediment que implica dos passos: una carbonització en atmosfera inert seguit d'una gasificació controlada amb vapor d'aigua o diòxid de carboni (agents lleugerament oxidants). L'activació química consisteix en la impregnació del precursor amb un agent químic seguit d'un procés de carbonització. El gran avantatge d'aquest últim mètode és el menor consum d'energia perquè l'energia gastada durant la carbonització és inferior. No obstant, l'activació química gasta més volum de reactius i implica una etapa de rentat per tal d'eliminar els productes de la reacció que queden retinguts degut a la porositat del material final (Cardoso *et al.* 2008).

Les propietats del carbó actiu obtingut a partir d'aquestes metodologies, com seria el cas de l'àrea superficial, el volum de porus i la distribució dels porus, dependrà del mètode de preparació i d'activació seleccionat: en el cas de l'activació química s'han de tenir en compte paràmetres com l'agent químic utilitzat, el grau d'impregnació, el procediment

experimental seguit per duu a terme aquesta impregnació i en el cas dels dos tipus d'activació, física i química, també s'ha de tenir en compte la temperatura de carbonització i la velocitat del procediment (Carrott *et al.* 2006).

Actualment, encara no s'ha establert una relació entre la capacitat d'adsorció del carbó actiu obtingut i els factors comentats, pel que les condicions experimentals s'han d'optimitzar per cada tipus de carbó actiu produït. Les condicions d'obtenció d'aquest producte no només afecta les propietats del producte final sinó també el cost ja que a majors quantitats d'agents d'impregnació i temperatures de piròlisi superior, major consum de reactius i d'energia i per tant, major cost del procés de producció. Aquest és un dels motius pels quals la recerca es centra en buscar alternatives per tal d'obtenir carbó actiu amb menor consum de recursos i menor cost, i ampliar la recerca en nous biosorbents.

El present estudi però es centra en l'avaluació de la utilització de suro com a biosorbent.

1.2 ELS HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS (HAPs)

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) són un important grup de contaminants orgànics que es troben a l'aire, el sòl i als ambients aquàtics degut a que són compostos molt resistents a la degradació i es transporten llargues distàncies a través de l'atmosfera (Olivella, 2006). Les emissions d'HAPs a l'ambient es transporten llargues distàncies fins que degut a les precipitacions, es dipositen i contaminen sòls, vegetació i espais aquàtics suposant un risc per a tots els ecosistemes (Wild i Jones, 1995).

1.2.1 ORIGEN DELS HAPs

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) presents en el medi ambient presenten bàsicament quatre orígens:

- **Pirogènic** o procedent de la combustió incompleta de la matèria orgànica recent o fòssil, bé per causes naturals (incendis de boscos, erupcions volcàniques...) o antropogèniques (utilització de combustibles fòssils, incineració de residus, emissions de vehicles, processos industrials de gasificació, ...).
- **Petrogènic** o produïts per vessaments accidentals o intencionats derivats del petroli. El resultat es caracteritza perquè són barreges de compostos amb cadenes alquíliques de fins a 5 ó 6 àtoms de carboni.
- **Diagènesi de la matèria orgànica** sedimentada a baixa o moderada temperatura generant els combustibles fòssils. Aquest fenomen es pot donar per processos geoquímics naturals com la descarboxilació o l'aromatització.
- **Biosíntesi directa** originada per certs microorganismes i plantes. En alguns casos, els organismes poden sintetitzar molècules orgàniques amb anells benzènics que poden reduir-se fàcilment produint HAPs. Aquesta via de producció d'HAPs és poc important pel que fa a la concentració final d'aquests contaminants, si es compara amb els altres.

La major part dels HAPs presents en el medi són d'origen pirogènic (figura 1.10). Una combustió complerta de la matèria orgànica donaria com a resultat l'obtenció de diòxid de carboni i aigua. Aquesta combustió complerta es dona en condicions d'elevada temperatura i suficient oxigen. En la majoria dels casos, la concentració d'oxigen és

insuficient i com a conseqüència de la temperatura, els compostos orgànics es trenquen formant fragments químicament inestables (piròlisi) que tendeixen a reaccionar amb altres (pirosíntesis) formant una gran varietat d'HAPs, que dependrà de les condicions que es donen en aquell moment. La quantitat d'HAPs que es poden formar depèn de la quantitat d'oxigen (menys oxigen, més concentració d'HAPs), de la temperatura de combustió i la naturalesa del material orgànic inicial.

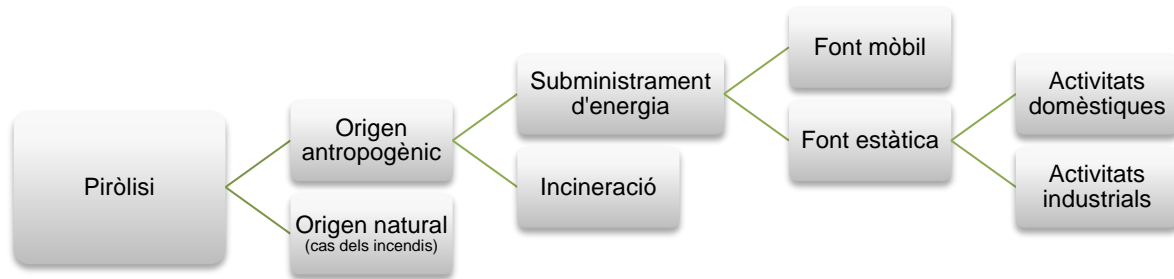


Figura 1.10 Esquema dels orígens i formació dels HAPs produïts per piròlisi.

Aquesta combustió incompleta pot ser resultat d'un procés natural com seria el cas dels incendis forestals o les emissions volcàniques, o d'activitats antropogèniques. Aquestes últimes són les responsables de la majoria d'emissions d'HAPs (Mastral i Callen, 2000). En el cas de les activitats d'origen antropogènic, es parla de les relacionades amb la combustió per incineració que es realitza durant l'eliminació de deixalles i la combustió de materials com el carbó, el petroli o la fusta pel subministrament d'energia. L'obtenció d'energia es classifica en dos categories segons es tracta d'una font de producció mòbil o estacionària. Les fonts mòbils inclou totes les activitats relacionades amb el transport mentre que, les fonts estacionàries inclouen totes les activitats industrials que emeten HAPs com les relacionades amb el sector petrolier, de l'alumini, del carbó i algunes activitats domèstiques com l'ús de forns, xemeneies i estufes de gas o combustibles fòssils (Maliszewska-Kordybach, 1999). Una estimació de les emissions anuals d'HAPs que es donen en el continent Europeu (basant-se en les emissions de benzo(a)pirè), valoren que la majoria d'aquests contaminants es produeixen a causa de les activitats domèstiques i la combustió de fòssils per a l'obtenció d'energia i calor (al voltant del 89%), seguit per les activitats vinculades al transport (al voltant del 8%) i les activitats industrials (al voltant del 3%) (van Jaarsveld *et al.* 1997).


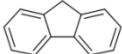
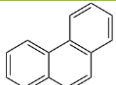
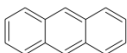
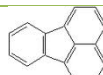
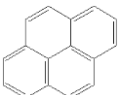
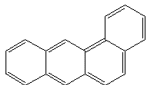
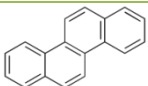
La contaminació de l'aigua per HAPs és un problema que va més enllà del deteriorament dels recursos hídrics degut a l'efecte mutagènic, carcinogen i teratogènic d'alguns d'ells. Per aquest motiu, l'Agència de Protecció de l'Ambient als Estats Units (US-EPA), l'Organització Mundial de la Salut (OMS) i la Unió Europea (UE) han declarat 16 HAPs contaminants prioritaris.

1.2.2 ESTRUCTURA I COMPORAMENT DELS HAPs

Les característiques físiques i químiques dels HAPs determinen en gran mesura el seu comportament en el medi ambient.

L'estructura química dels HAPs correspon a dos o més anells benzènics condensats que es poden organitzar de forma recta, angulada o amb ramificacions. Cadascun dels HAPs té unes propietats físiques i químiques específiques que condicionen el seu comportament. Els HAPs de baix pes molecular (amb menys de 4 anells benzènics) són compostos més volàtils, solubles en aigua i menys lipofílics que els de major pes molecular. A la taula 1.3, es presenten les propietats dels HAPs lipofílics utilitzats en aquest estudi.

Taula 1.3 Propietats físico-químiques dels HAPs (Mackay *et al.* 2004).

NOM	ABREVIACIÓ	ESTRUCTURA	M _w ^a g/mol	P _{vapor} torr a 20 ^o	logK _{ow} ^b	S ^c µg/l
Baix pes molecular						
Acenaftilè	ACE		154.2	2.9x10 ⁻²	3.92	3800
Fluorè	FLU		166.2	1.3x10 ⁻²	4.18	1900
Fenantrè	FEN		178.2	6.8x10 ⁻⁴	4.57	1100
Antracè	ANT		178.2	1.9x10 ⁻⁴	4.54	45
Fluorantè	FLUO		202.3		4.90	0.00
Pirè	PIR		202.3	6.8x10 ⁻⁷	5.18	132
Alt pes molecular						
Benzo(a)antracè	BaA		228.3	5.0x10 ⁻⁹	5.91	11
Crisè	CRI		228.3	6.3x10 ⁻⁷	5.60	2

^aM_w correspon al pes molecular ; ^b log K_{ow} correspon al coeficient de partició octanol/aigua i ^c S correspon a la solubilitat aquosa.

Els HAPs es poden dividir en dos grups en funció del seu estat físic: fase gasosa o sòlida (adherits a partícules). La fase o estat en que es troba un HAPs dependrà de la pressió de vapor (P_{vapor}) i la temperatura de l'ambient. Els compostos amb pressió de vapor superior a 1·10⁻⁵ kPa es solen trobar en fase gasosa, mentre que els compostos amb pressions de vapor per sota de 1·10⁻⁹ kPa es troben exclusivament adherits a les partícules. S'ha comprovat experimentalment que a 25°C, els HAPs de baix pes molecular (menys de 4 anells) es troben principalment en fase vapor per tant es localitzen a l'atmosfera com a gasos (cas de l'antracè i el fenantrè). Els HAPs semi volàtils (4 anells com el pirè) es poden trobar en estat gasos o associats a partícules en funció de diversos factors

ambientals com la temperatura: a l'estiu es troben majoritàriament en estat gasós, mentre que al hivern solen estar associats a partícules. Els HAPs d'alt pes molecular (4 o més anells) es troben casi exclusivament en fase sòlida i per tant associats a partícules (cas del benzo(a)pirè) (Wania i Mackay, 1996). Les pressions de vapor dels HAPs canvien al voltant d'un ordre de magnitud quan hi ha canvis en la temperatura de l'ambient de aproximadament 15°C, de manera que durant els dies més calorosos de l'any quan les temperatures arriben als 40°C, inclòs els HAPs de més alt pes molecular es poden trobar en fase vapor.

Una altra característica important d'aquests compostos és la seva solubilitat en aigua que queda definida per el seu coeficient de partició octanol-aigua ($\log K_{ow}$). Aquesta propietat és la responsable que alguns HAPs s'acumulin en els organismes i en la matèria orgànica mantenint-se durant llargs períodes de temps, garantint així la seva biodisponibilitat. Els HAPs de baix pes molecular són solubles en aigua i tenen una baixa afinitat per a ser adsorbits per les partícules ($\log K_{ow} < 5$) mentre que els d'alt pes molecular són generalment insolubles en aigua i tenen molta afinitat per adherir-se a les superfícies de les partícules suspeses en l'aire i a l'aigua ($\log K_{ow} > 5$).

Hi ha alguns estudis que evidencien que els HAPs estan associats principalment a partícules de 0.1 a 3 μm de diàmetre. El temps que poden romandre en l'atmosfera i la distància que es poden transportar depèn de la naturalesa de l'HAP, de la mida de les partícules a les que estan adherits i de les condicions climàtiques. D'aquesta manera poden estar llargs períodes de temps a l'atmosfera i/o recórrer llargues distàncies abans de ser transferits als sòls o les aigües superficials mitjançant deposicions seques (partícules per gravetat) o humides (aigua de pluja, neu, boira). Aquesta capacitat de transport fa que aquest grup de contaminants es trobin en qualsevol lloc del planeta inclòs on no s'han utilitzat.

1.2.3 NORMATIVA RELATIVA ALS HAPs PRESENTS EN L'AIGUA

El risc que presenten els HAPs per a la salut humana és un dels motius perquè estiguin contemplats per diferents organismes com la Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (USEPA) o la Unió Europea (UE).

La normativa relativa a la presència d'HAPs en el medi ambient contempla des de els límits màxims d'emissió d'HAPs durant la incineració de residus (Directiva 2000/76/CE) fins a les concentracions màximes admissibles dels diferents tipus d'HAPs en aigua.

Pel que fa als límits del contingut d'HAPs en aigües concretament, hi ha diferents normatives tan europees com espanyoles que els contemplen:

- **Directiva 2013/39/UE** relativa a les normes de qualitat ambiental en el àmbit de la política d'aigües. Les concentracions mitjanes anuals i els valor màxims admissibles (VMAs) es presenten a la taula 1.4. En aquest cas, les concentracions mitjanes anuals es preveuen assolir l'any 2015.
- **Directiva 98/83/EC** relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà. Aquesta Directiva preveu una concentració màxima admissible de la suma dels compostos: benzo(b)fluorantè, benzo(k)fluorantè, benzo(ghi)perilè i indeno(1,2,3-cd)pirè de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$.
- **Real Decret 1138/1990** on s'aprova la reglamentació tècnica i sanitària per a l'abastiment i control de qualitat de les aigües potables de consum públic. En aquest cas es preveu una concentració màxima admissible de fluorantè, benzo(b)fluorantè, benzo(k)fluorantè, benzo(a)pirè, benzo(ghi)perilè i indeno (1,2,3-cd) pirè de $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$.
- **Real Decret 140/2003** on s'estableixen els criteris sanitaris per a la qualitat de l'aigua de consum humà. En aquest cas, es preveu una concentració màxima admissible de la suma dels compostos: benzo(b)fluorantè, benzo(k)fluorantè, benzo(ghi)perilè i indeno(1,2,3-cd)pirè de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ igual que la Directiva 98/83/EC.

Els valors establerts per aquestes normes es presenten a la taula 1.4.

Taula 1.4 Límits dels HAPs en aigua establerts per la legislació europea i espanyola.

Nom del compost	DIRECTIVA 2013/39/UE (ng L ⁻¹)		DIRECTIVA 98/83/EC (ng L ⁻¹)	REAL DECRET 1138/1990 (ng L ⁻¹)	REAL DECRET 140/2003 (ng L ⁻¹)
	Aigua superficials		Aigua de consum	Aigua potable i de consum	Aigua de consum
	Mitja anual	Concentració màxima admissible	Concentració màxima admissible		
Naftalè	2000	130.000			
Antracè	100	100			
Fluorantè	6.3	120		200	
Benzo(a)pirè	0.17	27-270		200	
Benzo(b)fluorantè		17	Σ= 100	200	Σ= 100
Benzo(k)fluorantè		17		200	
Benzo(ghi)perilè		8.2-0.82		200	
Indeno(1,2,3-cd)pirè				200	

D'acord a la taula 1.4, cal tenir en compte que també s'entén com a consum humà totes aquelles aplicacions relacionades amb la indústria alimentària per a la fabricació, tractament, conservació o comercialització de productes o substàncies destinades per al consum humà, així com les utilitzades en la neteja de les superfícies, objectes i materials que puguin estar en contacte amb els aliments.

1.3 HAPs EN MEDIS AQUOSOS

Al llarg de les últimes dècades, el planeta ha sofert un ràpid creixement demogràfic i consegüentment un creixent consum de l'aigua per a diversos usos. Es preveu que l'any 2025, el percentatge de persones que viuran sota condicions d'estres hídric (o subministrament anual d'aigua inferior a 1700 m³ per persona) passarà d'un 5% a un 31%. Per aquest motiu, la gestió i l'administració dels recursos hídrics és essencial pel desenvolupament sostenible dels mateixos.

El deteriorament de la qualitat dels recursos hídrics a causa de la addició contínua de contaminants orgànics és un fet que s'ha de tenir en compte alhora de proposar mesures per evitar la reducció dels recursos hídrics globals. Les principals fonts de contaminació de l'aigua són la industrialització, la urbanització, les activitats agrícoles i els canvis ambientals (Ali *et al.* 2012).

Entre aquests contaminants orgànics cal destacar els HAPs. En general, la majoria dels HAPs que es troben en l'aigua són d'origen pirogènic però a part de les deposicions atmosfèriques directes, un altra font de contaminació d'HAPs es deguda a l'aigua d'escorrentia o procés pel que l'aigua de pluja arrossega les partícules de les zones urbanes (carrers, carreteres...) fins als dipòsits d'aigua.

Pel que fa la quantitat total d'HAPs presents en medis aquosos, varia en funció de si es tracta d'aigua de l'aixeta (concentracions de 2.8 a 9.0 ng L⁻¹), aigua subterrània (de 1.0 a 10 ng L⁻¹), aigua de pluja (de 2.7 a 7.3 ng L⁻¹) o aigua superficial (de 10 a 830 ng L⁻¹) (Menzie *et al.* 1992). En el cas de l'aigua de pluja, les concentracions d'HAPs varien de manera que les concentracions més elevades es troben durant els mesos de novembre i desembre, coincidint amb els mesos de més pluges. Tanmateix, més del 85% dels HAPs presents en l'aigua superficial i el 72% presents en l'aigua de pluja estan en forma dissolta i, són majoritàriament de baix pes molecular (com el fenantrè, fluorantè o pirè) (Olivella, 2006).

1.3.1 L'AIGUA D'ESCORRENTIA

El desenvolupament de les àrees urbanes ha propiciat l'augment de zones impermeables, generant problemes pel que fa al drenatge i la qualitat de l'aigua de pluja. S'ha estimat que com a mitja en una zona natural sense urbanitzar, el percentatge d'aigua que produeix escorrentia superficial és del 5% ja que l'altre 95% es gestiona de forma natural.

Per contra, en una zona urbana d'alta densitat, el percentatge d'escorrentia ascendeix fins al 95%. Així doncs, la pèrdua de superfície permeable dificulta la gestió natural de l'aigua de pluja i genera problemes com les inundacions localitzades durant alguns períodes, i la contaminació difusa o aquella que se'n desconeix l'origen.

La contaminació difusa es dona quan durant un període de pluja l'aigua entra en contacte amb les carreteres, els sòls de pàrquings, els sostres i les altres zones impermeables de les àrees urbanes, arrastra els contaminants presents en les superfícies per on passa i els transporta fins a zones d'aigua natural o artificial. L'aigua contaminada per aquest fenomen s'anomena aigua d'escorrentia (Castro Fresno *et al.* 2006 i 2009; Fuerhacker *et al.* 2011).

L'aigua d'escorrentia es considera la major font de contaminació de les àrees urbanes i s'ha estimat que l'origen del 36% dels HAPs presents en l'aigua prové d'aquest tipus de contaminació. Aquestes xifres arriben fins al 71% en el cas dels HAPs d'alt pes molecular (Hoffman *et al.* 1984).

Tanmateix, la qualitat de l'aigua d'escorrentia es pot classificar en tres categories en funció del punt on s'ha generat (figura 1.11):

- Primera categoria que correspon a l'aigua de pluja i a l'aigua de pluja un cop passa pels teulats (1 i 2).
- Segona categoria que correspon a l'escorrentia superficial urbana (3) i la tractada pels SUDS (4).
- Tercera categoria o aigua que entra en contacte amb el clavegueram (5 i 6).

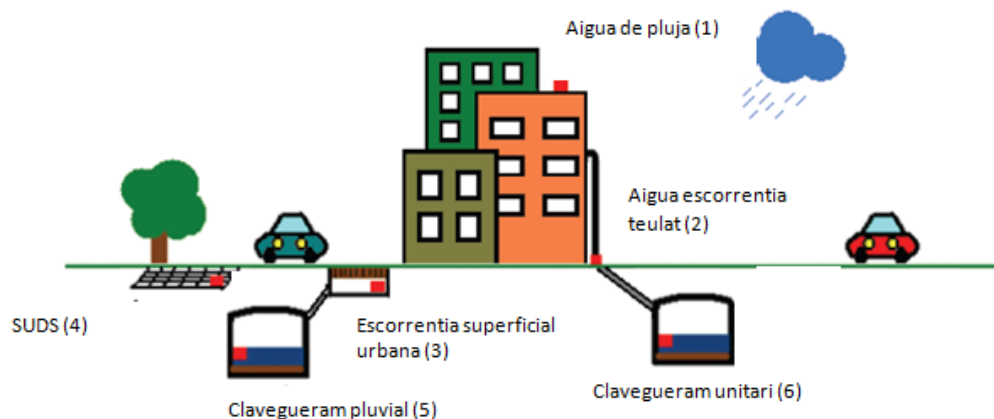


Figura 1.11 Punts de formació d'aigua d'escorrentia (Llopart-Mascaró *et al.* 2010).

1.3.2 COMPOSICIÓ I ORIGEN DELS CONTAMINANTS PRESENTS A L'AIGUA D'ESCORRENTIA

Investigacions realitzades durant aquest darrers anys, han demostrat que els contaminants presents en l'escorrentia superficial tenen un origen majoritàriament antropogènic i que poden afectar negativament al medi ambient i la salut pública (Bomboi i Hernández, 1991; Borchardt i Sperling, 1997; Boving i Neary, 2006).

La composició de l'aigua d'escorrentia respecte al tipus de contaminants presents i la seva concentració depèn d'una sèrie de factors entre els que estan el trànsit, l'ús del sòl, la mida de la conca, la intensitat de les precipitacions, el període estacional, la durada i magnitud dels períodes de sequera i de pluges, l'orientació del vent, entre altres (Förster, 1999; Göbel *et al.* 2007; Lee *et al.* 2004). No existeix una relació definida entre les variables esmentades, el tipus i concentració dels contaminants, degut a la variabilitat relacionada amb la presència d'aquests. Es per aquest motiu que alhora de desenvolupar i proposar un determinat tipus de tractament, és important definir la zona d'aplicació i identificar el tipus i concentració dels contaminants a tractar.

El component majoritari de l'aigua d'escorrentia són les partícules sòlides, tot i que també hi ha olis de motor, carburants (gasolina i diesel), sòlids en suspensió, metalls pesats, hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs), nutrients (compostos nitrogenats i fosfats, majoritàriament), sals solubles, entre altres. La relació entre el tipus de contaminant i el seu origen es presenta a la taula 1.5.

Taula 1.5 Tipus i origen dels contaminants presents en l'aigua d'escorrentia (CSIRO, 2006; Sansalone i Buchberger, 1997; USEPA, 1993).

CONTAMINANT	ORIGEN
Partícules sòlides	Desgast del paviment asfàltic i dels vehicles, deposició atmosfèrica.
Metalls pesats	Desgast de neumàtics i frens, fuges de vehicles amb gasolina, insecticides, oli de motor i greix.
HAPs	Desgast del paviment asfàltic, combustibles i oli de motor.
Nitrogen i fòsfor	Fertilitzants, deposició atmosfèrica.

Göbel *et al.* (2007) fan un recull de les concentracions d'aquests contaminants i d'altres paràmetres relacionats amb la qualitat de l'aigua, relatives a l'aigua d'escorrentia de les

zones amb baixa i alta densitat de trànsit a partir de la revisió de 92 articles publicats entre els anys 1976 i 2001 (taula 1.6).

Taula 1.6 Paràmetres de qualitat i concentració dels contaminants presents en l'aigua d'escorrentia (Göbel *et al.* 2007).

PARÀMETRE	ZONES AMB BAIXA DENSITAT DE TRÀNSIT		ZONES AMB ALTA DENSITAT DE TRÀNSIT	
	Mínim	Màxim	Mínim	Màxim
Sòlids en suspensió (mg L⁻¹)	74	74	66	937
Metalls pesats (µg L⁻¹)				
Cadmi	0.2	0.5	0.3	13.0
Zinc	15	1420	120	2000
Coure	21	140	97	104
Plom	98	170	11	525
Níquel	n.d. ¹	n.d. ¹	4	70
Crom	n.d. ¹	n.d. ¹	6	50
HAPs (µg L⁻¹)	n.d. ¹	n.d. ¹	0.24	17.10
Nutrients (mg L⁻¹)				
Fòsfor total	n.d. ¹	n.d. ¹	0.23	0.34
NH₄	n.d. ¹	n.d. ¹	0.5	2.3
NO₃	n.d. ¹	n.d. ¹	0.0	16.0
Conductivitat (µS cm⁻¹)	6.4	7.9	6.4	7.9
DQO (mg L⁻¹)	n.d. ¹	n.d. ¹	63	146

¹n.d.: no detectat.

Pel que fa als HAPs, els més abundants són el fenantrè, fluorantè i pirè ja que suposen al voltant del 50% del total dels HAPs (Brown i Barrie, 2006; Shinya *et al.* 2000). La major part dels HAPs presents en l'aigua d'escorrentia estan adherits als sòlids en suspensió mentre que la resta (aproximadament el 14%, d'acord Stotz, 1987) es troba en forma soluble.

Després de les partícules sòlides, els compostos majoritaris són els metalls i els HAPs. Les concentracions d'alguns HAPs detectats en l'aigua d'escorrentia es descriuen a la taula 1.7.

Taula 1.7 Recull de concentracions d'HAPs detectades en aigua d'escorrentia urbana.

CONTAMINANT	CONCENTRACIÓ $\mu\text{g L}^{-1}$	REFERÈNCIA
Acenafilè	0.02	Crabtree <i>et al.</i> (2006)
Acenaptè	0.02	
Antracè	0.05	
Naftalè	0.11	
Fenantrè	2.9	Bomboi i Hernandez, (1991)
	0.08	Crabtree <i>et al.</i> (2006)
	0.29	Stein <i>et al.</i> (2005)
Fluorantè	2.7	Bomboi i Hernandez, (1991)
	0.16	Crabtree <i>et al.</i> (2006)
Fluorè	0.03	
Pirè	1.9	Bomboi i Hernandez, (1991)
	0.16	Crabtree <i>et al.</i> (2006)
	0.42	Stein <i>et al.</i> (2005)
Benzo(a)fluorè	0.7	Bomboi i Hernandez, (1991)
Benzo(a)antracè	1.1	
		0.11
Crisè	1.4	Bomboi i Hernandez, (1991)
	0.12	Crabtree <i>et al.</i> (2006)
Benzo(b)fluorantè	0.14	
Benzo(k)fluorantè	0.6	Bomboi i Hernandez, (1991)
	0.09	Crabtree <i>et al.</i> (2006)
Benzo(e)pirè	0.4	Bomboi i Hernandez, (1991)
Benzo(a)pirè	1.1	
		0.15
Perilè	0.5	Bomboi i Hernandez, (1991)
Indeno(1,2,3-cd)pirè	0.2	
		0.11
Benzo(g,h,i)perilè	0.3	Bomboi i Hernandez, (1991)
	0.08	Crabtree <i>et al.</i> (2006)
HAPs totals	15.1-35.5	Bomboi i Hernandez, (1991)
	2.61	Göbel <i>et al.</i> (2007)
	30-70	Maltaby <i>et al.</i> (1995)
	5.59	Ngabe <i>et al.</i> (2000)
	1.51-12.5	Hwang i Foster, (2005)

1.3.3 TRACTAMENT DE L'AIGUA D'ESCORRENTIA

Els efectes de l'aigua d'escorrentia en el medi ambient ha propiciat l'aparició de mètodes que determinen les concentracions d'aquests contaminants que s'aboquen a medis aquàtics receptors (EPA, 1993) i guies de les “Bones Pràctiques de Gestió” (BPGs), referents amb aquest tipus d'aigües (CSIRO, 2006).

Concretament les BPGs es basen en tres principis:

1. Preservar els sistemes de tractament natural com serien les zones humides, els canals naturals o, la vegetació del costat de les corrents d'aigua.
2. Controlar la font d'origen, limitant els canvis de la quantitat i qualitat de l'aigua d'escorrentia.
3. Realitzar un control estructural a partir de l'ús de tecnologies de tractament que millorin la qualitat de l'aigua i controlin els abocaments.

El punt 3, implica l'aplicació de tecnologies que redueixen i/o eliminen el volum d'aquesta aigua d'escorrentia i, sistemes que eliminen els contaminants presents. Algunes d'aquestes mesures aplicades individual o conjuntament, impedeixen o redueixen la contaminació de l'aigua, i disminueixen els pics de vessament i volums finals (Conrad i Burch, 1995).

Hi ha estudis que demostren l'eficiència d'algunes estructures descrites en les BPGs donat que eliminen amb eficiència els contaminants adherits a partícules sòlides. Per contra, aquests sistemes no són molt efectius en l'eliminació de contaminants que es troben dissolts en l'aigua (Boving, 2002; Boving i Neary, 2006; Stanley, 1996).

Una de les mesures que es contempla en les BPGs és l'aplicació de sistemes urbans de drenatge sostenible (SUDS) amb la finalitat de millorar la qualitat de l'aigua i evitar les inundacions.

Hi ha diverses classificacions d'aquests sistemes en funció de la seva forma de funcionar o el lloc d'aplicació per exemple, així com de la mida de la partícula que es reté o s'elimina. En funció de la mida de partícula es parla de tres categories: primària, secundària i terciària.

Tractaments primaris

Aquests tractaments es basen en una separació física a partir de tècniques ràpides de sedimentació que eliminen deixalles i contaminants amb una mida superior a 1250 µm.

Hi ha una ampla varietat de tractaments primaris i varien en funció de la grandària, el rendiment o el cost. El tractament primari més freqüents són les trampes de deixalles que consisteixen en una estructura de malla, cistella, clavilles o tancs perforats a través del qual passa el flux i queden retinguts els sòlids més gruixuts (figura 1.12). Aquests sistemes són generalment fàcils d'instal·lar i poden retenir grans quantitats de material. Una de les limitacions més importants que tenen és la possibilitat d'obstrucció: si es bloquegen els porus de la barrera, els nivells d'aigua poden pujar i transportar les deixalles recollides a zones més apartades. Així doncs, aquests són sistemes que requereixen un manteniment constant.



Figura 1.12 Exemples de diferents tipus de trampes de deixalles. Font: www.parracity.nsw.gov.au.

Tractaments secundaris

Els tractaments secundaris engloben aquells sistemes que indueixen la sedimentació de les partícules més fines (de diàmetre de partícula de 1250 µm a 0.45 µm) o tècniques de filtració que eliminen els contaminants adherits a les partícules.

Aquests són sistemes molt freqüents perquè redueixen considerablement la concentració de contaminants, són econòmicament viables i requereixen de poc manteniment. Generalment, s'instal·len a la font de contaminació i es basen en afavorir la infiltració de l'aigua d'escorrentia com seria el cas de les franges filtrants, i/o en l'acumulació d'aquesta aigua per a donar temps al procés de sedimentació o infiltració, o a tractar-la posteriorment, com seria el cas dels dipòsits de retenció.

Les franges filtrants són franges de sòl amb vegetació, amples i amb poca pendent localitzades entre una superfície dura i el medi receptor de l'aigua d'escorrentia (Figura

1.13A). En aquest grup també hi ha els pous i les rases filtrants (amb poca profunditat: 1-3 m) que són estructures que contenen material drenant i es defineixen com a dipòsits subterranis que recullen i emmagatzemen l'aigua d'escorrentia i afavoreixen la infiltració (figura 1.13B); les superfícies permeables o estructures que permeten el pas vertical de l'aigua a través seu, fent possible la seva infiltració en el terreny (figura 1.13C); o les cunetes verdes o estructures lineals amb vegetació de base ampla dissenyades per emmagatzemar i transportar superficialment l'aigua d'escorrentia (figura 1.13D).



Figura 1.13 Exemples de tipus de tractaments secundaris. Fonts: LID Manual for Michigan; www.saviamedioambiente.com; <http://drenajesostenible.com/referencias>; Department of environmental conservation, New York (www.dec.ny.gov).

Els tractaments secundaris que controlen la font de contaminació es consideren l'estratègia més eficient per a la gestió de l'aigua d'escorrentia a llarg termini (Aryal *et al.* 2010), tot i que també hi ha tractaments secundaris que s'apliquen al final de la xarxa per tal d'allargar el temps de permanència de l'aigua d'escorrentia abans de ser abocada al medi receptor. Seria el cas dels dipòsits i els estanys de retenció (figura 1.14).



Figura 1.14 Exemple de dipòsit i estany de retenció, respectivament. Font: <http://drenajesostenible.com/referencias>.

Els dipòsits de retenció estan dissenyats per a l'emmagatzematge temporal de volums d'aigua d'escorrentia generats en la font de contaminació. Aquests sistemes afavoreixen la sedimentació i per tant, l'eliminació d'alguns contaminants. Els dipòsits de retenció es solen emplaçar en "zones mortes" o al costat d'estructures que poden produir aigua d'escorrentia.

Hi ha altres tractaments secundaris que eliminen els nutrients presents en l'aigua d'escorrentia com seria el cas dels sistemes de bioretenció. Un tipus de sistema de bioretenció són els estanys de retenció o llacs artificials que contenen aigua permanentment (de profunditat compresa entre 1.2 i 2 m) i vegetació aquàtica tan emergent com submergida. Aquests sistemes estan dissenyats per garantir llargs períodes de retenció (2 a 3 setmanes) i promoure la sedimentació i l'adsorció de nutrients per part de la vegetació.

Tractaments terciaris

Els tractaments terciaris engloben aquells sistemes que aporten mesures fisicoquímiques que milloren la sedimentació, filtració o adsorció i per tant, eliminen contaminants d'una mida inferior a 0.45 μm .

Aquests tractaments també eliminen contaminants adherits a les partícules i dissolts en l'aigua d'escorrentia. Els d'aiguamolls construïts i els sistemes que utilitzen filtres adsorbents són dos tipus de tractaments terciaris. Aquests sistemes són especialment eficients en zones aïllades on la concentració dels contaminants és reduïda, llocs on els sistemes de tractament secundari no es poden aplicar (en el cas de sòls molt argilosos i/o sorrencs) i en zones impermeables.

Hi ha molts estudis destinats a l'avaluació de l'aplicació d'aiguamolls construïts en el tractament d'aigües d'escorrentia perquè es tracta d'un sistema fàcil d'utilitzar, eficient, amb baixos costos de construcció i que necessita poc manteniment (Mungasavalli *et al.* 2006; Shutes *et al.* 1999; Terzakis *et al.* 2008). Tanmateix, l'inconvenient més important d'aquest sistema és la necessitat de suficient espai per a la seva construcció, el que suposa un problema si s'ha d'aplicar en zones urbanes on hi ha poca disponibilitat d'espai.

Un aiguamoll es defineix com una àrea de terra coberta de vegetació que pot estar ocasional o permanentment, plena d'aigua a diferents profunditats. Tan els aiguamolls naturals com els construïts són habitats que presenten una gran diversitat de plantes i microorganismes que descontaminen l'aigua, suposant una alternativa a les depuradores artificials. Terzakis *et al.* (2008) avaluen l'eficiència d'aquest sistema pel tractament de l'aigua d'escorrentia generada en una superfície de 2750 m² d'una zona Mediterrània, obtenint percentatges d'eliminació del 89% en el cas dels sòlids en suspensió, del 23 al 61% pels metalls pesats (coure, níquel, plom i zinc) i del 59% d'una mescla de 16 HAPs. Bulc i Slack (2003), descriuen uns percentatges d'eliminació del 69% en el cas dels sòlids en suspensió i del 90% dels metalls pesats, en el cas d'un aiguamoll construït que comprenia una superfície de 36 m² d'una autopista a Eslovènia.

Els sistemes de tractament que es basen en l'ús de filtres solucionen el problema de l'espai que suposa l'aplicació d'una tecnologia com els aiguamolls pel que són més accessibles. Aquesta metodologia es basa en el disseny d'un sistema que comprèn una capa d'un material amb capacitats adsorbents (zeolites, carbó actiu o sorra, majoritàriament). Els sistemes amb carbó actiu i zeolites per exemple, s'utilitzen quan es demana que l'aigua de sortida presenti una elevada qualitat i els sistemes amb sorra són especialment eficients en zones que presenten una elevada impermeabilitat (CSIRO, 2006). Aquests tractaments es consideren una tecnologia prometedora per a la reducció de contaminants, tan els que es troben adherits a les partícules com els dissolts, sempre i quan l'adsorbent seleccionat presenti una elevada afinitat pels contaminants presents en l'aigua a tractar. L'eliminació dels contaminants es dona per processos físics i químics com seria el cas de la sedimentació, precipitació, adsorció o intercanvi iònic, entre altres. Els resultats bibliogràfics per aquest sistema de tractament mostren eficiències molt elevades en l'eliminació de contaminants i aquests resultats depenen, en part, de les capacitats adsorbents del material aplicat. Zhou *et al.* (2003) descriu percentatges d'eliminació del 95% en el cas d'una mescla d'HAPs i d'un 70 a un 90% dels metalls

pesats (coure, zinc i plom), utilitzant un filtre de torba. Birch *et al.* (2005) desenvolupen un sistema de filtració que es basa en un mix de zeolita i sorra (proporció 1:6) i obté uns percentatges d'eliminació del 68% pel coure, 52% pel zinc, 50% en el cas dels sòlids en suspensió, 62.5% dels olis minerals i 65% del nitrogen total. Fuerhacker *et al.* (2011) avaluen un sistema que es basa en una sèrie de capes emplenades amb diferents adsorbents (zeolites, vermiculites, compòsit i carbó actiu), per tal d'incrementar l'eficiència del tractament i obtenen uns percentatges d'eliminació de: 75% dels sòlids en suspensió, 75% del coure, 73% del zinc, 83% d'una barreja de 16 HAPs, 93% de l'oli mineral, 71% del nitrogen i 52% del TOC. Boving i Neary (2007) desenvolupen un filtre amb fibra de fusta i descriuen uns percentatges d'eliminació d'HAPs del 18.5% al 35.6% després de 1 a 9 setmanes. Tot i que els resultats d'aquest sistema a "escala laboratori" són molt bons, els resultats de la seva aplicació a "escala real" són escassos.

Els SUDS són només una solució parcial si pensem a llarg termini, ja que no podran fer front al futur creixement urbà. Alguns cops són insuficients perquè tenen un disseny petit pels volums que es generen. Aquest fet es pot comprovar quan es donen inundacions locals i problemes de qualitat de l'aigua com a resultat de fortes precipitacions a les zones receptores de l'aigua d'escorrentia. Per aquest motiu, ja s'estan plantejant altres solucions amb la finalitat optimitzar la gestió integral de l'aigua de pluja i arribar a obtenir espais urbans més sostenibles a llarg termini.

1.3.4 NORMATIVA RELATIVA A LA QUALITAT DE L'AIGUA D'ESCORRENTIA

Actualment en el marc Europeu no hi ha cap normativa, ni nacional, ni Europea, que especifiqui valors límits pels paràmetres de qualitat d'aquest tipus de contaminació. Hi ha alguna aproximació a la legislació francesa (Décret du 2 juillet 2008) i del Regne Unit (BS 815, 2009) com a guies de suport per a l'ús domèstic de l'aigua d'escorrentia.

La Política Ambiental Europea, en relació amb la gestió dels desbordaments durant l'època de pluja, inclou entre els seus principis fonamentals: la conservació, protecció i millora de la qualitat de l'aigua i la utilització racional dels recursos naturals. Tanmateix, l'objectiu de la Directiva 91/271/EEC de tractament d'aigües residuals urbanes és reduir el nivell de contaminació de les aigües superficials a causa de la contaminació difusa i la posterior generació de l'aigua d'escorrentia. Tenint en compte el marc legal mencionat, sembla clar que s'hauran d'implementar sistemes per evitar el impacte de l'aigua

d'escorrentia, ja sigui a partir de la millora i proposta de noves tecnologies que redueixin el volum i/o la càrrega contaminant d'aquest tipus d'aigües.

La reducció de l'impacte de l'aigua d'escorrentia es pot plantejar doncs, a partir de la seva regeneració i reutilització en diferents usos. Tot i que no hi ha cap normativa a nivell Europeu que especifiqui valors límits pels paràmetres de qualitat d'aquest tipus de contaminació, a nivell espanyol es pot perdre com a normativa de referència el Real Decret 1620/2007 referent a la reutilització d'aigües depurades. Aquesta normativa no ha estat elaborada per a l'aprofitament de l'aigua d'escorrentia, i no és del tot adequada per aquesta finalitat, però és l'únic text legal que especifica els paràmetres de qualitat i VMAs segons l'ús final de l'aigua tractada. Aquesta normativa estableix els VMAs dels paràmetres de qualitat, la freqüència mínima de mostreig i els mètodes d'anàlisi. Els dos primers canvien en funció de l'ús final previst.

En aquest estudi es pretén avaluar l'aplicació del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia i proposar els possibles usos de l'aigua tractada. Per aquest motiu, s'han tingut en compte els VMAs de la terbolesa i els sòlids en suspensió (SS), especificats en el RD 1620/2007 en funció del seu ús final (taula 1.8).

Taula 1.8 Diferents usos de l'aigua regenerada d'acord el RD 1620/2007, valors màxims admissibles (VMAs) de la terbolesa i els sòlids en suspensió (SS).

ÚS	DESCRIPCIÓ DE L'ÚS	TERBOLESA (UNT)	SÒLIDS SUSPENSÍO (mg L ⁻¹)
Urbà	Residencial : -rec de jardins privats. -descarrega d'aparells sanitaris.	2	10
	Serveis: - rec de zones verdes urbanes: parcs, camps esportius i semblants. - neteja de carrers. - sistemes contra incendis. - rentat industrial de vehicles.	10	20
Agrari	Rec de cultius amb un sistema d'aplicació de l'aigua que permeti el contacte directe de l'aigua regenerada amb les parts comestibles per a l'alimentació humana en fresc.	10	20
	Rec de productes per a consum humà com a sistema d'aplicació d'aigua que no evita el contacte directe de l'aigua regenerada amb les parts comestibles, però el consum no és fresc sinó, amb un tractament industrial posterior. Rec de pastures per al consum d'animals productors de llet i de carn. Aqüicultura.	-	35
	Rec localitzat de cultius llenyosos que impedeixen el contacte de l'aigua regenerada amb els fruits consumits en l'alimentació humana. Rec de cultius de flors ornamentals, vivers, hivernacles sense contacte directe amb l'aigua regenerada amb les produccions. Rec de cultius industrials no alimentaris, vivers, farratges, cereals i llavors oleaginoses.		
Industrial	Aigües de procés i neteja, excepte en la indústria alimentària.	15	35
	Aigües de procés i neteja, per a ús en la indústria alimentària.	-	
	Torres de refrigeració i condensadors evaporatius.	1	5
Recreatiu	Rec de camps de golf.	10	20
	Llacs, masses d'aigua i cabals circulants ornamentals en els que esta prohibit l'accés públic a l'aigua.	-	35
Ambiental	Recàrrega d'aqüífers per percolació localitzada a través del terreny.	-	35
	Recàrrega d'aqüífers per injecció directa.	2	10
	Rec de boscos, zones verdes i d'altres tipus no accessibles al públic. Silvicultura.	-	35
	Altres usos ambientals (manteniment d'aigüamolls, caudals mínims i semblants).	A estudiar en cada cas	

A més a més, també s'han tingut en compte els VMAs dels sòlids en suspensió i la demanda química d'oxigen (DQO) descrits en el Real Decret 509/1996 pel tractament d'aigües residuals urbanes, per tal de disposar de més informació sobre les implicacions del l'ús del suro com a biosorbent en la qualitat de l'aigua tractada.

Igualment, com el RD 1620/2007 i el RD 509/1996, no contempen la concentració final d'HAPs, s'han tingut en compte els límits establerts per la Directiva 2013/39/UE i el RD 1138/1990. Aquests, especifiquen VMAs per a diferents tipus d'HAPs utilitzats en aquest estudi.

Un dels usos que es contempla en el RD 1620/2007 és l'industrial. En aquest sentit, el present estudi també avaluarà la possibilitat de reutilitzar l'aigua d'escorrentia tractada per a la bullida de les planxes de suro. L'aigua de bullida de les planxes de suro ha de complir el "Código Internacional de Prácticas Taponeras" (Systecode) per aquest motiu, també s'han tingut en compte els VMAs per als paràmetres de qualitat que s'hi especifiquen (taula 1.9 i 1.10).

Taula 1.9 Paràmetres i VMAs per les aigües de bullida de les planxes de suro establerts per Systecode.

PARÀMETRE	UNITATS	VMAs
pH	Unitats de pH	$5.5 \leq \text{pH} \leq 9.5$
Terbolesa	UNT	< 4
Oxidabilitat	mg l ⁻¹ O ₂	< 5.0
Clor residual lliure	mg l ⁻¹ Cl ₂	< 0.1
Ferro	µg l ⁻¹	< 200
Manganès	µg l ⁻¹	< 50
Pesticides organoclorats (individual)¹	µg l ⁻¹	< 0.10
Pesticides organoclorats (total)	µg l ⁻¹	< 0.50
2,4,6 – tricloroanisol (TCA)	ng l ⁻¹	< 2
2,4,6 – triclorofenol (TCP)	µg l	< 0.10
2,3,4,6 – tetraclorofenol (TeCP)	µg l	< 0.10
Pentaclorofenol (PCP)	µg l ⁻¹	< 0.10

¹ A la taula 1.10, s'especifica el llistat de pesticides organoclorats a controlar de manera individual.

Taula 1.10 Pesticides a controlar en l'aigua de bullida, segons Systecode.

PESTICIDA	ESPECIFICACIÓ	PESTICIDA	ESPECIFICACIÓ
1,2,3,4 – tetraclorobenzè	< 10 µg l ⁻¹	cis – epoxiheptaclor	< 10 µg l ⁻¹
1,2,3,5 – tetraclorobenzè		trans – epoxiheptaclor	
1,2,4,5 – tetraclorobenzè		Hexaclorobenzè	
Aldrín		Hexacloro-butadiè (HCBd)	
α – endosulfan		Isodrín	
β – endosulfan		Metoxiclor	
a – hexaclorociclohexà (a-HCH)		op – diclorodifenildicloroetilè (op-DDE)	
b – hexaclorociclohexà (b-HCH)		pp – diclorodifenildicloroetilè (pp'-DDE)	
d – hexaclorociclohexà (d-HCH)		op – diclorodifeniltricloroetà (op-DDT)	
γ – hexaclorociclohexà (γ-HCH) (lindà)		pp' – diclorodifeniltricloroetà (pp'-DDT)	
Dieldrín		op – diclorodifenildicloroetà (op-DDD)	
Endrín		pp' – diclorodifenildicloroetà (pp'-DDD)	
Hexacloroetà		Pentaclorbenzè	
Heptaclor		Telodrín	

D'acord amb els resultats obtinguts, s'han proposat diferents usos per a l'aigua d'escorrentia tractada amb el suro mitjançant un procés de biosorció.

1.3.5 PROCESSOS D'ELIMINACIÓ D'HAPs

El potencial efecte carcinogen, mutagènic i teratogènic associat als HAPs ha propiciat el desenvolupament de diverses tecnologies destinades a la seva eliminació. Els processos d'eliminació d'aquests compostos es basen en mètodes químics, físics i biològics. Els HAPs són generalment resistents i no s'eliminen fàcilment pels mètodes fisicoquímics tradicionals com seria el cas de la floculació, coagulació, sedimentació o filtració, per aquest motiu es solen completar o substituir per mètodes químics o biològics (biodegradació).

Els processos químics són tecnologies molt eficients en l'eliminació dels HAPs. Aquests processos poden degradar o convertir els contaminants orgànics en compostos no tòxics, menys perillosos, o en productes intermedis que poden ser fàcilment degradats pels microorganismes. Els processos químics es poden classificar en processos

convencionals, d'oxidació avançada i de sorció (o biosorció). Aquest últim es pot considerar un cas especial de procés químic.

Processos químics convencionals

Els processos químics convencionals utilitzen ozó, peròxid d'hidrogen o permanganat de potassi que són oxidants clàssics i, tot i que tenen una elevada eficiència d'eliminació, estan relacionats amb l'aparició de diversos problemes associats al procés de descontaminació. Un exemple d'aquest inconvenient es dona quan s'utilitza clor, ja que s'ha demostrat que pot reaccionar amb la matèria orgànica de l'aigua i produir hidrocarburs halogenats carcinògens i mutàgens com els trihalometans i els àcids haloacètics, coneguts com a subproductes de desinfecció (Shih i Lederberg, 1976).

Els processos químics convencionals més freqüents són l'ozonització i la fotòlisi directa.

Ozonització. L'eliminació d'HAPs presents en l'aigua per ozonització implica dos mecanismes: una oxidació directa dels compostos per l'ozó i una oxidació indirecta pels radical hidroxils (OH^\cdot) obtinguts de la transformació de l'ozó a pH bàsic. L'eliminació d'HAPs per ozonització depèn del pH de la solució: a pH bàsic es veu afavorida la transformació de l'ozó i es dona més oxidació indirecta, mentre que a pH àcid predomina l'oxidació directa.

Els radicals hidroxils són compostos molt oxidants i relativament inespecífics, de manera que reaccionen amb compostos aromàtics com els HAPs mitjançant la captació de àtoms d'hidrogen o l'addició de dobles enllaços. La molècula d'ozó a més, pot reaccionar directament amb els dobles enllaços dels HAPs trencant-los mitjançant mecanismes electrofílics.

L'ozonització doncs, és un mètode no selectiu, pel que qualsevol material oxidable reaccionarà amb el agent oxidant i per aquest motiu és un procés que consumeix grans quantitats de reactiu i pot generar compostos no desitjables. L'elevat cost que suposa la instal·lació i manteniment d'un sistema d'aquest tipus i l'elevada energia d'alimentació del sistema són altres desavantatges del procés (Litter i Quici, 2010).

Fotòlisi directa. La fotòlisi directa és un dels processos químics més eficients per a l'eliminació d'HAPs en sistemes aquosos. Wang *et al.* (1999) van obtenir percentatges d'eliminació d'antracè i crisè del 88.3% i 89.6%, a partir de concentracions inicials de 44,7

$\mu\text{g L}^{-1}$ i $97 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament i, sota irradiació solar durant 40 minuts en el cas de l'antracè i 240 minuts en el ca del crisé.

Aquest procés consisteix en l'absorció de llum per part dels HAPs provocant la seva excitació. La molècula d'HAP excitada té dos destins: tornar al seu estat natural dissipant l'energia o transformar-se en compostos radicals i electrons lliures. D'altra banda, els electrons lliures poden reaccionar amb l'oxigen de l'aigua generant radicals oxigen que poden oxidar els HAPs i els cations radicals dels HAPs, generant compostos intermedis que posteriorment es poden mineralitzar.

Tot i que la fotòlisi directa és un procés de degradació comú que es dona de manera natural en ambients aquosos, en alguns casos produeix compostos intermedis que poden resultar tòxics. La fotòlisi directa a més, sembla ser un tractament menys eficient que d'altres on la radiació es combina amb un agent oxidant com el peròxid d'hidrogen o l'ozó, com es comentarà posteriorment.

Processos d'oxidació avançada (POA)

Els processos d'oxidació avançada es caracteritzen per la generació de radicals hidroxil altament oxidants capaços de mineralitzar gran quantitat de contaminants aquosos en aigües residuals

Glaze *et al.* (1987) van definir els processos d'oxidació avançada com el conjunt de processos que involucren l'obtenció i l'ús de radicals hidroxils i un compost amb elevat poder oxidant. La majoria de POA combinen els tractaments amb ozó, peròxid d'hidrogen, radiacions UV, diòxid de titani, reactiu de Fenton per produir radicals hidroxils. Tot i això, cal remarcar que no tots els processos englobats dins aquest grup generen radicals hidroxils i que en alguns casos, no és l'únic compost oxidant implicat en el procés.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, els radicals hidroxils són compostos altament reactius i relativament inespecífics.

Els POA es poden classificar en processos fotoquímics o no fotoquímics en funció de la utilització o no de radiacions lluminoses en el procés (taula 1.11).

Taula 1.11 Classificació dels processos fotoquímics i no fotoquímics.

P. FOTOQUÍMICS	P. NO FOTOQUÍMICS
Ultraviolat de buit (VUV/H ₂ O)	Oxidació en aigua sub i supercrítica
UV/O ₃	Ozó amb H ₂ O ₂ (O ₃ /H ₂ O ₂)
UV/H ₂ O ₂	Fenton i relacionats
Foto Fenton i relacionades	Oxidació electroquímica
Fotocatàlisis heterogènia:	Descàrrega electrohidràulica i ultrasons
- amb semiconductors	Plasma no tèrmic
- amb sensibilitzadors	Radiòlisi i tractament amb feixos d'electrons

L'eficiència de cadascun d'aquests processos depèn de diversos factors com la concentració de l'agent oxidant, la intensitat de UV/VIS, el temps de reacció, el pH, la quantitat de radicals que es generen, les propietats fisicoquímiques i la concentració inicial d'HAPs a tractar o la composició química de la matriu sobre la que s'apliquen.

Entre les avantatges d'aquests POA cal destacar:

- ✓ Els contaminants es destrueixen, no es concentren ni canvien.
- ✓ Es pot arribar a la mineralització total dels contaminants orgànics.
- ✓ Generalment, no generen residus que s'hagin de tractar posteriorment.
- ✓ Els reactius utilitzats es degraden durant el procés fins a transformar-se en productes no tòxics.
- ✓ Són processos útils per a l'eliminació de contaminants resistents als tractaments convencionals o mètodes biològics. Aquests processos es poden combinar amb un tractament biològic posterior.
- ✓ Serveixen per eliminar contaminants que es troben a baixes concentracions.
- ✓ Generalment, milloren les característiques organolèptiques de l'aigua tractada.

L'inconvenient més important d'aquests POA és l'elevat cost dels reactius implicats, del manteniment i/o de l'elevat consum elèctric necessari per a obtenir l'ozó i/o les làmpades d'UV. En aquest últim cas però, el consum energètic es pot veure reduït a patir de l'ús de tècniques de fotocatàlisi solar que consisteixen en utilitzar l'energia solar per a la degradació dels contaminants.

Biosorció

La sorció és un procés alternatiu als mètodes químics convencionals pel tractament de les aigües contaminades amb HAPs. La biosorció és un tipus específic de sorció en que la fase sòlida es coneix com a biosorbent o material d'origen biològic.

La sorció/biosorció és un dels mètodes més utilitzats per eliminar una ampla varietat de contaminants orgànics presents en l'aigua. Aquest procés es considera el millor mètode de tractament d'aigua contaminada degut a la seva elevada capacitat d'eliminació (pot arribar a ser del 99.9%), la seva eficiència per eliminar contaminants orgànics tan solubles com insolubles, el seu potencial d'aplicació, baix cost i senzillesa pel que fa a l'operativitat (Ali *et al.* 2012).

Generalment, les tecnologies de tractament d'HAPs tenen un cost econòmic elevat (al voltant dels 9.1 a 409.5 euros per metre cúbic d'aigua tractada), excepte en el cas de la sorció/biosorció (de l'ordre de 4.5 a 182 euros per metre cúbic d'aigua tractada) (Ali *et al.* 2012). A més a més, els processos químics comentats anteriorment o altres tecnologies com l'oxidació biològica, l'intercanvi iònic, l'electròlisi i l'extracció amb solvents, poden ser mètodes poc eficients en el cas de tractament d'aigües amb concentracions traça d'HAPs. La sorció/biosorció en canvi, ha demostrat ser un mètode eficaç per a l'eliminació de contaminants orgànics persistents i s'està avaluant com una alternativa a la resta de processos degut a que es tracta d'un procés econòmic i respectuós amb el medi ambient.

1.4 BIOSORCIÓ

La sorció és un procés que engloba dos fenòmens: l'absorció i l'adsorció. L'absorció és la incorporació d'una substància en un estat a un altre estat diferent (és a dir, els líquids absorbits en un sòlid, o els gasos que poden ser absorbits per l'aigua). L'adsorció per contra, és l'adherència física o mitjançant enllaços químics de les molècules sobre una superfície. Aquest procés implica l'acumulació de molècules de solut en una interfase que separa dos fases, o gas-líquid, o líquid-líquid, o gas-sòlid o líquid-sòlid. En aquest estudi, únicament es tindrà en compte l'adsorció líquid-sòlid, on s'extreu matèria de la fase líquida, normalment aquosa (l'adsorbat) i es concentra en la superfície de la fase sòlida (o adsorbent). Tal i com s'ha comentat anteriorment, la biosorció és una subcategoria de la sorció en que l'adsorbent és una matriu biològica.

Així doncs, el concepte de biosorció es pot descriure com un procés de retenció i concentració de substàncies indesitjades presents en una solució aquosa en la superfície d'un material biològic com a conseqüència d'una elevada afinitat entre el biosorbent i l'adsorbat.

1.4.1 CARACTERÍSTIQUES DEL PROCÉS DE BIOSORCIÓ

Des de l'aparició del primer estudi que avaluava la capacitat d'eliminació de coure a partir de l'ús d'espores de *Trillera tricini* i *Ustilago crameni* l'any 1902, s'han publicat uns 3.000 articles científics relacionats amb els processos de biosorció.

Tecnologies basades en la biosorció

Tot i que la seva aplicació principal es centra en el tractament d'aigües contaminades, la biosorció té altres usos, com seria el cas de la seva utilització en les formulacions de nutrients tan per animals com vegetals, i la recuperació de metalls com l'or i la plata.

En el cas de les formulacions de nutrients, la biomassa adsorbeix microelements o elements traça que són essencials en la nutrició animal i vegetal a través del procés d'adsorció i s'utilitzen per exemple, com a additius per a pinsos per tal de complementar la dieta del bestiar. Alguns materials tenen un elevat contingut de minerals intrínsec o la capacitat natural d'adsorbir i acumular-los. Aquest seria el cas de les espècies *Pithophora varia* Wille, *Enteromorpha prolifera* i *Vaucheria* sp., macroalgues que poden enriquir-se fàcilment amb minerals essencials per a la nutrició animal.

En el cas dels processos de biosorció relacionats amb la recuperació d'alguns metalls, destaca la macroalga *Sargassum natans* que presenta una capacitat d'adsorció d'or superior a les resines comercials utilitzades per aquesta aplicació: 6.4 meq ions d'or i 0.35- 5.0 meq ion or, respectivament.

La biosorció com a tractament d'aigües és l'aplicació més estudiada i referenciada. Aquest procés s'aplica en el tractament d'aigües residuals especialment quan la concentració de contaminant és inferior a 100 mg L⁻¹ i/o, on l'ús d'altres mètodes de tractament són ineficaços o massa costosos.

Avantatges i inconvenients del procés de biosorció

Els avantatges més rellevants de la biosorció front els tractaments convencionals són (Kratochvil i Volesky, 1998):

- ✓ Es tracta d'una tecnologia de baix cost degut al baix cost dels materials biosorbents, la escassa necessitat de reactius i el baix consum energètic del procés.
- ✓ Presenta una alta eficiència especialment quan la concentració de l'adsorbat és baixa es a dir, quan les tècniques convencionals es mostren ineficients.
- ✓ És un procés més selectiu que alguns processos convencionals.
- ✓ Genera menys residus químics i biològics donat que després del procés de biosorció, l'únic residu que es genera és el biosorbent esgotat després de successius cicles.
- ✓ No s'afegeixen nutrients.
- ✓ Es possible la regeneració d'alguns biosorbents pel que es poden realitzar successius cicles d'adsorció i desorció.
- ✓ Hi ha la possibilitat de recuperació del contaminant després del procés de regeneració pel que s'obté una solució concentrada del compost d'interès. Això és interessant per exemple en el cas dels metalls.
- ✓ Permet la valorització dels residus que s'utilitzen com a biosorbents.
- ✓ Al utilitzar materials residuals que no necessiten una carbonització prèvia, el impacte ambiental es redueix considerablement si es compara amb adsorbents tradicionals com el carbó actiu.

Els inconvenients més importants als que ha de fer front aquesta tecnologia són:

- ✓ Les tècniques convencionals estan àmpliament extenses i són molt conegudes per els diferents sectors industrials, el que dificulta la substitució dels uns pels altres.
- ✓ En alguns casos es necessària la caracterització prèvia de l'aigua a tractar ja que el contacte dels biosorbents amb altres compostos presents en les aigües a tractar pot generar canvis a les capacitats de retenció, disminuint l'eficàcia del procés.
- ✓ La selecció del biosorbent s'ha de fer tenint en compte la seva disponibilitat i el seu cost, per tal de fer possible la seva aplicació a gran escala.

El gran nombre de patents relacionades amb els processos de biosorció és una prova de l'eficiència d'aquest sistema de tractament. Algunes d'aquestes patents es centren en la millora de la capacitat de biosorció dels materials biològics per exemple, a partir de la seva modificació o immobilització. Aquest seria el cas de Serbus *et al.* (1973) que desenvolupen un nou biosorbent destinat al tractament de metalls pesats que conté parts biològiques (plantes o algues) i parts polimèriques insolubles (patent 3725291), o Mubarakovna *et al.* (2007) que desenvolupen un biosorbent per eliminar contaminacions derivades del petroli que es basa en la immobilització de microorganismes en un adsorbent hidrofòbic (patent 20070202588).

Un dels factors més importants per obtenir un procés de biosorció aplicable industrialment és la possibilitat de recuperar el biosorbent després del tractament. En aquest sentit, també existeixen patents de sistemes de recuperació d'aquesta biomassa com seria el cas de McHale i Bustard (2002), que desenvolupen un sistema basat en l'electrodifusió assistida per facilitar la separació (patent 6395143). En aquest cas, el biosorbent es tanca dins un sistema de membrana connectat a un elèctrode i permet l'eliminació de diversos contaminants com els metalls o colorants presents en solucions aquoses.

Aplicació del procés de biosorció a gran escala

La biosorció és un procés on es donen diferents tipus d'interaccions que poden estar influenciades per un gran nombre de factors, des de les propietats intrínseques de l'adsorbat i el biosorbent, fins a les propietats del procés. Tots aquests factors s'han de tenir en compte alhora de dissenyar un procés de biosorció a gran escala (taula 1.12).

L'anàlisi de la influència de cadascun d'aquests factors en el procés de biosorció en qüestió, és un requisit previ per comprendre el mecanisme, optimitzar-lo si cal, i valorar la seva possible aplicació a gran escala. El fet que la biosorció permeti l'ús d'una gran

varietat de materials de diferent naturalesa fisicoquímica, incrementa la complexitat del procés.

Taula 1.12 Aspectes a considerar alhora de plantejar l'aplicació d'un procés de biosorció a gran escala (Park *et al.* 2010).

FACTORS	ASPECTES A CONSIDERAR
Biosorbent	<ul style="list-style-type: none"> • Tipus • Disponibilitat • Processos de preparació • Especificitat respecte al contaminant a tractar • Capacitat de biosorció • Resistència mecànica • Possibilitat de regeneració i reutilització
Mecanismes de biosorció	<ul style="list-style-type: none"> • Processos implicats • Possibilitat d'optimitzar els mecanismes implicats
Efluent i paràmetres fisicoquímics del procés de biosorció	<ul style="list-style-type: none"> • Volum d'efluent • Composició química de l'efluent • Tipus d'HAPs a tractar • Concentració inicial dels HAPs • Paràmetres fisicoquímics del procés: temperatura, pH, velocitat agitació • Possibilitat de reutilització

1.4.2 BIOSORBENTS: TIPUS I PROCESSOS DE PREPARACIÓ

La recerca i aplicació dels biosorbents sorgeix perquè tot i que l'adsorció és un mètode efectiu per a l'eliminació de contaminants, en alguns casos l'adquisició i la regeneració de l'adsorbent pot ser costosa. Els adsorbents més utilitzats a nivell industrial d'acord amb el volum de vendes són: el carbó actiu, els tamisos moleculars, el gel de sílice i l'albumina activa (Ali *et al.* 2012).

El carbó actiu és l'adsorbent més utilitzat pel tractament d'aigües arreu del món. El seu procés d'obtenció consisteix en la deshidratació, carbonització i activació de la matèria vegetal, que generalment és fusta i antracita. El producte obtingut és un material altament

porós amb una àrea superficial de 600 a 2000 m² g⁻¹ i una estructura de porus ben definida (generalment, l'obertura dels porus és 1.5 nm).

Tot i que aquest material és un adsorbent molt versàtil i amb moltes aplicacions industrials, el seu elevat cost ha incentivat la recerca de subproductes per a la obtenció de carbó actiu, i de nous materials adsorbents de baix cost, els biosorbents (Streat *et al.* 1995).

En general, la biomassa que s'utilitza com a biosorbent prové de residus agroindustrials que estan disponibles sense, o a baix cost, i/o d'organismes que es poden obtenir fàcilment i en grans quantitats de la natura, o que es poden produir específicament amb finalitats biosorbents. Durant l'última dècada, els estudis es centren en l'ús de fibres naturals i residus agrícoles com el sucre de canya i les cloves d'algunes espècies vegetals (Nkansah *et al.* 2012).

De biosorbents n'hi ha de molts tipus ja que poden ser bacteris, fongs, algues, residus industrials, residus agrícoles, residus naturals, entre d'altres. Vijayaraghavan *et al.* (2008) van evidenciar que els processos de biosorció que utilitzen biomassa morta són més viables que els que utilitzen microorganismes vius, degut a que aquests últims impliquen l'aparició de complicacions addicionals durant la seva aplicació com seria el cas de la necessitat de subministrament de nutrients.

Per aquest motiu, la major part dels biosorbents utilitzats són biomassa morta. Les cèl·lules mortes poden ser fàcilment emmagatzemades i es poden utilitzar durant llargs períodes de temps i a més, no tenen problemes de toxicitat de metalls ni la necessitat de nutrients. No obstant, l'ús de biomassa morta també presenta una sèrie de desavantatges relacionades amb la etapa de separació i pèrdua de biomassa del sistema després de la regeneració, la mala resistència mecànica del biosorbent, i si la mida de partícula és petita, la seva aplicació en sistemes discontinus i continus es complica. Alguns d'aquests problemes es poden solucionar amb un bon mètode d'immobilització, implicant l'increment del cost del sistema o buscant altres biosorbents que presentin propietats específiques que permetin superar aquests inconvenients.

La composició i reactivitat química de la superfície del biosorbent determina els mecanismes de retenció dels adsorbats i condiciona en gran mesura la seva capacitat d'eliminació. Per altra banda, les propietats físiques com la densitat, porositat, resistència mecànica o mida i forma de la partícula, poden condicionar la seva possible utilització a gran escala, per exemple en el cas de l'obtenció de columnes de llit fix.

En el cas del tractament d'HAPs, alguns biosorbents estudiats es descriuen a la taula 1.13 juntament amb el valor del coeficient de distribució (K_d), per tal de valorar la capacitat de biosorció de cadascun dels biosorbents descrits, malgrat que és difícil comparar aquests valors degut a les diferents condicions experimentals aplicades per a la seva obtenció. El coeficient de distribució és un paràmetre que estima la distribució de l'adsorbat entre el biosorbent i la fase líquida (Chen *et al.* 2011).

Taula 1.13 Alguns exemples de biosorbents d'HAPs i el coeficient de distribució obtingut per cada HAP avaluat.

CATEGORIA	EXEMPLES	HAPs ¹	log K _d (l kg ⁻¹)	FONT	
Residus vegetals	Xips de fusta	FEN	3.40	Chen <i>et al.</i> (2011)	
	Raigràs (<i>Lolium multiflorum</i>)	FEN	3.44		
	Pela de taronja	FEN	3.47		
	Fulla de bambú		FEN		3.57
			NAF		2.25
			ACE		3.13
			FLUO		3.15
			PIR	4.18	
	Fulla de pi	FEN	3.72		
	Arrel i brots d'usarda (<i>Lolium multiflorum</i> L.)	FEN	3.37	Zhu <i>et al.</i> (2007)	
	Arrel i brots de tomata (<i>Lycopersicon esculentum</i> Mill.)	FEN	3.40		
	Arrel i brots d'alfals (<i>Mendicago sativa</i> L.)	FEN	3.32		
	Arrel i brots de patata (<i>Solanum tuberosum</i> L.)	FEN	3.62		
	Arrel i brots de pastanaga (<i>Daucus carota</i> L.)	FEN	3.70		
	Arrel i brots de carbassó (<i>Cucurbita moschata</i> Poir.)	FEN	3.52		
	Arrel i brots de carbassa (<i>Cucurbita pepo</i> L.)	FEN	3.62		
	Arrel i brots de cogombre (<i>Cucumis sativus</i> L.)	FEN	3.66		
	Fulles de te	FEN	3.52-4.05	Lin <i>et al.</i> (2007)	
	Escorça de pi	FEN	3.53	Li <i>et al.</i> (2010)	
	Closca de coco verd		NAF	1.26	Crisafully <i>et al.</i> (2008)
			ACE	1.38	
	Bagàs de la canya de sucre		ANT	1.42	
			PIR	1.58	
NAF			1.22		
Cutícula de fulla de pebrot (<i>Capsicum annuum</i>)		ACE	1.23		
		ANT	1.26		
		PIR	1.33		
		FEN	4.88		
Cutícula de fulla de tomatera (<i>Solanum lycopersicum</i>)		FEN	4.88	Chefetz, (2003)	
		NAF	3.32	Chen <i>et al.</i> (2005)	
		FEN	4.82		
Cutícula de fulla de poma (<i>Malus domestica</i>)		NAF	3.33		
		NAF	3.25	Chen <i>et al.</i> (2008)	
Cutícula de fulla de poma (<i>Malus domestica</i>)		NAF	3.57-3.22	Li i Chen (2009)	
Pela de patata (<i>Solanum tuberosum</i>)		FEN	4.21		
Pela de raïm (<i>Vitis heyneana</i> Roem. Et Schult)		FEN	4.53		
Pela de tomata (<i>Solanum lycopersicum</i>)		FEN	4.61		
Pela de poma (<i>Malus domestica</i>)		FEN	4.73		
Bacteris	<i>Acinetobacter</i> sp.	FEN	3.99	Stringfellow i Alvarez-Cohen (1999)	
	<i>Escherichia coli</i>	FEN	3.72		
	<i>Gordona bronchialis</i>	FEN	4.55		
	<i>Micrococcus luteus</i>	FEN	3.39		
	<i>Mycobacterium parafortuitum</i>	FEN	4.14		
	<i>Nostocodia</i>	FEN	4.04		
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	FEN	3.68		
	<i>Pseudomonas fuorescens</i>	FEN	4.04		
	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	FEN	3.69-3.75		
	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	FEN	4.17		

1. INTRODUCCIÓ

	<i>Rhodococcus rhodochrous</i>	FEN	4.47	
Fongs	Fongs lignocel·lulòsics	FEN	3.83	Chen <i>et al.</i> (2010)
Algues	<i>Botryococcus braunii</i>	FEN	4.13	Salloum <i>et al.</i> (2002)
	<i>Sargassum hemiphyllu</i>	FEN	3.83	Chung <i>et al.</i> (2007)
Matèria orgànica natural	Cel·lulosa,	FEN	2.98	Salloum <i>et al.</i> (2002)
	Col·lagen	FEN	4.47	
	Lignina	FEN	4.03	
	Cutícula de mangle	FEN	4.19	Lin i Chen, (2009)
	Pela de raïm	FEN	4.54	
	Pela de patata	FEN	4.21	
	Pela de tomata	FEN	4.61	
	Pela de poma	FEN	4.73	Crisafully <i>et al.</i> (2008)
	Quitosan	NAF	0.70	
		ACE	0.74	
		ANT	0.94	
		PIR	1.00	
Quitina	NAF	1.15		
	ACE	1.18		
	ANT	1.23		
	PIR	1.30		
Fibres de fusta naturals	FEN	3.60-3.67	Huang <i>et al.</i> (2006)	
	PIR	4.07-4.15		
Biosorbents modificats	Fibres de fusta sotmeses a un procés de blanquejat	FEN	3.24-3.26	Huang <i>et al.</i> (2006)
		PIR	3.86-3.91	
	Fibres de fusta sotmeses a un procés d'hidròlisi a baixa temperatura	FEN	4.03-4.15	
		PIR	4.40-4.49	
Fuller de pi sotmeses a hidròlisi àcida	FEN	3.76-3.80	Li <i>et al.</i> (2010)	
Geosorbents i sorbents abiòtics	Carbons naturals	FEN	4.83-6.31	James <i>et al.</i> (2005)
	Carbó de fusta artificial	FEN	5.19-7.20	
	Carbó actiu	FEN	5.70-5.90	
	Torba esgotada natural	NAF	2.83	Tang <i>et al.</i> (2010)
		FEN	4.11	
		PIR	4.94	
	Torba esgotada modificada	NAF	3.0	
		FEN	4.41	
PIR		4.94		

¹ACE: acenafilè, ANT: antracè, FEN: fenantrè, FLUO: fluorantè, NAF: naftalè, PIR: pirè.

La majoria dels biosorbents que es presenten a la taula 1.14, corresponen a residus vegetals que provenen de les pràctiques agrícoles, del sector de la fusta o de la gestió forestal (restes de poda, branques, arbres morts...). Aquest tipus de biomassa pot provocar problemes ambientals si es va acumulant sense control pel que, la seva utilització com a biosorbents implica la reducció dels problemes ambientals associats, la reducció de l'acumulació d'un material amb baix valor afegit i la seva reutilització i

valorització. Aquests materials vegetals es presenten com a potencials biosorbents degut a la seva disponibilitat, facilitat de tractar-los fins a obtenir materials més eficients i la seva elevada afinitat pels HAPs.

Tot i que alguns d'aquests biosorbents ja es comercialitzen, la biosorció no es considera una tecnologia àmpliament avaluada des de el punt de vista industrial.

Pel que fa al sistema de preparació dels biosorbents, el procés engloba un conjunt d'etapes que es representen a la figura 1.15. El nombre i tipus de processos a aplicar dependrà en part de les propietats del biosorbent.

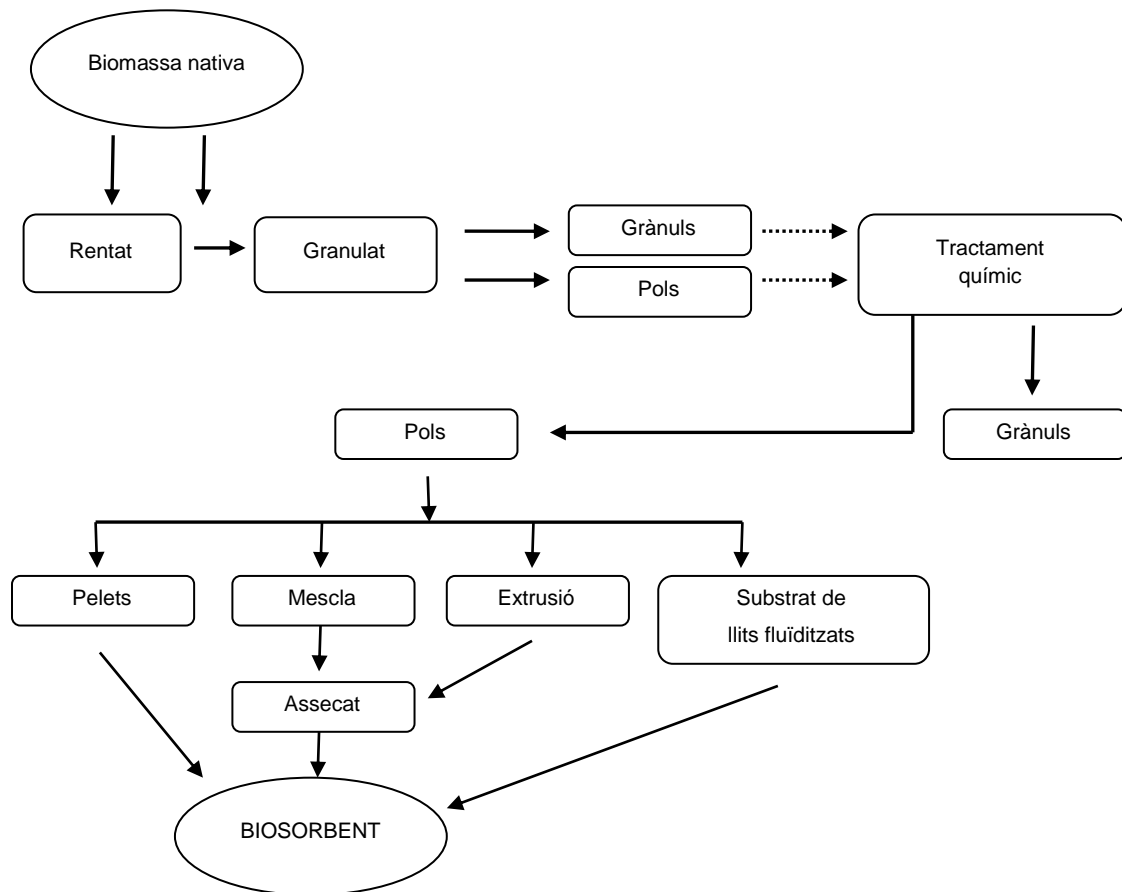


Figura 1.15 Esquema dels diferents processos de preparació dels biosorbents (Vieira i Volesky, 2000).

Generalment, la preparació implica un procés de trituració i determinació de la granulometria per tal d'obtenir partícules de material amb el diàmetre desitjat. A més a més, en alguns casos la preparació també implica una etapa d'inactivació a partir d'un rentat amb una solució àcida o base (tractament químic) abans de sotmetre's a un procés de secat. Si la biomassa són grànuls, el biosorbent ja està llest per a ser utilitzat però, en

el cas de la pols són necessaris altres tractaments abans de poder ser utilitzada com seria el cas de l'obtenció de pelets, mescles, materials obtinguts mitjançant un procés d'extrusió o directament com a substrat de llits fluïditzats.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, les propietats físiques d'aquests materials com seria el cas de la densitat, la porositat, el diàmetre de partícula o la resistència mecànica del biosorbent condicionen l'aplicació o no, de tècniques addicionals com serien la immobilització o l'encapsulament degut a que els materials originals presenten diàmetres de partícula massa petits, són poc resistents o s'han de recuperar després del procés de biosorció.

En aquest cas, un cop preparats els biosorbents es procedeix a realitzar una mescla amb un polímer sintètic en el cas de la immobilització o amb un material inorgànic en el cas de voler incrementar la resistència mecànica. Els processos als que s'ha de sotmetre el material biosorbent depenen doncs de la naturalesa del material utilitzat i del procés sobre el que s'aplica, permeten que el producte final adopti les propietats necessàries per realitzar el procés de biosorció amb èxit.

El nombre i tipus d'etapes que s'han d'aplicar condicionen la viabilitat tècnica i econòmica del procés industrial, pel que s'han de tenir en compte alhora de seleccionar el biosorbent per un determinat procés de biosorció. Per aquest motiu, la recerca de nous biosorbents es centra en trobar materials amb major resistència mecànica que els descrits anteriorment i/o que facin possible la seva regeneració amb un nombre mínim de processos, amb l'objectiu final de fer més viable el procés de biosorció a gran escala.

1.4.3 EL SURO COM A BIOSORBENT D'HAPs

El suro es presenta com una bona alternativa per a ser utilitzat com a biosorbent. A la literatura i concretament a l'Environmental Protection Agency dels EUA, ja es fa referència a aquest material. La utilització del suro com part d'un sistema pel tractament de vessaments de petroli és la primera aplicació comercial relacionada amb les seves propietats adsorbents (Corticeira Amorim, 2009).

Tal i com s'ha comentat anteriorment, un dels aspectes a tenir en compte alhora de plantejar l'aplicació d'un procés de biosorció a gran escala, és la selecció del biosorbent. La recerca de nous biosorbents que millorin l'aplicació del procés de biosorció a gran escala és continua. Aquesta recerca és continua degut a la implicació que tenen les

propietats del biosorbent alhora de valorar la viabilitat tècnica i econòmica del procés de biosorció a gran escala.

Entre les propietats que ha de reunir un biosorbent i que estan presents en el suro cal destacar:

- ✓ La seva disponibilitat perquè es tracta d'un material econòmicament viable.
- ✓ Presenta una elevada capacitat d'adsorció per diferents tipus de contaminants.
- ✓ La seva capacitat per configurar una xarxa micro i macroporosa semblant a la de les resines sintètiques i per tant, una elevada superfície d'adsorció.
- ✓ Presenta un elevat contingut de carboni i oxigen. Aquest paràmetre està relacionat amb la capacitat de biosorció.
- ✓ La seva resistència mecànica i a la degradació: alta resistència a l'abradió i alta estabilitat tèrmica.
- ✓ La possibilitat de regeneració un cop esta saturat.
- ✓ No és tòxic pel medi ambient.

En comparació amb altres biosorbents estudiats, el suro presenta unes propietats físiques i mecàniques no descrites anteriorment i que en general, estan relacionades amb seva elevada estabilitat i resistència mecànica. Aquestes característiques implicarien la reducció del nombre de processos de preparació ja sigui perquè no caldria aplicar processos que incrementin la resistència mecànica del material i/o per a fer possible la seva regeneració.

Per aquests motius, l'ús de suro com a biosorbent per a l'eliminació de diferents tipus de contaminants s'està estudiant des de fa uns anys. S'ha valorat la seva aplicació en l'eliminació de metalls pesats com el coure (Chubar *et al.* 2003, 2004; Hanzlík *et al.* 2004; Villaescusa *et al.* 2000,2002), zinc (Chubar *et al.* 2003, 2004; Kanawade i Gaikwad, 2011), níquel (Chubar *et al.* 2003, 2004; Villaescusa *et al.* 2000,2002), plom (López-Mesas *et al.* 2011; Mota *et al.* 2006), crom trivalent (Machado *et al.* 2002), crom hexavalent (Fiol *et al.* 2003; Sfaksi *et al.* 2014), plata (Hanzlík *et al.* 2004) i cadmi (Hanzlík *et al.* 2004; López-Mesas *et al.* 2011), pesticides com els piretroides, permetrina, deltametrina, fenvalerat, lambda cialotrina, bifentrina (Domingues, 2005) i α -cipermetrina (Domingues *et al.* 2007), urani (Psareva *et al.* 2005), fenols volàtils (Karbowski *et al.* 2010), paracetamol (Villaescusa *et al.* 2011) i els cloroanisols (Barker *et al.* 2001; Capone *et al.* 1999).

La qualitat d'un biosorbent s'avalua en funció de la quantitat de solut que pot arribar a retenir i/o immobilitzar, i aquesta informació es pot obtenir a partir del valor de la capacitat

d'adsorció màxima del suro per a diferents tipus de contaminants. Tot i que és molt difícil extreure conclusions de la comparació de les capacitats d'adsorció màximes, donat que cada experiment s'ha dut a terme a partir d'unes condicions experimentals determinades, a la taula 1.14 es presenten aquests valors obtinguts en diversos estudis.

Taula 1.14 Capacitats d'adsorció màximes del suro com a biosorbent de diferents tipus de contaminants obtingudes a partir de l'ajustament del model de Langmuir.

COMPOST	GRANULOMETRIA DE SURO (mm)	q_{\max} (mg g ⁻¹)	REFERÈNCIA
Metalls pesats			
Coure (II)	0.05-0.1	12.0	Chubar <i>et al.</i> (2003)
	0.05-0.1	20	Chubar <i>et al.</i> (2004)
	-	2.96	Villaescusa <i>et al.</i> (2000)
Zinc (II)	0.05-.01	12.0	Chubar <i>et al.</i> (2004)
Níquel (II)	0.05-0.1	10	
	0.05-0.1	8.1	Chubar <i>et al.</i> (2003)
	-	4.10	Villaescusa <i>et al.</i> (2000)
Plom	0.5-1	1.35	López-Mesas <i>et al.</i> (2011)
	1-2	5.3	Mota <i>et al.</i> (2006)
Crom trivalent	0.2-0.35	6.30	Machado <i>et al.</i> (2002)
Crom hexavalent	1.0-1.5	17.0	Fiol <i>et al.</i> (2003)
Cadmi	0.5-1	2.39	López-Mesas <i>et al.</i> (2011)
Mercuri	0.5 -1	18.59	Lopes <i>et al.</i> (2014)
Pesticides			
Bifentrina	1-2	0.26	Domingues <i>et al.</i> (2005)
	3-4	0.55	
α cipermetrina	1-2	0.303	Domingues <i>et al.</i> (2007)
	3-4	0.136	
Fenols			
Guaiacol	20	0.125	Karbowski <i>et al.</i> (2010)
4- metilguaiacol	20	0.159	
4 - etilguaiacol	20	0.164	
4 - propilguaiacol	20	0.18	
4 - vinilguaiacol	20	0.237	
4 - etilfenol	20	0.134	
Eugenol	20	0.306	
Fàrmacs			
Paracetamol	0.63-0.75	0.99	Villaescusa <i>et al.</i> (2011)

1.4.4 MECANISMES DE BIOSORCIÓ

El procés de biosorció es dona quan l'adsorbat presenta una gran afinitat pel biosorbent de manera que aquest queda retingut en la seva superfície mitjançant diferents forces. En funció de la naturalesa d'aquestes forces parlem de sorció física o fisorció i sorció química o quimisorció.

En la fisorció, l'adsorbat es manté unit a partir de forces de Van der Waals que inclouen el conjunt d'interaccions electrostàtiques i el conjunt de forces que s'estableixen entre molècules o àtoms i que no es poden considerar ni enllaços covalents, ni enllaços iònics (seria el cas de les interaccions ió-dipol; dipol-dipol, forces d'atracció o de dispersió de London i les forces de repulsió de Van der Waals). Així doncs, es tracta d'una interacció dèbil que no altera la naturalesa química de l'espècie adsorbida i, com no implica ni la compartició, ni la transferència d'electrons, és reversible. La fisorció no és un procés específic i l'adsorbat es pot distribuir per tota la superfície de l'adsorbent pel que es pot donar una adsorció multicapa. L'adsorció de la majoria de substàncies orgàniques presents en l'aigua amb carbó actiu és de naturalesa física.

En la quimisorció en canvi, es formen enllaços químics (covalents i/o iònics) entre l'adsorbat i l'adsorbent pel que es tracta d'una interacció més forta que la fisorció i acostumen a ser processos irreversibles. En aquest cas, l'espècie adsorbida pateix una transformació o modificació deguda a les interaccions químiques amb l'adsorbent pel que necessita una energia d'activació superior que en el cas de la fisorció. En la quimisorció, l'adsorbat s'uneix a llocs específics de l'adsorbent i com implica la formació d'enllaços químics, el procés s'atura després de la formació d'una monocapa en la superfície.

En la majoria de fenòmens d'adsorció es dona una combinació de les dos forces descrites anteriorment. El coneixement del tipus de força predominant en el nostre procés d'adsorció és important per exemple, alhora de plantejar-nos la possibilitat de regeneració de l'absorbent: la fisorció s'adapta bé als processos de regeneració mentre que la quimisorció generalment, destrueix la capacitat de regeneració de l'adsorbent.

Un altre paràmetre a tenir en compte alhora d'estudiar els mecanismes de biosorció és la composició química de la paret cel·lular del biosorbent, ja que les reaccions es donen en la superfície del material i condiciona el procés de biosorció. La paret cel·lular és una estructura formada majoritàriament per compostos com polisacàrids, proteïnes, lípids, lignina i suberina (en el cas del suro) que contenen determinats grups funcionals: hidroxils, carboxils, amino, ésters... que tenen un paper clau en el procés de biosorció

com a centres actius del biosorbent. Tot i això, la presència d'un o d'uns determinats grups funcionals no són garantia de que es doni biosorció ja que poden intervenir determinades barreres de tipus estèric o conformacional. Així doncs, la importància de cada grup funcional en un procés de biosorció depèn de la quantitat de centres actius amb aquest grup, de la seva accessibilitat, del seu estat químic (o disponibilitat) i de la seva afinitat per l'adsorbat. La presència de compostos polars i aromàtics sembla ser un dels factors responsables de la capacitat adsorbent d'un material. En el cas dels contaminants orgànics presents en l'aigua, la lignina (compost format per una fracció aromàtica important) es considera la principal responsable de la seva reducció, ja que els biosorbents amb major contingut de lignina són els que presenten major afinitat per aquests tipus de contaminants.

Hi ha diverses tècniques analítiques que aporten informació sobre la superfície i l'estructura del biosorbent com serien la titulació, l'espectroscòpia infraroja de Fourier (FTIR) o la microscòpia electrònica de rastreig (MER) (figura 1.16).

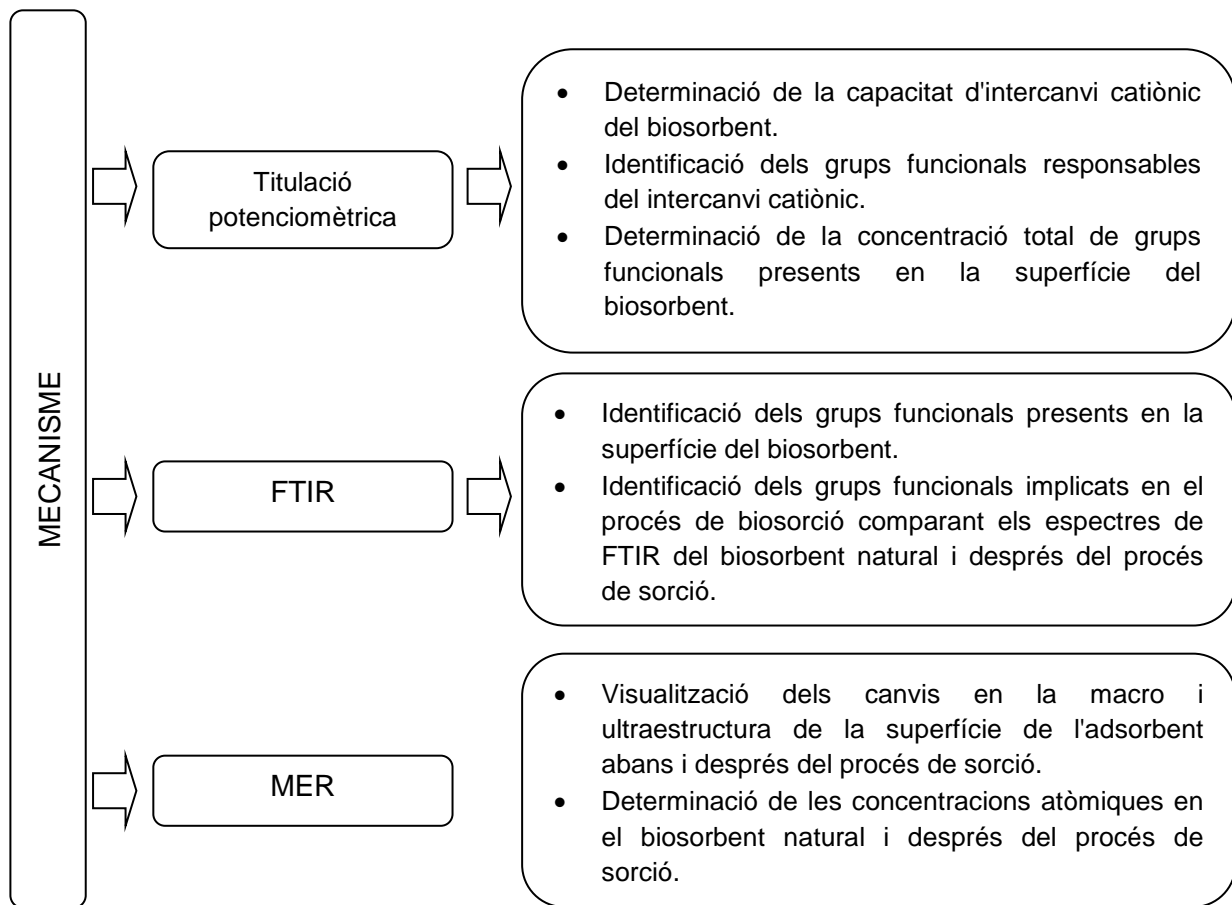


Figura 1.16 Tècniques utilitzades en l'estudi del procés de biosorció. (Michalak *et al.* 2013).

La caracterització d'aquests grups funcionals o centres actius i la identificació de les forces d'interacció que es donen en un procés de biosorció, aporten informació sobre el mecanisme de biosorció i faciliten l'optimització de les condicions d'operació del procés millorant el seu rendiment.

Un cop identificat el o els mecanismes de biosorció, un altre aspecte que cal considerar són els paràmetres que afecten el procés. Aquests paràmetres fan referència al tipus de biosorbent i efluent, i als paràmetres fisicoquímics del procés de biosorció.

1.4.5 CARACTERÍSTIQUES DE L'EFLUENT I PARÀMETRES FISICOQUÍMICS DEL PROCÉS DE BIOSORCIÓ

Les característiques de l'efluent a tractar com serien el volum, la composició química o els paràmetres fisicoquímics del procés com la temperatura, el pH o la velocitat d'agitació són factors que s'han de tenir en compte alhora d'avaluar el procés. En el cas del procés de sorció d'HAPs:

- **Volum de l'efluent**

L'eliminació dels HAPs durant els primers estadis d'un procés de biodegradació és ràpida degut a la fàcil accessibilitat dels llocs d'unió biosorbent-adsorbat, i va disminuint a mesura que incrementa el volum d'efluent.

- **Composició química de l'efluent**

La presència de diferents tipus de contaminants en la solució afecta la capacitat d'adsorció. La presència de dos tipus d'HAPs en una mateixa solució per exemple, disminueix la capacitat d'adsorció de cadascun d'ells segurament per la competència que s'estableix entre ells per ocupar els llocs d'unió entre el biosorbent i l'adsorbat (Li *et al.* 2010; Stringfellow i Alvarez-Cohen 1999).

La presència d'ions en l'efluent és un altre paràmetre que s'ha de considerar ja que afecta el percentatge d'eliminació d'HAPs durant el procés de biosorció. Chung *et al.* (2007), evidencien que l'addició de clorur de sodi té un efecte negatiu sobre la capacitat d'adsorció de fenantrè utilitzant *Sargassum hemiphyllum* com a biosorbent. En aquest cas, la presència d'ions en la solució afecta la solubilitat del fenantrè degut a que els enllaços que s'estableixen entre les molècules d'aigua i els ions són més forts que els que

s'estableixen amb el fenantrè, pel que aquest compost es troba menys disposat a interaccionar amb altres superfícies com la del biosorbent.

- **Tipus d'HAPs a tractar**

Els estudis que determinen la capacitat d'adsorció d'un mateix biosorbent respecte diferents HAPs, mostren que hi ha diferències en funció del tipus d'HAP a tractar. La capacitat d'adsorció del biosorbent depèn de les propietats estructurals de l'adsorbat. Xing (1997) evidencien que com més apolar és el compost i major nombre d'anells aromàtics presenta la seva estructura, major és el valor de la capacitat d'adsorció del biosorbent.

En la bibliografia existeixen alguns estudis comparatius de les característiques d'adsorció d'un biosorbent amb diferents HAPs. És el cas de Li *et al.* (2010) que utilitzen l'escorça de pi com a biosorbent, determinen que la capacitat d'adsorció del pirè és superior a la del fenantrè i, Chen *et al.* (2005) que evidencien que en el cas de la cutícula de fulla de pebrot l'adsorció de fenantrè es superior a la del naftalè.

- **Concentració inicial dels HAPs**

Pel que fa a la concentració inicial dels HAPs, s'ha observat que a més concentració més adsorció degut l'increment de la probabilitat de col·lisió entre el biosorbent i l'adsorbat (Chung *et al.* 2007).

- **Paràmetres fisicoquímics del procés: velocitat d'agitació, temperatura, pH i temps d'agitació**

Chung *et al.* (2007) avaluen l'efecte d'alguns paràmetres fisicoquímics (velocitat d'agitació, la temperatura o el pH) del procés de biosorció de fenantrè utilitzant *Sargassum hemiphyllum* com a biosorbent. En aquest cas, evidencien que la velocitat d'agitació afecta la capacitat d'adsorció de manera que com més velocitat, més contacte entre l'adsorbat i el biosorbent. En el cas de la temperatura (tenint en compte un interval de 20 a 35°C) sembla no afectar la capacitat d'adsorció màxima del biosorbent suggerint que la reacció d'adsorció de fenantrè per aquest tipus de biosorbent és majoritàriament endotèrmica. Les temperatures elevades afavoreixen el procés de biosorció mitjançant l'increment de l'activitat en la superfície del biosorbent i l'augment de l'energia cinètica. En general però, els processos de biosorció es donen a temperatura ambient per evitar possibles danys a l'estructura del biosorbent com a conseqüència d'estar exposats a elevades temperatures.

Pel que fa al pH i a diferència d'altres tipus d'adsorbats com els metalls pesats, en el cas dels HAPs el pH de la solució no afecta la capacitat d'adsorció del biosorbent (Saad *et al.* 2014). Pel que fa al temps d'agitació, l'eliminació d'antracè és superior en el primer moment de contacte i després va disminuint gradualment fins arribar a estabilitzar-se. L'adsorció ràpida en l'etapa inicial pot ser deguda a una major disponibilitat dels llocs d'unió del biosorbent per les molècules de adsorbat.

1.4.6 AVALUACIÓ DEL SURO COM A BIOSORBENT D'HAPs

Un procés de biosorció es pot estudiar a partir de la realització d'experiments en discontinu o en continu, en agitació constant. La informació proporcionada pels dos tipus d'experiments és diferent: mentre que els estudis en discontinu aporten informació sobre l'equilibri del procés i la capacitat d'adsorció del biosorbent, els estudis en continu pretenen avaluar la viabilitat de la tecnologia. Els dos tipus d'experiments també aporten informació sobre l'efecte que exerceixen cadascun dels factors implicats en el procés en un espai de temps relativament curt.

En aquest estudi, s'ha avaluat un procés de biosorció sòlid-líquid on una solució contaminada amb l'adsorbat (HAPs) s'ha posat en contacte amb el biosorbent sòlid (el suro), dins un recipient tancat amb agitació continua. La finalitat ha estat determinar les capacitats de sorció i obtenir informació sobre el procés.

Biosorció en discontinu

La biosorció en discontinu és una primera fase per avaluar l'afinitat de biosorbent per un tipus de contaminant.

El procés de sorció implica l'eliminació de l'adsorbat de la fase líquida i la seva concentració en la fase sòlida, de manera que la quantitat d'adsorbat que queda en la fase líquida està en equilibri dinàmic amb la quantitat d'adsorbat que es concentra a la fase sòlida.

La forma més usual de representar aquesta distribució biosorbent/adsorbat és a partir de les isoterms de sorció. Els assaigs en discontinu permeten obtenir les isoterms de sorció i els valors òptims d'alguns paràmetres que influeixen en el procés de sorció.

Aquests assaigs consisteixen en barrejar una quantitat determinada de suro amb dissolucions preparades a diferents concentracions d'HAPs. Entre els avantatges

d'aquests assaigs estan la rapidesa alhora d'obtenir resultats i al fet de poder treballar a petita escala.

Estudi de l'equilibri d'adsorció: isoterms d'adsorció

L'estudi de l'equilibri d'adsorció es realitza a partir de les isoterms d'adsorció a temperatura constant, que són gràfics on es representa la quantitat de contaminant adsorbit per unitat de massa de suro (o capacitat d'adsorció) en funció de la concentració de contaminant que hi ha en la solució en l'equilibri.

Aquestes isoterms presenten diferents formes en funció del sistema en qüestió, proporcionant informació qualitativa sobre el procés de biosorció o la superfície recoberta per l'adsorbat.

La classificació més acceptada de les isoterms d'adsorció en fase líquida és la que proposen Giles i Smith (Giles *et al.* 1960), que les divideixen en 4 tipus en funció de la forma del primer tram, i en diferents subtipus en funció de la forma del tram final (figura 1.17).

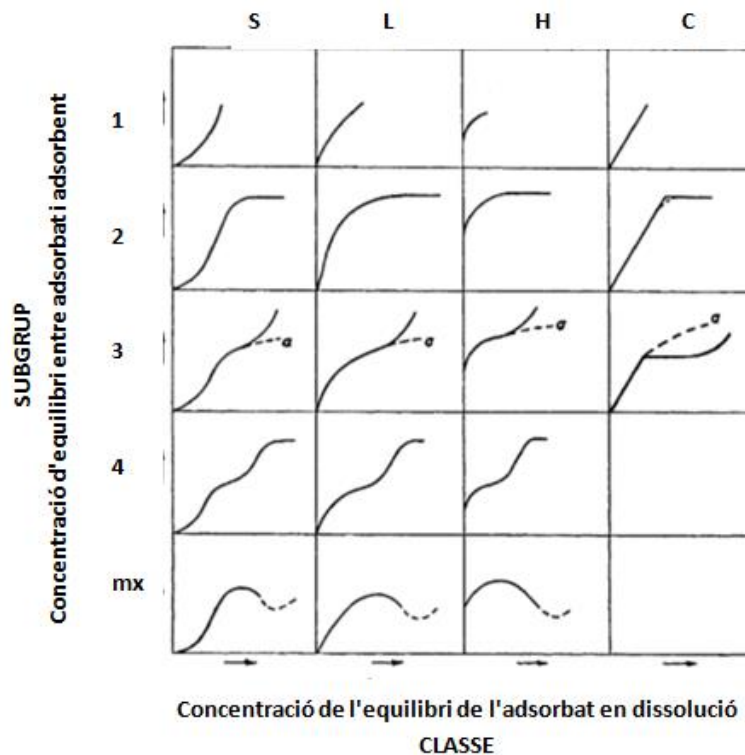


Figura 1.17 Classificació de Giles de les isoterms d'adsorció en dissolució (Giles *et al.* 1960).

Si s'analitzen individualment:

- **Isotermes de tipus S.** Són còncaves respecte a l'eix de les coordenades pel que l'adsorció es veu afavorida a mesura que augmenta la concentració de la fase líquida. En aquests processos es donen fenòmens d'adsorció cooperativa es a dir, que hi ha associacions col·laterals entre les molècules adsorbides. Aquest tipus d'isotermes es produeixen quan l'atracció entre l'adsorbat i l'adsorbent és moderada i es donen fenòmens de competència per els centres actius entre l'adsorbat, les molècules de dissolvent o altres adsorbats. Aquest seria el cas de l'adsorció de fenols sobre l'alúmina.
- **Isotermes de tipus L** (o de Langmuir). Són còncaves respecte l'eix de les abisses pel que a mesura que augmenta la concentració de la fase líquida, la quantitat adsorbida augmenta lentament. Aquesta isoterma correspon a una adsorció monocapa: la quantitat d'adsorbat retingut augmenta fins arribar a un valor màxim que correspon al recobriment de tota la superfície de l'adsorbent, en monocapa. Aquest tipus d'isotermes es donen quan hi ha una forta atracció entre l'adsorbat i l'adsorbent i és característica d'un procés únicament de quimisorció. Aquest seria el cas de l'adsorció de molts derivats fenòlics en dissolució aquosa sobre carbó actiu.
- **Isotermes de tipus H** (o d'alta afinitat). Aquest és un cas especial de les isotermes de tipus L en que el solut presenta tanta afinitat per la fase sòlida que a dissolucions diluïdes es troba totalment adsorbit, o pràcticament no és pot detectar en la dissolució. Això es pot veure amb la forma del tram inicial de la isoterma és vertical. Un exemple d'aquesta isoterma és la retenció de pigments sulfonats sobre alúmines.
- **Isotermes de tipus C** (o de partició constant). Aquesta isoterma presenta una forma lineal fins assolir la capacitat d'adsorció màxima, que és quan es produeix un canvi bruscat en un tram horitzontal. Aquest tipus d'adsorció indica que l'adsorbat presenta major afinitat per l'adsorbent que pel dissolvent. La forma lineal indica que el solut penetra fins a zones inaccessibles pel dissolvent. Un exemple d'aquest tipus d'isoterma és l'adsorció de fenols en dissolució aquosa sobre polipèptids sintètics.

La segona classificació de les isotermes fa referència al mecanisme de sorció. Les corbes del subgrup 1 representen sistemes en els que la monocapa no s'ha completat. En les

corbes dels subgrups 2, 3 i 4 s'identifica el punt en que s'ha completat la monocapa i, després comença l'ocupació de la segona capa que queda complerta en les isoterms del subgrup 4. En el subgrup mx, s'arriba a un punt en que les interaccions de Van der Waals adsorbat-adsorbat sobrepassen les interaccions adsorbat-adsorbent de manera que part de l'adsorbat retingut es desadsorbeix.

Determinació de la capacitat d'adsorció

Les isoterms no només descriuen l'equilibri del procés sinó que també permeten determinar la capacitat d'adsorció d'un determinat adsorbent per un determinat adsorbat. La determinació d'aquesta capacitat d'adsorció, en diferents condicions del procés (canviant els valors dels factors que poden influenciar el procés de biosorció), permet seleccionar els valors òptims de cadascun dels factors estudiants pel procés de biosorció i, obtenir més informació sobre el procés de sorció.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, les isoterms d'adsorció es defineixen com la relació entre la quantitat de solut adsorbit per unitat de massa de l'adsorbent o capacitat d'adsorció, i la concentració de solut en l'equilibri. La determinació de la capacitat d'adsorció del suro es realitza quan s'assoleix el temps d'equilibri o temps de contacte entre el solut i el biosorbent en que ja no hi ha més canvis en la concentració de solut. Aquesta determinació es basa en el balanç de matèria del procés de biosorció: la quantitat de solut que “desapareix” de la solució, deu estar retingut en l'adsorbent (Volesky, 2007).

La qualitat d'un biosorbent s'avalua en part, en funció de la quantitat de solut que pot arribar a retenir i/o immobilitzar per tant, com més gran és el valor de la capacitat d'adsorció, millor és el biosorbent. Aquesta informació es pot obtenir visualment a partir de la comparació d'isoterms tal i com et pot veure a la figura 1.18. En aquesta figura es veuen representades dos isoterms i en aquest cas, l'adsorbent “B” presenta una capacitat d'adsorció superior a concentracions d'equilibri del solut més baixes (concentració de solut de 10 mg L^{-1}) respecte adsorbent “A”. En general es diu que l'adsorbent "B" té més afinitat per l'adsorbat que l'adsorbent "A".

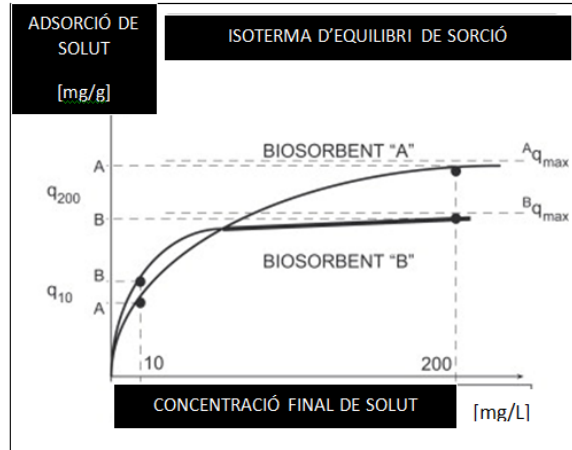


Figura 1.18 Exemple comparatiu de dos biosorbents a partir de les isoterms d'adsorció obtingudes en condicions d'equilibri (Volesky, 2007).

Modelització de l'equilibri d'adsorció

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la caracterització dels equilibris d'un procés de sorció es fa mitjançant la determinació de les isoterms de sorció. Generalment, aquests equilibris adsorbent-adsorbat es modelitzen mitjançant les isoterms d'adsorció de Freundlich o de Langmuir, que són els model més freqüents per a representar-les.

Model de Langmuir. Aquest és el model no lineal més comú per a representar l'adsorció homogènia. L'equació de Langmuir (1918) es va desenvolupar inicialment per a l'adsorció de gasos i el seu ús està restringit a les isoterms de tipus L.

Les suposicions d'aquest model són:

- El procés d'adsorció es dona sobre una superfície homogènia.
- Es forma una monocapa d'adsorbat sobre la superfície de l'adsorbent quan s'arriba a la saturació o adsorció màxima.
- L'energia d'adsorció és constant.
- Les molècules adsorbides es mantenen immòbils és a dir, no existeix migració de l'adsorbat sobre la superfície de l'adsorbent.

En la bibliografia existeixen nombrosos exemples de l'aplicació d'aquest model. De fet, en més del 50% de les publicacions que tenen referències a la base de dades científica *Web of Science with Conference Proceedings* que inclouen la modelització de la biosorció, utilitzen el model de Langmuir.

Model de Freundlich. Aquest és el primer model empíric que es va utilitzar amb èxit pel cas de l'adsorció en sistemes sòlid-líquid (Freundlich i Heller, 1939).

Les suposicions d'aquest model són:

- a) El procés d'adsorció es dona sobre una superfície heterogènia.
- b) Els llocs actius presenten diferents afinitats de manera que primer s'ocupen els de major afinitat i després la resta.
- c) Les molècules adsorbides no interaccionen entre elles

Biosorció en continu

Un cop s'ha comprovat l'afinitat del biosorbent per un determinat contaminant, la segona fase correspon als assaigs en continu. Aquests assaigs avaluen el comportament del procés de sorció a escala pre-industrial. Igualment, proporcionen informació sobre les capacitats d'eliminació del procés a gran escala i el comportament hidrodinàmic del sistema. En aquest cas, l'assaig en continu ha permès l'elaboració d'un model d'utilitat.

Biosorció en columnes de llit fix

El sistema de columna de llit fix (up-flow packed bed reactor) és un dels més utilitzats per tal de dur a terme assaigs al laboratori, perquè és un sistema efectiu, econòmic i que en general, funciona bé en l'estudi dels processos de biosorció (Chu, 2004; Volesky *et al.* 2003).

La dinàmica del comportament de la columna en llit fix es pot descriure a partir de l'obtenció de les corbes de trencament o representació de l'evolució de la concentració d'adsorbat durant el temps o volum d'efluent que passa per la columna al llarg del seu funcionament.

Les corbes de trencament s'obtenen emplenant una columna (o llit fix) amb el biosorbent a estudiar, fent fluir a través seu una solució amb l'adsorbat i determinant la concentració d'adsorbat en l'efluent al llarg del temps. El temps o volum que passa des de el inici de l'assaig fins que la concentració d'adsorbat present en l'efluent arriba a un valor determinat, generalment relacionat amb el límit d'adsorbat permès legalment o amb un percentatge respecte la concentració inicial, s'anomena temps o volum de trencament. Aquest paràmetre permet determinar el volum d'aigua amb adsorbat que es pot tractar amb una columna de biosorbent, tenint en compte les condicions assajades. En aquest estudi, s'ha pres com a volum de trencament, el volum d'efluent que passa des de el inici

de l'assaig fins que la concentració d'adsorbent en l'efluent arriba al 5% de la concentració inicial (Aloulou *et al.* 2006).

Generalment, quan la concentració d'adsorbat en l'efluent supera el límit permès, la columna s'hauria de canviar i/o regenerar. Tot i això, en els assaigs a escala laboratori és interessant saturar completament la columna (mantenir-la en funcionament fins que la concentració d'adsorbat en l'efluent sigui la mateixa que la concentració inicial) per tal de poder obtenir més informació sobre el rendiment del procés (Aksu, 2005).

La posició general de la corba de trencament al llarg de l'eix o volum de l'efluent (o temps) depèn de la capacitat d'adsorció de la columna respecte la quantitat de solut afegit (Chu, 2004). La representació del funcionament d'un sistema en columna amb llit fix es pot veure a la figura 1.19.

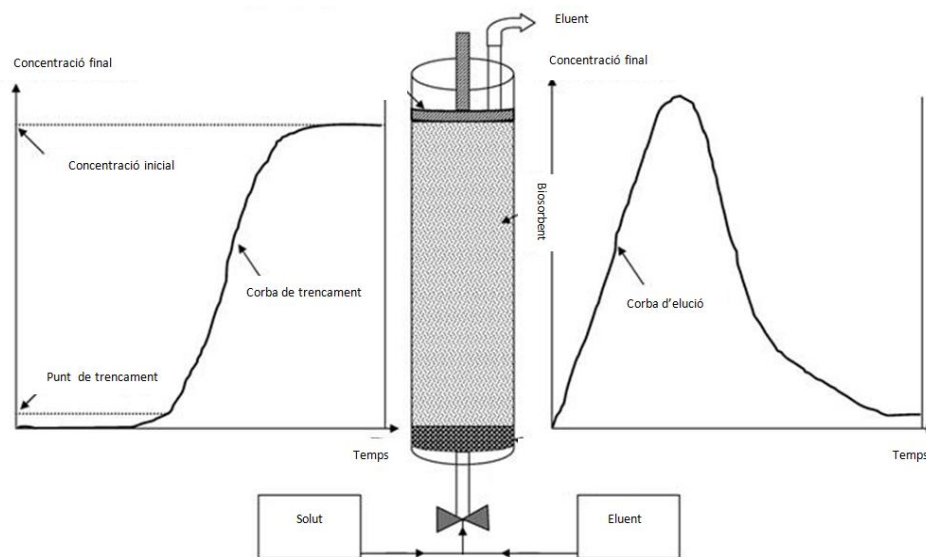


Figura 1.19 Esquema del funcionament d'una columna en llit fix (Vijayaraghavan i Yun, 2008).

Les dades experimentals obtingudes de l'adsorció es representen a la corba de trencament i les dades obtingudes de la desorció es representen a la corba d'elució. Les dos corbes depenen dels paràmetres relacionats amb el funcionament de la columna, l'equilibri d'adsorció i la transferència de matèria (Volesky *et al.* 2003).

Alguns dels factors que afecten el procés d'adsorció en continu serien: el cabal d'efluent, la concentració inicial d'adsorbat i la quantitat d'adsorbent de la columna. El cabal d'efluent és un dels paràmetres més importants a tenir en compte alhora de dur a terme els assaigs en continu. En general, un flux lent afavoreix el procés d'adsorció ja que

incrementa el temps de contacte entre el solut i l'adsorbent i, és suficient per assolir l'equilibri d'adsorció. El gradient de concentració d'adsorbat que hi ha entre el biosorbent i la solució contaminada inicialment és la força impulsora del procés d'adsorció: com més gran és la concentració d'adsorbat inicial més adsorció. L'acumulació d'adsorbat en la columna depèn majoritàriament de la quantitat de biosorbent que hi ha a l'interior de la columna, com més quantitat més superfície d'adsorció i per tant, major és el nombre de llocs d'unió entre l'adsorbent i l'adsorbat (Vijayaraghavan *et al.* 2004).

Els assaigs amb columna han servit per a obtenir un model d'utilitat donat que proporciona uns paràmetres específics (alçada, diàmetre i capacitat de sorció). Tanmateix, alhora de plantejar-nos la utilització del suro a nivell pràctic com a biosorbent d'aigües d'escorrentia, s'ha optat per realitzar proves en un reactor. Cal tenir en compte que el règim de precipitacions és molt variable i per tant difícil de dissenyar un estudi de columna que contempli els diferents escenaris. En aquest cas, s'ha considerat que els assaigs amb reactor és la forma més eficient i viable de tractar l'aigua d'escorrentia que conté HAPs, amb suro.

Reactor a "escala laboratori"

Un dels majors reptes en el camp de la biosorció és avaluar la viabilitat del procés pel tractament de grans quantitats de contaminants a gran escala (Park *et al.* 2010).

En el cas del tractament de l'aigua d'escorrentia a més, cal tenir en compte la variabilitat pel que fa al volum i les concentracions d'HAPs a tractar. Per aquest motiu, en aquest estudi també s'han realitzat estudis de sorció del suro com a biosorbent d'HAPs en un reactor a "escala laboratori".

El reactor s'ha emplenat amb una solució aquosa contaminada amb HAPs i posteriorment, s'hi ha afegit el suro. Al llarg del procés, s'han avaluat alguns paràmetres que cal tenir en compte alhora de valorar la qualitat de l'aigua tractada seguint la legislació vigent: Directiva 2013/39/UE, Real Decret 1138/1990, Real Decret 1620/2007 i Real Decret 509/1996. Finalment i a partir dels resultats obtinguts, s'ha elaborat un disseny basat en aquest sistema a escala industrial per a una activitat concreta i s'ha fet una valoració de la viabilitat.

1.5 BIODEGRADACIÓ

Els HAPs són compostos molt persistents en el medi ambient que poden ser degradats per processos de volatilització, fotòlisi, degradació química o adsorció en sediments i partícules sòlides. La transformació i degradació microbiològica són probablement la via d'eliminació més important.

Els microorganismes tenen un paper imprescindible en l'eliminació d'HAPs presents en els ecosistemes aquàtics i terrestres, sent la biodegradació microbiana o **bioremediació intrínseca**, el principal procés de descontaminació natural (Sutherland *et al.* 1995). Per altra banda, es parla de **bioremediació dirigida** quan el procés es dona a través de mecanismes de biodegradació natural millorats mitjançant la intervenció externa. L'ús d'aquesta tecnologia es considera aplicable quan es demostra que el contaminant o mescla de contaminants és biodegradable i el procés no té efectes col·laterals adversos sobre l'ecosistema.

Els mètodes convencionals d'eliminació d'HAPs presents en el sòl o altres tipus de substrats impliquen la recuperació del material afectat i la seva posterior incineració o contenció. Aquestes tecnologies solen ser costoses i en molts casos únicament transfereixen el contaminant d'una fase a una altra. La biodegradació en canvi, elimina els contaminants presents en el medi "*in situ*" a partir de la seva mineralització completa o convertint-los en compostos menys tòxics a partir de la degradació parcial mitjançant l'acció dels microorganismes. Es tracta doncs d'un procés ambientalment sostenible i econòmic.

En general, es considera que un procés de biodegradació és eficient pel que fa al seu cost/efectivitat quan s'aconsegueix la mineralització completa dels contaminants fins a obtenir H₂O i CO₂ (en el cas dels microorganismes aerobis) o CH₄ (en el cas dels microorganismes anaerobis), o quan els contaminants es transformen en altres compostos de menor toxicitat. No tots els HAPs es comporten igual davant un procés de biodegradació donat que la resistència d'aquests contaminants a un procés de degradació microbiana augmenta amb el pes molecular i el coeficient de partició octenol-aigua (log K_{ow}) (Cerniglia, 1992).

A més a més, quan aquest procés s'avalua a gran escala, la biodegradació microbiana de materials contaminats amb HAPs només és eficient quan les concentracions d'aquests contaminants no són molt elevades i quan els HAPs presents no tenen més de quatre

anells ja que en cas contrari, el temps de tractament necessari per a obtenir bons resultats d'eliminació no és econòmicament viable.

D'acord un estudi realitzat per Bamforth i Singleton, (2005), el contingut total d'HAPs en un sòl contaminat es va reduir de 3000 mg a 1000 mg d'HAPs totals per kg de sòl a tractar. Tanmateix van evidenciar que l'eficiència d'aquest procés és variable i depèn en gran part de les condicions de l'entorn on s'aplica.

Per a la implementació d'un sistema de biodegradació es necessari l'estudi dels microorganismes responsables de l'eliminació dels contaminants, dels processos metabòlics implicats i la determinació dels factors físics i químics que condicionen el procés de biodegradació.

1.5.1 MICROORGANISMES IMPLICATS EN LA BIODEGRADACIÓ: APLICACIÓ DELS FONGS EN LA BIODEGRADACIÓ D'HAPs

Hi ha diversos microorganismes que han mostrat capacitat per a degradar HAPs (algues, bacteris i fongs). Aquests microorganismes es troben distribuïts per l'entorn ja sigui en els diferents tipus de sòls, com seria el cas dels bacteris, o en els materials llenyosos com seria el cas d'alguns fongs. En general, la majoria dels sòls i/o substrats contaminats amb HAPs contenen poblacions actives de microorganismes amb capacitat de degradar-los.

Tot i que bona part dels estudis es centren en la utilització de bacteris com a microorganismes degradadors degut a la seva elevada taxa d'eliminació, els fongs també juguen un paper important degut a la seva capacitat de reaccionar amb una ampla varietat d'HAPs arribant en alguns casos, a mineralitzar-los. En el cas dels fongs també s'ha de tenir en compte que els seus micelis creixen a través del substrat contaminat i s'expandeixen per tota la superfície a tractar i en alguns casos, poden produir enzims extracel·lulars que participen en el procés de degradació, incrementant així l'efectivitat del procés a diferència dels bacteris.

Els fongs amb capacitat d'eliminació d'HAPs es poden classificar en dos categories: fongs de podridura blanca o ligninolítics i fongs no-ligninolítics, en funció de si disposen o no respectivament, d'un conjunt d'enzims implicats en la degradació de polímers vegetals con la lignina (o enzims ligninolítics), tal i com es comentarà posteriorment.

S'han descrit una gran varietat de gèneres de fongs degradadors d'HAPs, alguns es poden veure a la taula 1.15.

Taula 1.15 Fongs amb capacitat de degradació d'HAPs (Cerniglia, 1997; Juhasz i Naidu, 2000; Loick *et al.* 2009; Müncnerová i Augustin, 1994).

HAP	ORGANISME	
	Ligninolític	No ligninolític
Acenaftilè	<i>Trametes versicolor</i>	<i>Cunninghamella elegans</i>
Antracè	<i>Bjerkandera sp</i> <i>Naematoloma frowardii</i> <i>Phanerochaete chrysosporium</i> <i>Phanerochaete laevis</i> <i>Pleurotus ostreatus</i> <i>Pleurotus sajor-caju</i> <i>Ramaria sp</i> <i>Trametes versicolor</i>	<i>Cunninghamella elegans</i>
Fenantrè	<i>Naematoloma frowardii</i> <i>Phanerochaete chrysosporium</i> <i>Phanerochaete laevis</i> <i>Pleurotus ostreatus</i> <i>Trametes versicolor</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Cunninghamella elegans</i> <i>Syncephalastrum racemosum</i>
Fluorantè	<i>Naematoloma frowardii</i> <i>Laetiporus sulphureus</i> <i>Pleurotus ostreatus</i>	<i>Cunninghamella elegans</i> <i>Penicillium sp</i>
Fluorè	<i>Laetiporus sulphureus</i> <i>Phanerochaete chrysosporium</i> <i>Pleurotus ostreatus</i> <i>Trametes versicolor</i>	<i>Cunninghamella elegans</i>
Pirè	<i>Agrocybe aegerita</i> <i>Crinipellis maxima</i> <i>Crinipellis perniciosa</i> <i>Crinipellis stipitaria</i> <i>Crinipellis zonata</i> <i>Naematoloma frowardii</i> <i>Phanerochaete chrysosporium</i> <i>Pleurotus ostreatus</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Cunninghamella elegans</i> <i>Fusarium oxysporum</i> <i>Mucor sp</i> <i>Penicillium janczewskii</i> <i>Penicillium janthinellum</i> <i>Trichoderma harzianum</i>
Benzo (a)antracè	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> <i>Phanerochaete laevis</i> <i>Pleurotus ostreatus</i> <i>Trametes versicolor</i>	<i>Cunninghamella elegans</i>
Crisè		<i>Cunninghamella elegans</i> <i>Penicillium janthinellum</i>

Fongs ligninolítics

Els fongs de podridura blanca o fongs ligninolítics (o *white rot fungi*) són un grup fisiològic que compren aquells fongs amb capacitat de degradar lignina. El seu nom deriva de l'aparença de la fusta un cop es afecta per aquest tipus de fongs donat que, l'eliminació de la lignina dona lloc a un aspecte blanquinós del substrat (Pointing, 2001). La majoria de fongs ligninolítics són basidiomicets tot i que alguns ascomicets del grup Xylariaceae també poden generar podridura blanca a la fusta (Eaton i Hale, 1993).

Aquest tipus de fongs estan relacionats amb elevades capacitats de degradació de diferents tipus de contaminants ja que: produeixen enzims ligninolítics extracel·lulars que es poden difondre a través del medi a tractar i degradar contaminants amb baixa disponibilitat i presenten una baixa especificitat pel substrat.

Cal tenir en compte que la lignina és un polímer aromàtic, amorf i heterogeni, característiques que fan que sigui un compost altament resistent a la degradació. Tanmateix, el seu elevat pes molecular (600- 1000 kDa) fa impossible que aquest compost sigui degradat intracel·lularment, pel que l'acció dels enzims ligninolítics extracel·lulars és imprescindible per a la seva degradació.

Per aquests motius, els fongs ligninolítics han esdevingut un mecanisme no específic per a la degradació de lignina i a la vegada, de compostos que tenen estructures aromàtiques similars com seria el cas dels HAPs .

Fongs no-ligninolítics

Tot i que els fongs ligninolítics presenten propietats molt avantatjoses pel que fa a la degradació dels HAPs, diversos estudis han demostrat que alguns fongs no ligninolítics també tenen capacitat de degradar-los (Cerniglia 1997; da Silva *et al.* 2003; Haritash i Kaushik, 2009; Ravelet *et. al.* 2000; Ye *et al.* 2011).

Microorganismes del grup dels zigomicets com *Cunninghamella elegans*, del gènere *Aspergillus* com *Aspergillus fumigatus* o *Penicillium* com *Penicillium chrysogenum*, han evidenciat una capacitat de degradació d'antracè en alguns casos lleugerament inferior a la d'algun fong ligninolític com *Phanerochaete chrysosporium* (Krivobok *et al.* 1998; Ye *et al.* 2011).

Alguns estudis han evidenciat la possible acció de enzims extracel·lulars en la degradació dels HAPs per alguns fongs no ligninolítics com *Aspergillus fumigatus* (Ye *et al.* 2011).

Els microorganismes del suro

El suro és un material vegetal on s'hi pot trobar una gran varietat de microorganismes: bacteris, fongs i llevats. La seva procedència pot ser atmosfèrica, del sòl o pròpia de l'alzina surera. Els principals gèneres es presenten a la taula 1.16.

Taula 1.16 Microorganismes aïllats de mostres de suro (Centeno, 2001; Prat, 2010).

FONGS FILAMENTOSOS	BACTERIS	LLEVATS
<i>Acremonium</i>		
<i>Alternaria</i>		
<i>Aphanocladium</i>		
<i>Aspergillus</i>		
<i>Armillaria</i>		<i>Candida</i>
<i>Aureobasidium</i>		<i>Cryptococcus</i>
<i>Chrysonilia</i>		<i>Debaryomyces</i>
<i>Cladosporium</i>		<i>Pichia</i>
<i>Eurotium</i>	<i>Bacillus</i>	<i>Rhodospirium</i>
<i>Fusarium</i>	<i>Pseudomonas</i>	<i>Rhodotorula</i>
<i>Monilia</i>	<i>Streptomyces</i>	<i>Saccharomyces</i>
<i>Mucor</i>		<i>Sporobolomyces</i>
<i>Neurospora</i>		<i>Sporodiobolus</i>
<i>Paecilomyces</i>		<i>Trichosporon</i>
<i>Penicillium</i>		
<i>Phoma</i>		
<i>Rhizopus</i>		
<i>Trichoderma</i>		
<i>Verticillium</i>		

L'estructura del suro i més concretament la presència de lenticel·les (apartat 1.2.1), afavoreix la presència de microorganismes i especialment de fongs que poden degradar aquest substrat. S'ha evidenciat que, els fongs presents en el suro utilitzen principalment els polisacàrids i compostos fenòlics d'aquest substrat vegetal com a font de carboni (Rocha *et al.* 1996).

Tal i com es pot veure a la taula 1.16, els fongs descrits a les mostres de suro corresponen al grup de no-ligninolítics. Tot i això, alguns d'aquests gèneres s'han identificat com a productors d'enzims extracel·lulars que juguen un paper important en la

descomposició microbiològica de compostos orgànics com seria el cas de *Penicillium*, *Aspergillus* i *Trichoderma* (Rocha *et al.* 1996; Yogambal i Karegoudar, 1997).

1.5.2 PROCESSOS METABÒLICS IMPLICATS EN LA DEGRADACIÓ AERÒBICA D'HAPs

Els mecanismes de biodegradació dels HAPs es poden donar en condicions aeròbies i anaeròbies, però la degradació més ràpida i completa es dona en presència d'oxigen. Per aquest motiu, la majoria d'estudis a gran escala es centren en la degradació aeròbia pel procés de respiració.

Com s'ha comentat anteriorment, s'han descrit un nombre molt elevat de microorganismes amb capacitat de biodegradar contaminants orgànics, entenent-se per biodegradació la reducció de la complexitat dels compostos químics catalitzada biològicament (Alexander, 1999).

La biodegradació microbiana es fonamenta doncs en la transformació dels contaminants en altres compostos més senzills que formen part del mateix metabolisme dels microorganismes. En alguns casos, es possible que es doni una mineralització completa del contaminant de manera que aquest es transforma en CO₂ i H₂O i, es produeix l'eliminació total sense l'obtenció de productes intermedis.

En aquest sentit, es pot dir que la biodegradació té dues vessants: creixement i cometabolisme. El creixement té lloc quan els contaminants orgànics s'utilitzen com a única font de carboni i energia i en general, implica la seva mineralització o eliminació. En el cas del cometabolisme, els microorganismes poden transformar el contaminant però sense fer-lo servir com a substrat i per tant, hi ha d'haver altres compostos que actuïn com a font de carboni i energia (o cosubstrats). En la majoria dels casos de cometabolisme, no té lloc una mineralització del contaminant sinó, la formació de metabòlits intermedis més oxidats respecte el contaminant inicial. Degut a la varietat microbiana que hi ha en el medi, aquests compostos intermedis poden actuar com a substrats d'altres microorganismes provocant o no, la mineralització total del contaminant inicial.

Principis generals de les rutes de degradació aeròbia pels HAPs

Els HAPs són molècules reduïdes que contenen únicament carboni i oxigen pel que per a la seva biodegradació es necessària la introducció d'oxigen a la molècula. L'oxidació

microbiana inicial dels HAPs consisteix doncs, en la incorporació enzimàtica d'oxigen atmosfèric al substrat.

Les reaccions enzimàtiques clau en la biodegradació aeròbica dels HAPs són les oxidacions catalitzades per oxigenases i peroxidases. La principal diferència entre els dos tipus d'enzims es troba en la naturalesa de l'acceptor electrònic: les oxidases utilitzen l'oxigen i les peroxidases una espècie parcialment més reduïda, el peròxid d'hidrogen.

El metabolisme aeròbic dels HAPs es duu a terme a partir de tres vies de degradació (figura 1.19). En general, les tres vies es basen en l'oxidació de l'anell aromàtic seguit de la descomposició sistemàtica dels metabòlits que se'n generen i en alguns casos, fins a l'obtenció de diòxid de carboni.

Els **bacteris** inicien l'oxidació de l'anell aromàtic mitjançant la incorporació de dos àtoms d'oxigen catalitzat per una dioxigenasa (figura 1.20, via 1). A continuació, una deshidrogenasa NAD^+ dependent reconstrueix l'anell aromàtic produint un catecol (diol). El segon trencament es dona per l'acció de diogenases estereoselectives i, es pot donar entre els dos grups hidroxils (*orto*-trencament) o adjacent a aquest grups (*meta*-trencament) (Juhász i Ravendra, 2000). Durant aquest procés de transformació es generen compostos més solubles i per tant més accessibles, pel que es veu facilitat el procés d'eliminació (detoxificació) però per contra, en alguns casos aquests compostos intermedis poden presentar major toxicitat respecte als seus precursors.

Els **fongs no ligninolítics i ligninolítics** oxiden els HAPs incorporant un àtom d'oxigen mitjançant la citocrom P450 monooxigenasa i produint òxids arenosos inestables (figura 1.20, via 2). Immediatament, o bé l'enzim epòxid hidrolasa catalitza l'addició d'una molècula d'aigua a l'òxid arenós produint *trans*-hidrodiols, o aquestes molècules inestables es reorganitzen i generen fenols. La majoria dels productes intermedis produïts a partir de l'oxidació dels HAPs per aquesta via de degradació són menys tòxics que els compostos originals però no implica la mineralització i per tant, la degradació completa del contaminant.

En el cas dels **fongs ligninolítics** a més, poden transformar els HAPs mitjançant l'acció d'enzims implicats en la degradació de polímers vegetals com la lignina arribant a mineralitzar-los. Aquest grup d'enzims s'anomenen enzims ligninolítics i compren: lignina peroxidasa (LiP), manganès peroxidasa (MnP) i lacasa (Lac). En condicions ligninolítiques, aquests fongs poden oxidar HAPs a partir de la producció de radicals lliures (hidroxils), mitjançant la donació d'un electró que oxida l'anell aromàtic (Vyas *et al.* 1994). Els productes que es generen són quinones i àcids que finalment es degraden

completament (figura 1.20 via 3). Algunes publicacions però, evidencien que alguns fongs no ligninolítics també poden produir enzims ligninolítics (Clemente *et al.* 2001) i generar quinones (Ye *et al.* 2011).

Generalment, en un procés de biodegradació es produeix una combinació de tots els enzims esmentats: enzims ligninolítics, monooxigenases de la citocrom P450 i epòxid hidrolases (Bezalel *et al.* 1996). Tanmateix, el fet que les quinones són compostos menys tòxics que els produïts durant l'acció de la citocrom P450, fa que els processos de biodegradació es centrin majoritàriament en la recerca de fongs amb capacitat de generar-los.

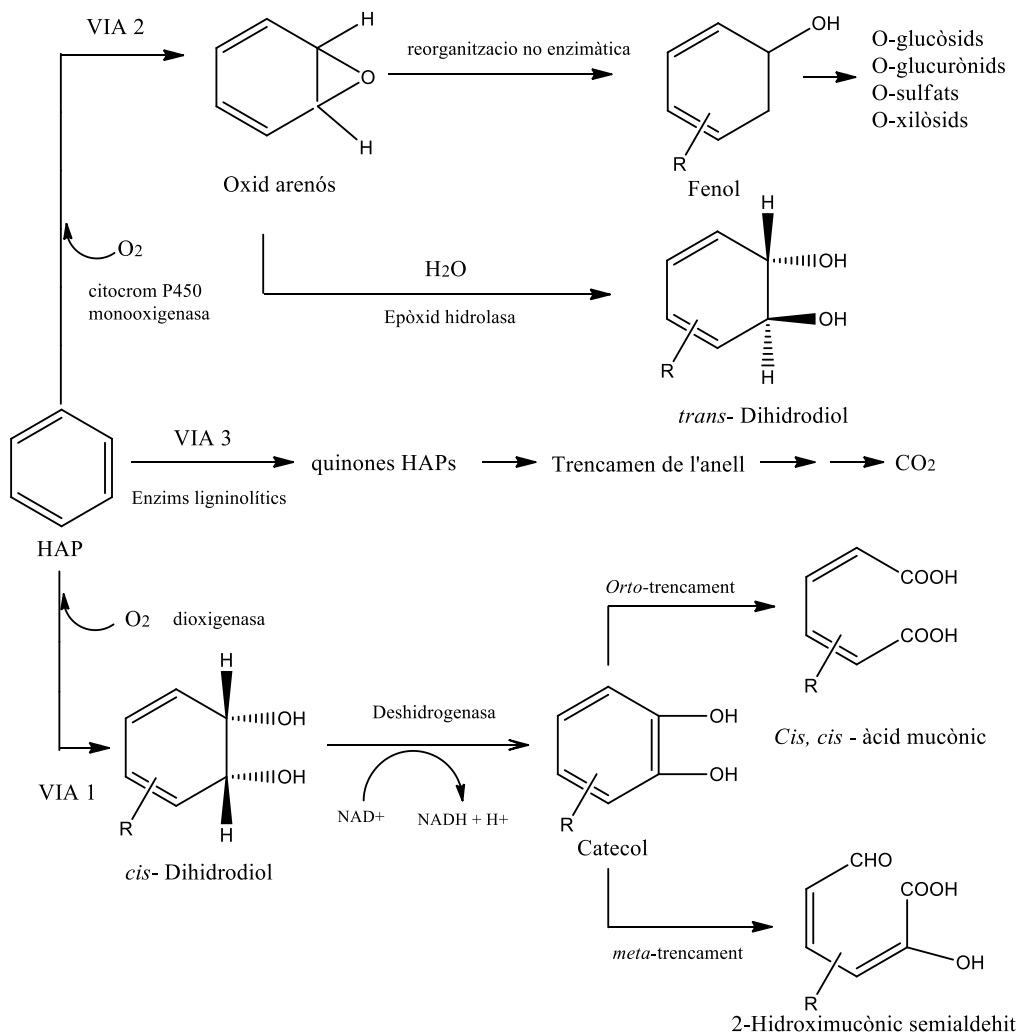


Figura 1.20 Principals vies per a la biodegradació aeròbica d'HAPs per bacteris i fongs (Haritash i Kaushik, 2009).

Ruta metabòlica per a la degradació d'antracè

Els HAPs més estudiats referent al seu mecanisme de degradació són el naftalè, el fenantrè, l'antracè i l'acenaftilè.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, s'ha evidenciat que en un procés de biodegradació d'HAPs participen un gran nombre d'enzims fins a l'obtenció de CO₂ i aigua (Pagga, 1997). S'ha demostrat que nombrosos gèneres de microorganismes poden oxidar els HAPs de baix pes molecular com el naftalè, l'acenaftè o el fenantrè, mentre que són relativament pocs els gèneres que tenen capacitat de biodegradar els HAPs d'alt pes molecular.

Per aquest motiu, els HAPs més estudiats des de el punt de vista dels productes intermedis generats són els de menor pes molecular com el naftalè (Sutherland, 1992), el fenantrè (Cerniglia 1997; Haritash i Kaushik, 2009; Sutherland *et al.* 1991), el pirè (Cerniglia 1997; Haritash i Kaushik, 2009) o l'antracè (Cajthaml *et al.* 2002; Cerniglia 1997). La seva ruta metabòlica ha estat sovint utilitzada com a model per a proposar les vies de degradació d'altres HAPs. En aquest estudi, s'ha pres com a model l'antracè.

La identificació dels metabòlits que es generen després d'un procés de biodegradació permet proposar la ruta metabòlica per un determinat fong i HAP (Cajthaml *et al.* 2002). La ruta metabòlica de l'antracè proposada a partir dels metabòlits identificats durant la seva degradació tan per ligninolítics com no ligninolítics es descriu a la figura 1.21.

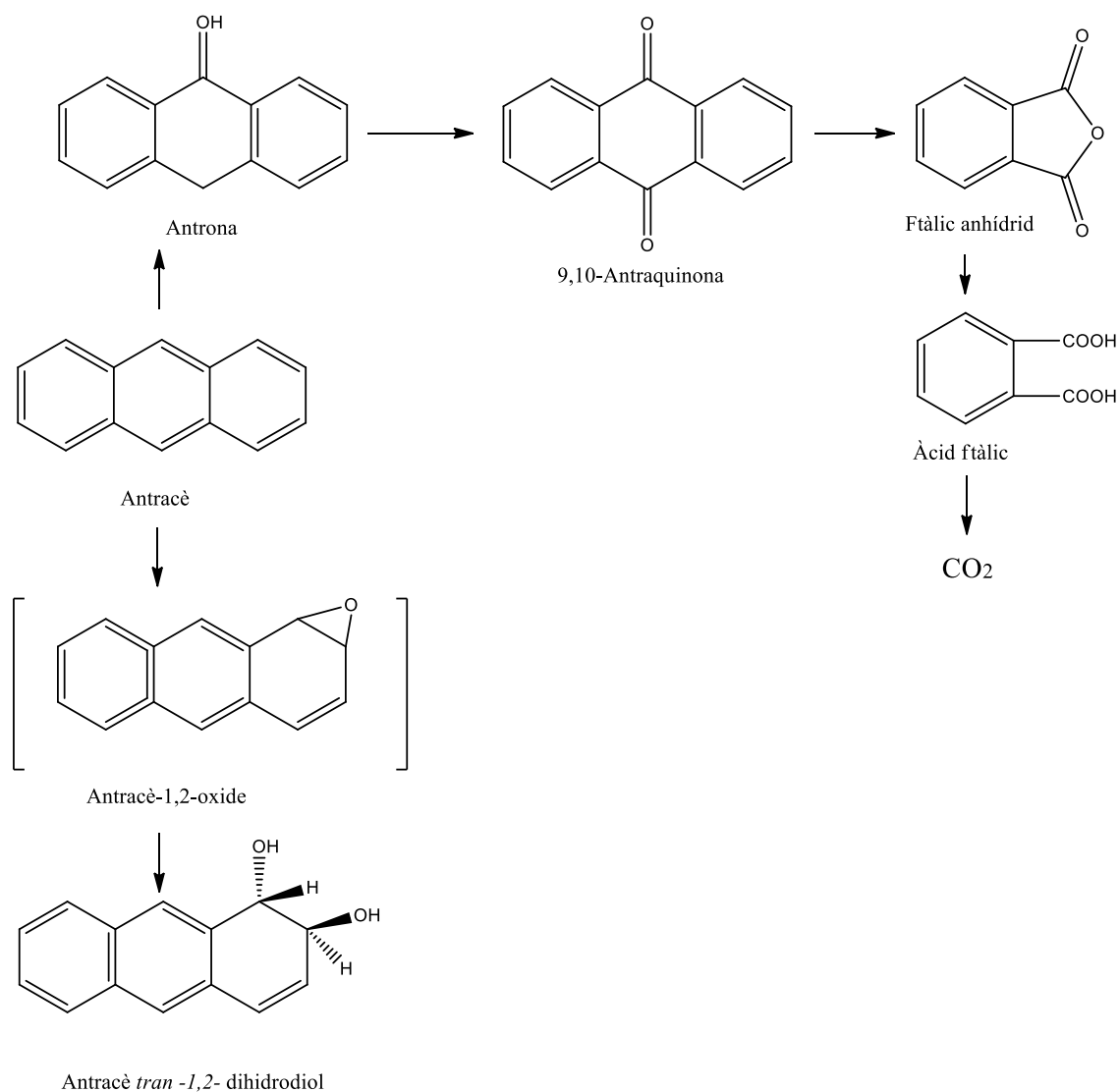


Figura 1.21 Proposta de les vies de degradació de l'antracè descrites tant per fongs ligninolítics com no ligninolítics (Baborová *et al.* 2006; Bezael *et al.* 1996; Cajthaml *et al.* 2002; Cerniglia 1997; Eibes *et al.* 2006; Ye *et al.* 2011).

Els fongs ligninolítics com *Phanerochaete chrysosporium* metabolitzen l'antracè generant antrona i posteriorment, 9,10-antraquinona a partir dels enzims ligninolítics. Les reaccions de degradació continuen fins a la seva mineralització completa (figura 1.20, via 3). A més a més, els fongs ligninolítics poden realitzar una ruta metabòlica alternativa a partir de l'enzim citocrom P450 produint antracè *trans*-1,2-dihidrodiol (figura 1.20, via 2) (Bezael *et al.* 1996; Chigu *et al.* 2010).

En el cas dels fongs no ligninolítics com *Aspergillus fumigatus*, també s'ha descrit la formació de ftàlic anhidrid, antrona i antraquinona com a productes de les reaccions de

degradació a més dels metabòlits generats a partir de la via no ligninolítica (Ye *et al.* 2011).

En aquest estudi, s'han determinat els metabòlits generats de la biodegradació de l'antracè a partir de l'acció d'un fong no ligninolític descrits en les mostres de suro (*Penicillium simplicissimum*), i un fong ligninolític amb capacitat de degradació prèviament demostrada (*Phanerochaete chrysosporium*), per tal de poder comparar-los entre d'ells. A més a més, s'ha proposat una via de degradació d'antracè per *P. simplicissimum*, un fong no ligninolític present en el suro, per tal de fer una primera valoració de la viabilitat de l'ús de fongs presents en les mostres de suro per a la biodegradació dels HAPs presents en aquest material, després d'un procés de sorció. El resultat que s'espera és la producció de metabòlits amb menor toxicitat que l'HAP inicial.

1.5.3 AVANTATGES DE LA UTILITZACIÓ DE FONGS EN EL TRACTAMENT DE SUBSTRATS CONTAMINATS

La limitació més important dels bacteris durant els processos de biodegradació és l'absència de nutrients (nitrogen i fòsfor) i les condicions d'humitat, pH i la disponibilitat dels compostos de degradar. Per aquest motiu, l'eficiència d'un procés de biodegradació que es basa en l'ús de bacteris es podria incrementar si es mantenen estables els valors d'humitat, pH (entre 6 i 8), nitrogen i fòsfor, i si el medi es mantingués en agitació constant i es subministressin agents tensoactius (Atagana, 2003; Breedvelsd i Sparrevik, 2000).

Aquests inconvenients es poden solucionar aplicant fongs en els processos de biodegradació. L'aplicació de tecnologies fúngiques en la biodegradació de substrats contaminats s'està utilitzant des de l'any 1985, quan es va demostrar que el fong ligninolític *Phanerochaete chrysosporium* era capaç de metabolitzar un nombre important de compostos orgànics persistents .

El creixement micel·lar dels fongs fa possible una ràpida colonització dels substrats i l'extensió de les hifes, permet traspasar la superfície del substrat de manera que poden accedir als contaminants de menor biodisponibilitat. Aquesta capacitat incrementa el contacte físic, mecànic i enzimàtic amb el contaminant. A més a més, la majoria de fongs poden créixer en diferents condicions ambientals ja que toleren rangs d'humitat, pH i temperatura més amplis (Maloney, 2001).

Els fongs ligninolítics presenten una sèrie d'avantatges addicionals. El sistema enzimàtic responsable de la biodegradació és extracel·lular, de manera que pot degradar compostos

insolubles com la lignina i una important gamma d'agents contaminants persistents i/o tòxics (Pointing, 2001). Tanmateix, aquests fongs utilitzen materials lignocel·lulòsics de baix cost com a font de carboni i nutrients (Walter *et al.* 2004). Aquest grup de fongs s'associa a materials llenyosos i, difícilment, es troben en altres tipus de substrats per aquest motiu, alguns cops s'afegeix palla, encenalls de fusta o materials rics en lignina en sòls a descontaminar.

La possible presència d'enzims ligninolítics en fongs no ligninolítics és un aspecte a tenir en compte alhora d'avaluar la possibilitat de biodegradació d'HAPs del suro per la seva pròpia microbiota.

2. OBJECTIUS GENERALS

Aquest treball s'ha portat a terme en el marc de dos projectes concedits pel Ministerio de Ciencia e Innovación: (1) "Eliminación de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos prioritarios mediante adsorbentes naturales de bajo coste" (CTM2009-07162) i (2) "Investigación del papel de los biopolímeros en la sorción de contaminantes orgánicos. Estudio del corcho como nuevo biosorbente" (CTM2010-15185). Aquests projectes tenen com a finalitat estudiar la viabilitat del suro i altres materials de baix cost, com a biosorbents de contaminants orgànics aquosos (hidrocarburs aromàtics policíclics, pesticides...) i, elucidar el paper de cada biopolímer en l'adsorció d'aquests contaminants.

En el marc d'aquests projectes, l'objectiu general d'aquesta tesi és caracteritzar el suro i subproductes que es generen durant la fabricació dels taps, i valorar el seu potencial com a biosorbents d'hidrocarburs aromàtics policíclics presents en l'aigua d'escorrentia.

El compliment d'aquest objectiu general s'ha dut a terme a partir de l'execució dels següents objectius específics:

1. Caracterització química i física de set mostres de suro de 5 orígens geogràfics (Catalunya, Castilla de Manxa, Extremadura, Portugal i Toledo), les seves tres capes vegetals (suro, ventre i esquena) i una mostra de suro pelegrí.
2. Avaluació de l'afinitat d'aquestes mostres de suro per adsorbir HAPs.
3. Estudi del paper dels diferents biopolímers (suberina, lignina i holocel·lulosa) i altres components (extractius) de les mostres suro en la sorció d'HAPs (s'ha triat el fenantrè com a HAP representatiu).
4. Avaluació de la capacitat de les diferents mostres de suro per eliminar HAPs presents en l'aigua d'escorrentia i valorar la possible reutilització de l'aigua per a diferents activitats. Igualment, s'ha realitzat una estudi econòmic de la reutilització d'aquesta aigua per a la bullida de les planxes de suro.
5. Avaluació de la possibilitat d'utilitzar els fongs descrits en mostres de suro per a biodegradar els HAPs i d'aquesta manera, millorar la gestió del biosorbent.

3. MATERIAL I MÈTODES

La realització de la tesis ha implicat l'estudi de quatre línies de treball. A la figura 3.1 es mostra un quadre resum d'aquestes línies i les tasques realitzades en cada una d'elles.

- **Caracterització del suro.** Primer, s'ha realitzat la preparació de les mostres de suro on les llesques s'han separat en les tres parts anatòmiques: esquena, suro i ventre, s'han triturat i totes les mostres, s'han separat en funció de la granulometria. Després, s'ha realitzat una caracterització química (quantificant els compostos de la paret cel·lular del suro, obtenint l'anàlisi elemental i els espectres de FTIR, determinant els grups àcids superficials i el punt de càrrega zero), una caracterització física (calculant l'àrea superficial, la densitat aparent i el volum de porus), una caracterització microscòpica a partir de l'observació de l'estructura cel·lular amb el MER, i s'ha avaluat la concentració de pesticides organoclorats, TCA i TCP. En el cas de la caracterització química dels compostos de la paret cel·lular, s'ha realitzat un estudi estadístic per a determinar si hi ha diferències significatives pel que fa al contingut de cada compost respecte la capa vegetal i l'origen geogràfic de les mostres. Un cop caracteritzat el suro s'ha procedit a l'avaluació de la seva possible aplicació com a biosorbent de HAPs.
- **Estudi preliminar de sorció: el suro com a biosorbent d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs).** S'han realitzat assaigs de sorció en discontinu (o "batch") i en continu (o columna) del material prèviament caracteritzat. La capacitat de sorció del suro pels HAPs obtinguda en els assaigs en discontinu, s'ha representat com a percentatge de eliminació de cada HAPs a diferents concentracions inicials i temps d'operació. En el cas dels assaigs en continu, s'han obtingut les corbes de trencament pels diferents paràmetres analitzats. Els resultats en continu han permès obtenir un model d'utilitat basat en el suro com a biosorbent d'HAPs.
- **Aplicació pràctica, el suro com a biosorbent d'hidrocarburs aromàtics policíclics presents en l'aigua d'escorrentia per a la seva reutilització en la indústria surera.** Els assaigs realitzats anteriorment han evidenciat que, per a l'avaluació del suro en la descontaminació d'HAPs a nivell pràctic, és més viable utilitzar un reactor de tanc agitat en lloc de columnes. Tanmateix, els assaigs amb reactor permeten tenir en compte les fluctuacions de les concentracions d'HAPs que es poden donar al llarg d'un període de precipitacions. Prèviament, s'ha realitzat un control de qualitat de l'aigua en contacte amb el suro sense HAPs (control) i posteriorment, s'ha fortificat una solució aquosa i una mostra d'aigua d'escorrentia, amb una mescla d'HAPs. S'ha analitzat la concentració de cada HAPs al llarg del temps de contacte amb el suro i s'han determinat altres paràmetres

relacionats amb la qualitat de l'aigua. En aquest cas, s'han tingut en compte els valors màxims admissibles (VMAs) pels HAPs descrits en Directiva 2013/39/UE i el Real Decret 140/2003, i els VMAs dels sòlids en suspensió, terbolesa i DQO descrits en el Real Decret 1620/2007 i Real Decret 509/1996. Igualment, s'han controlat altres paràmetres com el contingut de polifenols, pH i conductivitat per tal d'obtenir més informació sobre el procés de biosorció que s'hi dona. Finalment, i tenint en compte el Real Decret 1620/2007, s'han valorat els possibles usos de l'aigua d'escorrentia tractada amb les mostres de suro. Un d'aquests usos ha estat la reutilització de l'aigua d'escorrentia tractada per a la bullida de les planxes de suro i en aquest cas, també s'han tingut en compte els paràmetres i VMAs establerts en el Systemcode. Finalment, s'ha avaluat la viabilitat d'un disseny basat en aquest sistema a escala industrial.

- **Determinació de la capacitat de biodegradació:** En aquest punt, es pretén avaluar la possibilitat de reduir i/o eliminar la càrrega d'HAPs present en les mostres de suro utilitzades per a la sorció, a partir de la biodegradació. S'ha avaluat la capacitat de diferents fongs per a degradar l'antracè (o HAP escollit com a representatiu). S'han considerat tres fongs presents en el suro (*Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum* i *Mucor racemosus*) i, tres fongs amb activitat biodegradadora d'HAPs demostrada (*Phanerochaete chrysosporium*, *Irpex lacteus* i *Pleurotus ostreatus*). La capacitat de biodegradació dels fongs seleccionats, s'ha presentat com a percentatge d'eliminació d'antracè al llarg del temps. A més a més, s'ha proposat la via de degradació de l'antracè per *P. simplicissimum* a partir dels metabòlits identificats després del procés de biodegradació.

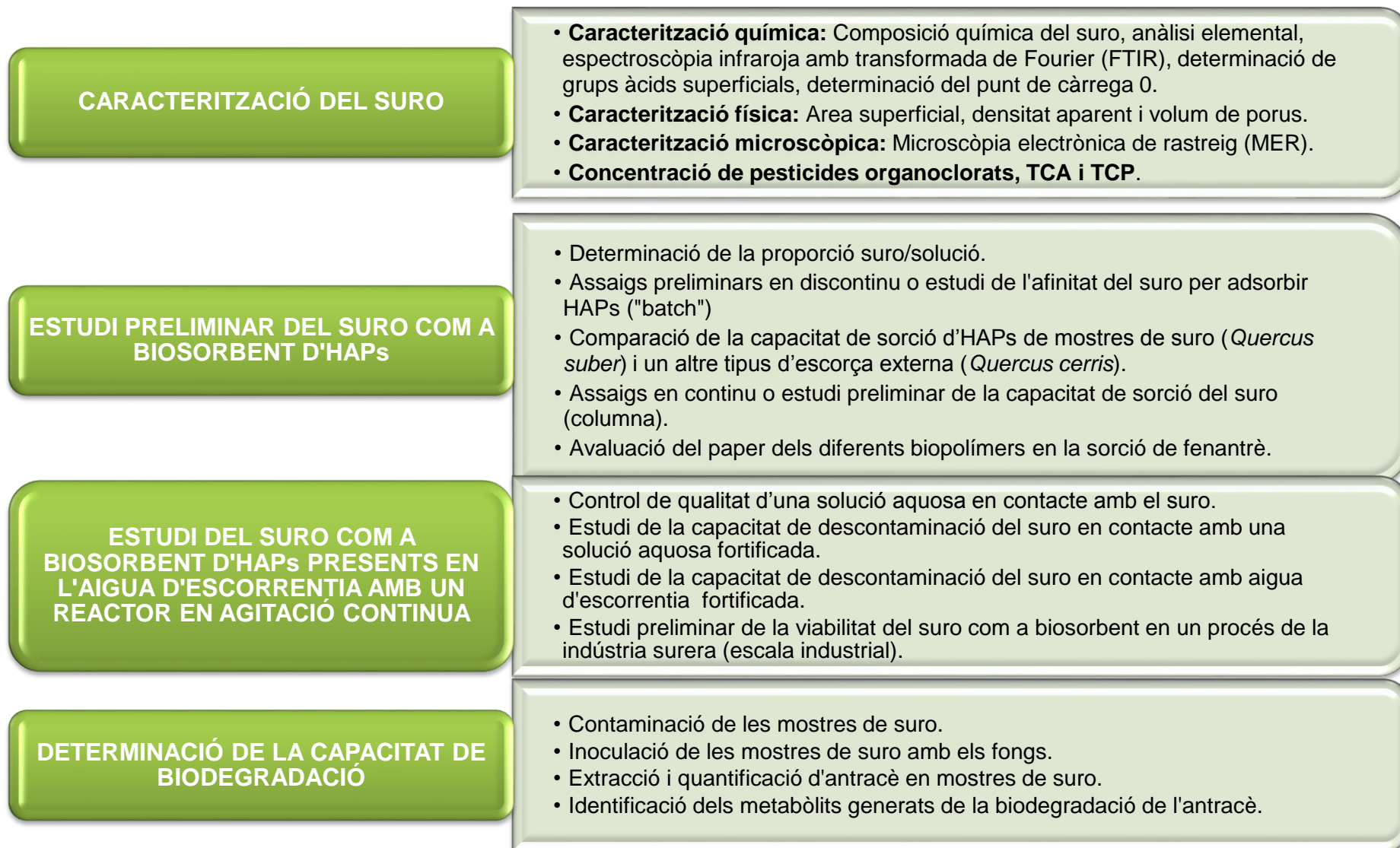


Figura 3.1 Esquema de les línies de treball i tasques realitzades.

3.1 CARACTERITZACIÓ DEL SURO

3.1.1 MATERIAL I REACTIUS

Mostres

El primer pas ha estat la preparació de les mostres que s'han classificat en dos tipus:

- Llesques de suro de diferent origen geogràfic: Catalunya, Extremadura, Toledo i Castilla la Manxa pel que fa Espanya i Alentelo pel que fa Portugal. Les llesques estaven perforades perquè s'havien utilitzat per a la fabricació de taps (a 2 mm del ventre i a més de 6 mm de l'esquena).
- Granulat de suro pelegrí i altres restes forestals (o suro no "taonable") de Catalunya.

Els codis i les zones a les que pertanyen aquestes mostres es poden veure a la taula 3.1.

Taula 3.1 Origen geogràfic i codi de les mostres utilitzades en la caracterització del suro.

TIPUS DE MOSTRA	ORIGEN GEOGRÀFIC	PROVÍNCIA O REGIÓ	CODI DE LA MOSTRA
Pelegrí	Catalunya	Girona	BROK_1
Llesca	Catalunya	Girona	CAT_1
	Castilla de Manxa	Ciudad Real	CMANCH_1
	Extremadura	Badajoz	EXT_4
	Extremadura	Càceres	EXT_6
	Portugal	Alentelo	POR_1
	Toledo	Talavera de la Reina	TOL_1

Reactius i solucions

- Diclorometà alta puresa (ROMIL)
- Etanol absolut alta puresa (ROMIL)
- Metanol 215 alta puresa (ROMIL)
- Cloroform alta puresa (ROMIL)
- Metoxi de sodi 30% en metanol (PS PANREAC)
- Àcid sulfúric 96% PA-ISO (PANREAC)
- Clorit de sodi PA-ACS-ISO (PANREAC)
- Àcid acètic glacial 99.5% (PANREAC)

- Acetat de sodi anhidre PA-ACS (PANREAC)
- Metanol 215 (Romil), utilitzat en l'anàlisi de TCA i TCP
- Heli (99.99%) (Abello Linde), utilitzat en l'anàlisi de TCA i TCP
- Fibra SPME de 65 µm PDMS/DVB (SUPELCO), utilitzat en l'anàlisi de TCA i TCP
- Columna cromatogràfica HP-5 (60 m allargada, 0.25 mm diàmetre intern, 0.25 µm gruix) (J&W Folsom, CA, USA), utilitzat en l'anàlisi de TCA i TCP

Gran equipament

- Molí ultracentrífug (Retsch ZM-200, Espanya), utilitzat per al fraccionament i trituració de les mostres.
- Tamisadora digital (CISA), utilitzada per al fraccionament i trituració de les mostres.
- Espectrofotòmetre UV/VIS (Dinko 8001PC), utilitzat per a la determinació de la lignina soluble.
- Analitzador elemental (Perkin Elmer EA2400 serie II, amb calibració per ENAC), utilitzat per a l'anàlisi elemental.
- Espectròmetre infraroig Galaxy 5000 amb transformada de Fourier (Mattson Instrument Co., Madison, WI), utilitzat per les anàlisis de FTIR.
- Microscopi electrònic de rastreig (Zeiss DSM 960A, Alemanya), utilitzat per les anàlisis de MER-EDX.
- Cromatògraf de gasos (GC) (Agilent Technologies 6890N) amb espectrometria de masses (MS) (Agilent Technologies 5973N) i un mostrejador (Gerstel MPS2), utilitzat per a l'anàlisi de TCA i TCP.

La resta de petit equipament es descriu en el text juntament amb la metodologia aplicada.

3.1.2 METODOLOGIA

Els experiments realitzats durant la caracterització del suro es poden classificar en cinc fases:

- **Preparació de les mostres de suro.**
- **Caracterització química:** composició química, anàlisi elemental, FTIR, determinació dels grups àcids superficials i determinació del punt de càrrega 0.
- **Caracterització física:** àrea superficial, densitat aparent i volum de porus.
- **Caracterització microscòpica:** microscòpia electrònica de rastreig.
- **Concentració de pesticides organoclorats, TCA i TCP.**

3.1.2.1 Preparació de les mostres de suro

Les llesques de suro s'han separat en tres fraccions (figura 3.2):

- **"Esquena"**. Aquesta part comprèn la part més fibrosa i correspon al material que està en contacte amb l'ambient. En aquest estudi, s'ha considerat que la capa vegetal "esquena" comprèn des de el punt més exterior fins que acaba la part fibrosa, més o menys uns 10-12 mm de gruix.
- **"Ventre"**. Aquesta fracció comprèn des de el punt més interior (el que està en contacte amb l'arbre) fins més o menys uns 6-7 mm de gruix.
- **"Suro"**. El suro s'ha considerat la part central de la llesca, la que queda entre l'esquena i el ventre.



Figura 3.2 Esquema de la separació de les parts d'una llesca de suro.

L'amplada de cadascuna de les tres parts depèn de l'amplada de la llesca i per tant, de l'origen geogràfic (figura 3.3). Abans del fraccionament de les llesques, s'ha mesurat el calibre (o amplada) de cadascuna de les fraccions amb un peu de rei (model 500311, MITUTOYO). S'han mesurat 15 llesques de cada origen geogràfic i cadascuna de les mesures, s'han realitzat per duplicat.



Figura 3.3 Llesques de suro de diferent origen geogràfic utilitzades en aquest estudi.

Després, s'han raspat les esquenes amb un ganivet per tal de treure la part més fibrosa i evitar així l'obtenció de resultats heterogenis, ja que es tracta de la part més externa de l'arbre i per tant és la que ha estat en contacte directe amb l'ambient (figura 3.4A). Les llesques raspades, s'han dividit en les tres parts esmentades anteriorment (ventre, suro i esquena) i de cada part, s'han obtingut fragments d'uns pocs mil·límetres d'allargada i gruix utilitzant les tisores (figures 3.4B i 3.4C).



Figura 3.4 Fraccionament de les llesques de suro en tres parts: ventre, suro i esquena.

En el cas de la mostra BROK_1, el material de partida corresponia a suro granulat amb un diàmetre de partícula de 2-3 mm.

Els fragments s'han granulat amb el molí ultracentrífug (figura 3.5A) i uns tamisos de 10 mm i 0.7 mm de llum de malla (RETSCH), fins a obtenir partícules de diàmetres compresos entre 0.70-0.25 mm. Després, les mostres s'han separat amb una tamisadora digital (CISA) i uns tamisos de 0.25 a 0.70 mm de porus (CISA) (figura 3.5B), de manera que s'han obtingut quatre tipus de granulat en funció del diàmetre de partícula: 0.25, 0.45, 0.50 i 0.70 mm.

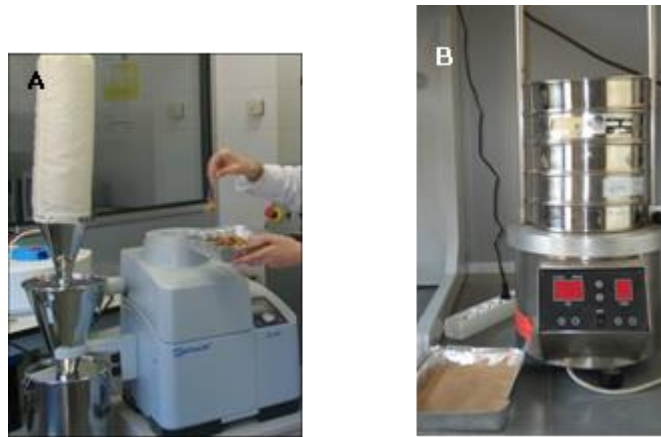


Figura 3.5 Trituració i separació de les mostres per granulometria.

3.1.2.2 Caracterització química de les mostres

1) Composició química del suro

L'anàlisi de la composició química de les mostres de suro s'ha dut a terme a partir de l'anàlisi consecutiu de cadascun dels components del suro seguint l'esquema de la figura 3.6. Part de la metodologia, s'ha basat en els mètodes estàndards TAPPI 2006-2007 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) i en metodologies de caracterització química del suro prèviament descrites (Conde *et al.* 1998, Fengel i Wegener, 1983, Pereira, 1988, Wise *et al.* 1946).

Els mètodes estàndards TAPPI utilitzats en aquest estudi són:

- TAPPI 211: Ash in wood, pulp, paper and paperboard.
- TAPPI 204: Solvent extractives of wood and pulp.
- TAPPI 207: Water solubility of wood and pulp.
- TAPPI 222: Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Klason Lignin).
- TAPPI 250: Acid-soluble lignin in wood and pulp.

En el cas de la caracterització química, la granulometria de totes les mostres ha estat de 0.45 mm. Les determinacions s'han fet per gravimetria i totes les anàlisis s'han realitzat per duplicat.

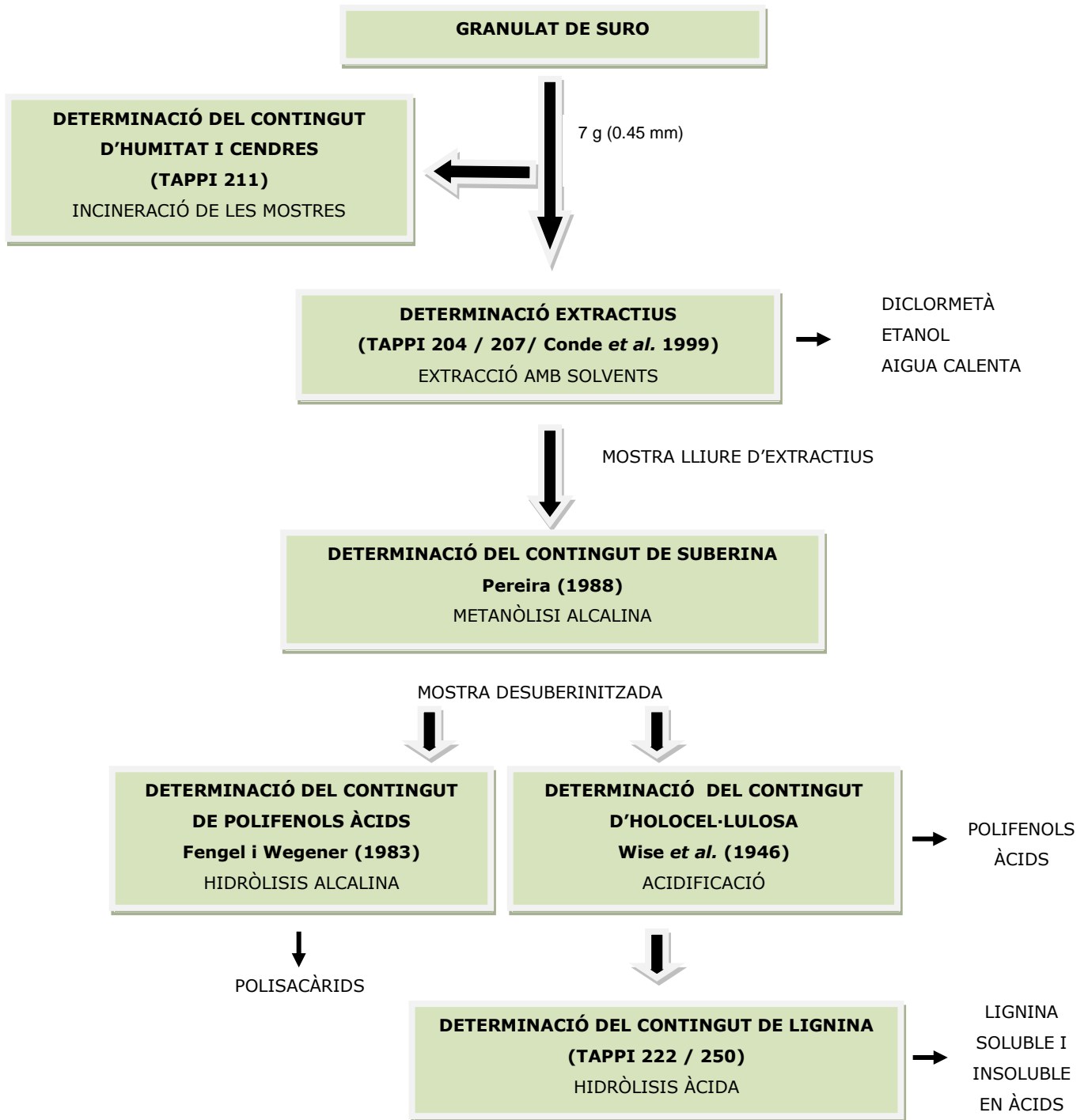


Figura 3.6 Esquema de l'anàlisi de la composició química del suro.

Determinació del contingut d'humitat i cendres

La determinació del contingut d'humitat i cendres consisteix en l'aplicació de dos tractaments tèrmics, un a 105°C per a la determinació de la humitat i un altre de 525°C per a la determinació de les cendres. La metodologia s'ha adaptat a la norma TAPPI 211.

S'han pesat 2 g de mostra dins un gresol de porcellana prèviament pesat. El gresol s'ha posat dins l'estufa (MEMMERT 30-200) a 105°C durant 2 hores, després al dessecador 30 minuts i finalment s'ha pesat per determinar la massa d'extracte sec i calcular el percentatge d'humitat respecte la mostra inicial.

Aquest mateix gresol s'ha posat dins la mufla (NANNETI FM84, Itàlia) a 525°C durant 1 hora fins que la mostra s'ha carbonitzat completament (queda de color gris) i després al dessecador 30 minuts. Finalment, s'ha pesat per determinar la massa de cendres i calcular el percentatge respecte la mostra inicial.

Determinació dels extractius

La determinació dels extractius consisteix en tres extraccions successives amb diclorometà, etanol i aigua calenta. L'extracció amb diclorometà solubilitza compostos no polars com les ceres, els greixos, les resines, els fotoesterols i els hidrocarburs no volàtils. L'extracció amb etanol solubilitza compostos insolubles amb el diclorometà com els carbohidrats de baix pes molecular i les sals, mentre que l'extracció amb aigua calenta solubilitza compostos inorgànics, tanins, gomes, sucres i els midons. La metodologia s'ha adaptat a la norma TAPPI 204, TAPPI 207 i al protocol descrit per Conde *et al.* (1998).

S'han pesat 7 g de mostra dins un didal de fibra de vidre. Després, s'ha muntat el sistema d'extracció Soxhlet que consisteix en una manta calefactora (LabHEAT KM-ME Boeco, Alemanya), un baló prèviament pesat on es posen 0.3 L de solvent (primer diclorometà i després etanol, en aquest cas) un tub d'extracció on es posa el didal amb la mostra i un condensador. Al escalfar-se el baló, el solvent inicia l'ebullició, el vapor ascendeix pel sifó del tub d'extracció fins arribar al condensador on es transforma amb líquid i cau a sobre del didal, d'aquesta manera el solvent entra en contacte amb la mostra (figura 3.7). El tub amb el didal es va emplenant de solvent fins que arriba al nivell màxim i cau altra vegada al baló, finalitzant un cicle d'extracció. En aquest estudi, per a l'extracció amb diclorometà i etanol s'han realitzat 24 extraccions que han durat 6 i 8 hores, respectivament. Després, el baló s'ha secat i pesat per determinar la massa d'extractius i calcular el percentatge respecte la mostra inicial.



Figura 3.7 Muntatge del sistema Soxhlet per a la determinació d'extractius.

En el cas de l'extracció amb aigua calenta, s'ha canviat el tub d'extracció per un tub de reflux i s'ha treballat sense didal. Primer, la mostra lliure d'extractius amb diclorometà i etanol s'ha secat dins l'estufa a 80°C durant 48 hores i s'ha pesat. Després, s'ha posat tota la mostra seca dins un baló amb 0.3 L d'aigua calenta. L'extracció amb aigua s'ha mantingut 24 hores. Finalment, la mostra de suro lliure d'extractius s'ha secat dins l'estufa a 80°C durant 48 hores i s'ha pesat per determinar la massa d'extractius i calcular el percentatge d'extractius en aigua respecte la mostra inicial.

Determinació del contingut de suberina

Durant la determinació del contingut de suberina, el suro lliure d'extractius es sotmet a un procés de metanòlisi alcalina per tal de provocar la despolimerització de la suberina. Aquesta reacció desencadena el trencament dels enllaços ester i l'alliberament de monòmers solubles amb solvents polars. L'extracte obtingut s'acidifica (i els monòmers esdevenen insolubles en solvents polars) i, posteriorment, es rotaevapora el metanol de manera que els monòmers de suberina s'aïllen com a mostra seca. Aquest mètode permet la quantificació dels àcids grassos i dels monòmers d'alcohol grassos no obstant, els monòmers polars de la suberina com el glicerol (que representa un 40.8% del total de monòmers de la suberina) es queden a la fase aquosa i, per tant, no es poden quantificar. La metodologia descrita es basa amb el mètode descrit per Pereira (1988).

S'han pesat 1.5 g de mostra lliure d'extractius dins un baló i s'han posat 0.25 L de metoxi de sodi al 3% en metanol. Després, s'ha muntat el sistema Soxhlet amb el tub de reflux i la mostra s'ha mantingut en ebullició durant 3 hores. S'han obtingut dos fases: una líquida

on hi ha la suberina soluble en metanol i una sòlida que correspon a mostra lliure de suberina.

La mostra líquida s'ha acidificat amb àcid sulfúric fins assolir pH=6 (figura 3.8A i 3.8B) amb un pH-Meter (Crison BASIC 20). Després, s'han realitzat tres extraccions amb 0.1 L de cloroform. S'ha recuperat la fase orgànica i s'ha secat amb sulfat de sodi anhidre. La mostra s'ha recuperat dins un vas de precipitats prèviament pesat que, posteriorment, s'ha secat i tornat a pesar per tal de determinar la massa de suberina i calcular el percentatge respecte la mostra inicial (figura 3.8C).

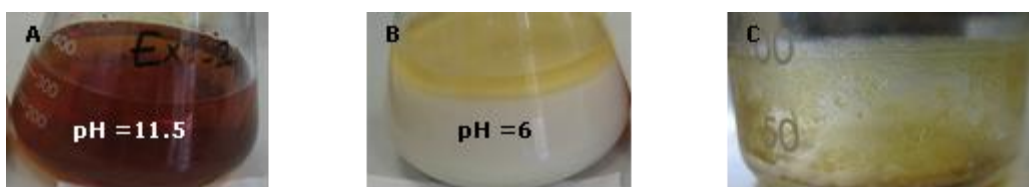


Figura 3.8 Etapes de la determinació del contingut de suberina.

Determinació del contingut de polifenols àcids

En el cas de la determinació dels polifenols àcids, el suro lliure de suberina es sotmet a un procés d'hidròlisi alcalina utilitzant hidròxid de sodi a l'1% a una temperatura de 100°C. Aquest tractament extreu els polifenols àcids que queden parcialment solubles en la solució permetent així la seva quantificació. La metodologia es basa en el mètode descrit per Ona *et al.* (1995).

S'ha pesat 1 g de mostra lliure d'extractius i suberina obtinguda en l'apartat anterior (o mostra sòlida) dins un recipient amb 0.1 L de NaOH a l'1% i s'ha portat a ebullició durant 1 hora. La mostra s'ha filtrat amb un gresol de filtració prèviament pesat (figura 3.9A), s'ha posat dins l'estufa a 105°C durant 1 hora, al dessecador 30 minuts i s'ha pesat per determinar la massa de polifenols àcids i calcular el percentatge respecte la mostra inicial.

Determinació del contingut de lignina

La determinació del contingut de lignina s'ha realitzat a partir del mètode de Klason, on els carbohidrats de la fusta s'hidrolitzen i solubilitzen amb l'àcid sulfúric, mentre que la lignina al ser insoluble en aquest àcid, es pot filtrar, secar i pesar (lignina insoluble en àcids). La mostra inicial per a la determinació de la lignina no conté extractius, suberina, ni polifenols

àcids. També s'ha determinat el contingut de cendres de la mostra final perquè l'àcid sulfúric utilitzat no hidrolitza el contingut mineral.

La metodologia és una adaptació de la norma TAPPI 222. Un inconvenient que presenta aquest mètode és que una petita part de la lignina es dissolt en la solució àcida (lignina soluble en àcids) i, per tant, no es pot quantificar. Per aquest motiu, s'ha calculat la lignina soluble en àcids per espectrofotometria (TAPPI 250).

- **Lignina insoluble en àcid (mètode de Klason):** S'ha recuperat i pesat la mostra sòlida obtinguda en el apartat anterior, s'ha posat dins un recipient amb 20 mL d'àcid sulfúric al 72% i després dins un bany d'aigua (RAYPA BAE-4) a 20°C durant 2 hores. La mostra s'ha posat dins un recipient amb 575 mL d'aigua destil·lada, s'ha portat a ebullició durant 4 hores i s'ha deixat sedimentar tota la nit (figura 3.9B). Després, el conjunt s'ha filtrat amb un gresol de filtració prèviament pesat, s'ha posat dins l'estufa a 105°C durant 2 hores, al dessecador 30 minuts i s'ha pesat per determinar la massa de lignina insoluble i calcular el percentatge respecte la mostra inicial. Finalment, s'ha agafat una petita mostra i s'ha determinat el contingut de cendres a partir de la metodologia descrita anteriorment. Els valors obtinguts s'han tingut en compte alhora de calcular el percentatge de lignina insoluble respecte la mostra inicial.

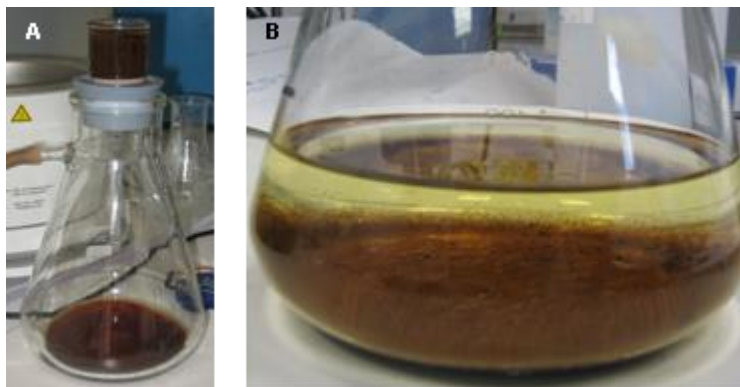


Figura 3.9 Etapes de la determinació de polifenols àcids i del contingut de lignina insoluble en àcid.

- **Lignina soluble en àcid:** s'ha determinat la lignina soluble en àcid de la mostra líquida obtinguda després de la sedimentació, a partir de l'espectrofotòmetre a 205 nm. El percentatge de lignina soluble en àcid s'ha calculat a partir de l'equació Eq(1).

$$\% \text{ lignina soluble} = \left[\frac{\text{adsorbància}}{\text{adsortivitat}^1} \right] \times 100 \quad \text{Eq(1)}$$

¹ l'absortivitat és 110 L g⁻¹ cm⁻¹ (calculada experimentalment).

Determinació del contingut d'holocel·lulosa

La determinació del contingut d'holocel·lulosa consisteix en sotmetre el suro lliure d'extractius i suberina a un tractament amb clorit de sodi fins a obtenir una pasta blanca. Aquest mètode provoca la solubilització parcial de la lignina sense degradar l'holocel·lulosa que queda en la fracció sòlida. El clorit àcid trenca l'holocel·lulosa i s'obtenen els monòmers: sucres neutres i àcid urònic. La part de lignina que no s'ha degradat es pot evidenciar visualment amb el aspecte lleugerament groguenc que presenta el residu sec, per aquest motiu es necessari fer la determinació del contingut de lignina de l'extracte obtingut. La metodologia és una adaptació del mètode descrit per Wise *et al.* (1956).

S'han pesat 1.5 g de mostra lliure d'extractius dins un recipient amb 160 mL d'aigua destil·lada, unes gotes d'àcid acètic glacial i 1.2 g de clorit de sodi. La barreja s'ha mantingut dins un bany d'aigua a una temperatura de 70 a 80°C durant 2 hores amb agitació cada 20 minuts fins que s'ha obtingut un residu groguenc. La mostra s'ha refredat al congelador fins assolir una temperatura inferior a 10°C. Després, s'ha filtrat amb un gresol de filtració prèviament pesat, s'ha netejat amb aigua freda i acetona, s'ha posat dins l'estufa a 105°C durant 2 hores, al dessecador 30 minuts i s'ha pesat per determinar la massa d'holocel·lulosa (figura 3.10).



Figura 3.10 Residu d'holocel·lulosa.

Alguns d'estudis utilitzen el mètode de Wise *et al.* (1946) per delignificar la mostra (Conde *et al.* 1998) però no es presenten dades sobre el grau de delignificació que es produeix.

Per aquest motiu, s'ha calculat la lignina residual en la mostra d'holocel·lulosa obtinguda. Per a dur a terme aquesta determinació, s'han pesat uns 0.5 g de mostra sòlida obtinguda prèviament, i s'ha sotmès a un tractament d'hidròlisi àcida. La mostra s'ha posat dins un recipient amb 10 mL d'àcid sulfúric al 72% durant 2 hores amb agitació constant, després s'ha passat a un recipient amb 0.3 L d'aigua destil·lada, s'ha portat a ebullició durant 2 hores, s'ha filtrat amb un gresol de filtració prèviament pesat, s'ha posat dins l'estufa a 105°C durant 2 hores, al dessecador 30 minuts i, s'ha pesat per determinar la massa de lignina en l'extracte d'holocel·lulosa. Els valors obtinguts s'han tingut en compte alhora de calcular el percentatge d'holocel·lulosa respecte la mostra inicial.

Anàlisi estadística: test de Kruskal-Wallis

L'anàlisi estadística de les mostres s'ha realitzat a la Unitat d'Assessorament Estadístic - Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona. L'objectiu ha estat saber si hi ha diferències pel que fa al contingut dels components de la paret cel·lular, respecte l'origen geogràfic i la capa vegetal de les mostres.

En aquest cas, s'han emprat metodologies no paramètriques (test de Kruskal-Wallis) per a la comparació de dues o més subpoblacions definides per una variable qualitativa (parts o tipus), respecte una variable quantitativa (R1, R2 i MitjanaR).

El contrast d'hipòtesis ha estat el següent:

H_0 : Les mostres provenen de la mateixa població, no hi ha diferències entre els grups.

H_1 : Les mostres no provenen de la mateixa població, hi ha diferències entre els grups.

En el contrast de Kruskal-Wallis, si el p-valor és inferior a 0,05, significa que es rebutja la hipòtesis nul·la i s'accepta l'alternativa, de manera que, es conclouria que hi ha diferències entre tipus/parts. Per contra, si el p-valor és superior a 0,05, s'assumeix que no hi ha diferències entre tipus/parts.

2) Anàlisi elemental

El contingut total de carboni, hidrogen, nitrogen i sofre de les mostres de suro, s'ha determinat mitjançant un analitzador elemental a la Unitat d'Anàlisi Química - Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona. El límit de detecció de l'equip per al carboni, hidrogen, nitrogen i sofre és: 0.72%, 0.20%, 1.20% i 0.44%, respectivament. El contingut d'oxigen s'ha mesurat com la diferència dels altres elements respecte el total de la mostra inicial. Totes les determinacions s'han realitzat per duplicat.

S'han determinat les relacions atòmiques H/C i (O + N)/C.

Concretament, s'ha realitzat l'anàlisi elemental de les mostres de suro de diferent origen geogràfic i de les capes vegetals "esquena" i "suro" i la mostra BROK_1. Per tal d'obtenir més informació sobre la caracterització del suro, també s'han realitzat l'anàlisi elemental d'una mostra lliure d'extractius, desuberinitzada i suberina d'una de les mostres.

3) Espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR)

L'espectroscòpia infraroja proporciona informació sobre els grups funcionals presents en la superfície de la mostra. Actualment, s'està utilitzant per a la detecció de grups funcionals i per controlar els canvis químics que es donen al llarg del procés de manipulació dels materials lignocel·lulòsics.

S'han obtingut els espectres de les mostres de suro de diferent origen geogràfic i d'una mostra desuberinitzada per tal de valorar la transformació, generació o destrucció dels grups funcionals, després de sotmetre el suro a una sèrie de tractaments.

Els espectres s'han obtingut a partir de la preparació de pastilles de KBr, barrejant 2 mg del material amb una granulometria de 0.25 mm amb 200 mg de KBr (FT-IR grade, Acros Organics). Els espectres de FTIR s'han mesurat en un rang de longitud d'ona entre 3500 a 400 cm^{-1} realitzant 32 mesures per mostra, amb una resolució de 4 cm^{-1} .

4) Determinació dels grups àcids superficials

La determinació dels grups àcids superficials presents en les mostres de suro s'ha realitzat a partir del mètode de Boehm (Psareva *et al.* 2005). Aquest mètode es basa en una neutralització selectiva dels grups funcionals àcids en funció de la seva força utilitzant les solucions: 0.1 M de NaHCO_3 , Na_2CO_3 i NaOH .

Les propietats superficials acídiques deriven de la presència de diferents grups funcionals: grups carboxílics, carbonils, lactònics i fenòlics (Boehm, 2002). Els grups àcids carboxílics forts són neutralitzats quan reaccionen amb NaHCO_3 , mentre que els àcids carboxílics febles (àcid carboxílic, lactones i enols) són neutralitzats quan reaccionen amb Na_2CO_3 . Finalment, tots el grups àcids es poden neutralitzar amb NaOH . Així doncs, els grups fenòlics febles es calculen a partir de la diferència entre els grups àcids determinats mitjançant la reacció amb NaOH i Na_2CO_3 .

S'ha preparat 1 L de cadascuna de les solucions 0.1 M NaHCO_3 , 0.1 M Na_2CO_3 i 0.1 M NaOH . Després, s'ha pesat 1 g de mostra de suro de diàmetre de partícula 0.5 mm i es posa dins una ampolla amb 100 mL d'una solució 0.1 M de NaHCO_3 , Na_2CO_3 o NaOH . Les ampolles s'han agitat mitjançant un agitador orbital (SSL2, Stuart Scientific) a 250 rpm

fins assolir l'equilibri (unes 48 hores). Al mateix temps, s'han preparat els controls o solucions sense el suro.

El contingut s'ha filtrat i posteriorment, s'han recuperat 100 mL de cada fase aquosa i s'han valorat mitjançant un titrador automàtic (ORION 960) amb una solució 0.1 M de HCl fins assolir un pH = 4.3 (el pH s'ha mesurant constantment). El procediment s'ha realitzat per duplicat.

La capacitat d'intercanvi catiònic s'ha calculat a partir de les equacions Eq(2) i Eq(3).

$$q = \frac{V \times (C_0 - C_{eq})}{m} \quad \text{Eq(2)}$$

$$C_{eq} = \frac{V_h \times C_h}{V_f} \quad \text{Eq(3)}$$

On q és la capacitat d'intercanvi catiònic (mequiv g^{-1}), C_0 és la concentració inicial de NaOH, NaHCO₃ o Na₂CO₃ (mequiv L^{-1}), C_{eq} és concentració en l'equilibri de NaOH, NaHCO₃ o Na₂CO₃ (mequiv L^{-1}) obtinguda durant la titulació, V és el volum inicial de les solucions, V_h i C_h corresponen al volum i la concentració de HCl (L) que es consumeixen durant la titulació, V_f és el volum de filtrat que es valora en la titulació i m és la massa de mostra inicial. Totes les determinacions s'han realitzat per duplicat.

Concretament, s'han analitzat les mostres: CMANCH_1 de les capes vegetals “suro”, “ventre” i “esquena”, EXT_4 “suro”, EXT_6 “suro”, TOL_1 “suro”, POR_1 “suro” i CAT_1 “suro”.

5) Determinació del punt de càrrega zero

El punt de càrrega zero (pH_{pzc}) és el valor de pH en que la superfície del biosorbent té càrrega zero o, la superfície té el mateix nombre de càrregues positives i negatives.

S'ha preparat 100 mL d'una solució de KNO₃ (0.03 M). S'han pesat les mostres de suro amb diàmetre de partícula 0.50 mm: 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g, 0.6 g, 0.7 g, 0.8 g i 0.9 g i s'han posat en vasos de vidre amb 10 mL de la solució de KNO₃ (0.03 M). Les suspensions s'han agitat a 200 rpm durant 24 hores. Després, s'ha mesurat el pH d'equilibri. Totes les determinacions s'han realitzat per duplicat.

Concretament, s'han analitzat les mostres: POR_1 V, POR_1 S i POR_1 E per a disposar dels valors de les tres capes vegetals i les mostres EXT_6, CMANCH_1 POR_1 i CAT_1 per a disposar dels valors de l'origen geogràfic.

3.2.2.3 Caracterització física de les mostres

L'àrea superficial específica, densitat aparent, volum total de porus acumulat, mitja del diàmetre de porus i percentatge de porositat, s'han determinat mitjançant un porosímetre Pascal 140 i Pascal 240 als Serveis Central d'Investigació (SCAI) de la Universitat de Màlaga. Totes les determinacions s'han realitzat per duplicat.

L'equip Pascal 140 té un rang de detecció de 0.1 a 400 kPa (buit de 4 atm) i l'equip Pascal 240 té un rang de detecció de 0.1 a 20 MPa (2 - 20 atm).

La determinació de les propietats físiques s'ha realitzat per a la mostra EXT_4 "suro".

3.2.2.4 Caracterització microscòpica de les mostres (MER)

Les observacions s'han realitzat en un microscopi electrònic de rastreig (MER) a la Unitat d'Anàlisi Química - Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona, per tal d'obtenir informació topogràfica i elemental de mostres de suro i els extractes obtinguts després de sotmetre aquestes mostres a alguns processos de caracterització química (mostra de suro lliure d'extractius i mostra desuberinitzada).

Les mostres han estat recobertes amb 22.5 nm d'or pel mètode de polvorització catòdica a un kilovoltatge de 1.5 KV i una corrent de dipòsit de 30 mA durant un temps de 2 minuts, mitjançant un equip de recobriment per bombardeig iònic (EMITECH K550, Alemanya).

Les imatges han estat enregistrades digitalment i tractades amb el programa ESPRIT 1.9 BRUKER.

S'ha analitzat la mostra CMANCH_1 "ventre" sense tractament, lliure d'extractius, desuberinitzada i l'holocel·lulosa d'aquesta mostra a quatre augments: 400 µm, 40 µm, 20 µm i 4 µm.

3.2.2.5 Concentració de pesticides organoclorats, TCA i TCP

L'anàlisi dels pesticides organoclorats: α - HCH, β - HCH, γ - HCH (Lindà), Hexaclorobenzé, o, p' - DDE, p, p' - DDE, o, p' - DDD, p, p' - DDD, o, p' - DDT, p, p' - DDT, Aldrin, Isodrin, Dieldrin i Endrin, s'ha realitzat al Institut de Diagnòstic Ambiental i Estudis de l'aigua (CSIC). L'anàlisi s'ha realitzat amb un cromatògraf de gasos d'elevada resolució (CG/HRMS). El límit de quantificació és 1.25 ng g⁻¹.

La determinació del TCA i TCP s'ha basat amb el mètode descrit per Peña-Neira *et al.* (2000). En aquest cas, s'han pesat 5 g de mostra de suro i s'han posat dins un recipient amb 0.1 L d'hexà. Les mostres s'han agitat a 600 rpm durant 2 hores i posteriorment,

s'han filtrat per extreure les possibles restes de suro. L'extracte s'han concentrat amb un rotavapor fins aproximadament 5 mL i després fins a 1 mL utilitzant nitrogen gas.

El TCP és un compost polar pel que s'ha de derivatitzar abans de procedir al seu anàlisi. Primer, s'han afegit 2 mL d'aigua destil·lada per tal de proporcionar un medi bàsic, que el TCP passi a la fase aquosa i es pugui recuperar fàcilment. En aquest moment l'extracte té dues fases, una amb hexà on hi ha el TCA que es guarda i una altra amb l'aigua on hi ha el TCP. S'ha recuperat la fase amb el TCP i s'ha derivatitzat (o provocat l'acetilació del TCP), afegint 200 µL d'anhídrid acètic i agitant 1 minut. Posteriorment, s'ha afegit 1 mL d'hexà per tal d'obtenir dos fases i recuperar la fase apolar amb l'hexà. Finalment, s'han combinat les dos fases amb hexà (la que s'havia recuperat prèviament i l'última que s'ha obtingut) que contenen TCA i TCP acetilat. La mostra s'ha assecat amb Na₂SO₄ i s'ha concentrat a 1 mL amb nitrogen gas.

La concentració total de TCA i TCP s'ha determinat per cromatografia de gasos - espectrometria de masses (GC-MS) (figura 3.11). La injecció dels compostos s'ha realitzat en mode splitless (1 µL) a una temperatura de 250°C. Per a la separació dels compostos, s'ha utilitzat una columna (HP5MS, Agilent Technologies) seguint la següent rampa de temperatures: 55°C durant 3 minuts, increment d'aquesta temperatura a una velocitat de 15°C min⁻¹ fins a 250°C i mantenint-la 37 minuts.



Figura 3.11 Cromatògraf de gasos espectrometria de masses (GC-MS).

La detecció dels compostos, s'ha realitzat a partir de l'espectròmetre de masses (MS) programat en mode SIM per tal de detectar les masses iòniques (m/z) característiques de cada compost: 195 i 210 en el cas del TCA, 196 i 198 en el cas del TCP.

Les concentracions s'han mesurat pel mètode de patró intern a partir d'una recta de calibratge de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Finalment, s'han determinat els ng de compost g^{-1} de suro.

Concretament, s'han analitzat les mostres: BROK_1, EXT_4, CMANCH_1, TOL_1, POR_1 i CAT_1 de la capa vegetal suro. Les anàlisis s'han realitzat per duplicat.


3.2 ESTUDI DEL SURO COM A BIOSORBENT D'HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS (HAPs)

3.2.1 MATERIAL I REACTIUS

Mostres

Les mostres utilitzades en aquest estudi es presenten a la taula 3.2.

Taula 3.2 Mostres utilitzades en l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs.

MOSTRA	GRANULO METRIA (mm)	CODI	ORIGEN DE LA MOSTRA
Granulat de suro 	0.5	CAT_1_S, CAT_1_E, CAT_1_V CMANCH_1_S, CMANCH_1_E, CMANCH_1_V EXT_4_S, EXT_4_E, EXT_4_V EXT_6_S, EXT_6_E, EXT_6_V POR_1_S, POR_1_E, POR_1_V TOL_1_S, TOL_1_E, TOL_1_V	Aquesta mostra correspon a granulat de suro (<i>Quercus suber</i>), prèviament separat en funció de la capa vegetal.
Granulat <i>Quercus cerris</i>	0.5	-	Aquesta mostra correspon a granulat de escorça de <i>Q. cerris</i>

¹ Capa vegetal: V o "ventre", S o "suro" i E o "esquena".

Reactius i solucions

- Patró intern 48230-U [2000 mg mL⁻¹]: acenaftilè (2H10), crisè (2H12), fenantrè (2H10) (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Mescla d'hidrocarburs aromàtics policíclics 48953-U [500 mg mL⁻¹]: acenaftilè, antracè, benzo(a)antracè, benzo(b)fluorantè, benzo(k)fluorantè, benzo(ghi)perilè, benzo(a)pirè, crisè, dibenzo(a,h)antracè, fluorè, indeno(1,2,3-cd)pirè, fenantrè, pirè (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Fenantrè [5000 µg mL⁻¹] en metanol 40079 LB62522 (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.

- Fenantrè d-10 [2000 µg mL⁻¹] en clorur de metilè 48710-U LB70961 (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Metanol 215 (Romil), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Heli (99.99%) (Abello Linde), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Fibra SPME de 65 µm PDMS/DVB (SUPELCO), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Columna cromatogràfica HP-5 (60 m allargada, 0.25 mm diàmetre intern, 0.25 µm gruix) (J&W Folsom, CA, USA), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.

Gran equipament

- Cromatògraf de gasos (GC) (Agilent Technologies 6890N) amb espectrometria de masses (MS) (Agilent Technologies 5973N) i un mostrejador (Gerstel MPS2), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Microtox M500 (Azur Environmental, USA), utilitzat en el bioassaig de toxicitat.
- Col·lector de fraccions (Gilson 203B), utilitzat en els assaigs de sorció en continu.
- Bomba Minipuls 3 (Gilson), utilitzat en els assaigs de sorció en continu.

La resta de petit equipament es descriu en el text juntament amb la metodologia aplicada.

3.2.2 METODOLOGIA

Els experiments realitzats en l'estudi de sorció del suro es poden classificar en cinc fases:

- Determinació de la proporció suro/solució.
- Assaigs preliminars en discontinu o estudi de l'afinitat del suro per adsorbir HAPs.
- Comparació de la capacitat de sorció d'HAPs de mostres de suro (*Quercus suber*) i un altre tipus d'escorça externa (*Quercus cerris*).
- Assaigs en continu o estudi preliminar de la capacitat de sorció del suro.
- Avaluació del paper dels diferents biopolímers del suro en la sorció de fenantrè.

3.2.2.1 Determinació de la proporció suro/solució

La selecció de la proporció adequada suro/solució per als estudis de sorció, s'ha realitzat d'acord el grau relatiu d'adsorció desitjat i els coeficients de distribució (K_d) dels HAPs seleccionats.

En aquest estudi, per a la selecció de la proporció suro/solució s'ha utilitzat la relació obtinguda per Schwarzenbach *et al.* (1993) a partir de l'equació:

$$\log K_d = -0.27 + 0.632 \log K_{ow} \quad \text{Eq(4)}$$

Sent K_d el coeficient de distribució i K_{ow} el coeficient octanol-aigua. La selecció de la proporció s'ha basat en la relació del K_d vers el gràfic de la proporció suro/solució, amb percentatges fixes d'adsorció. En aquest gràfic s'assumeix que la fórmula d'adsorció és lineal i correspon a les equacions:

$$\log R = -\log K_d + \log \frac{(A_{eq}\%/100)}{(1 - A_{eq}\%/100)} \quad \text{Eq(5)}$$

$$R = \frac{m}{V_0} \quad \text{Eq(6)}$$

Sent m la massa de suro inicial (g) i V_0 el volum de solució inicial (L).

3.2.2.2 Assaigs preliminars en discontinu o estudi de l'afinitat del suro per adsorbir HAPs

Els assaigs en discontinu han implicat l'obtenció del percentatge d'eliminació del fenantrè de les mostres de suro de diferents capa vegetal ("esquena", "suro" i "ventre") i de diferent origen geogràfic, dels temps d'equilibri d'adsorció i desorció, les isoterms d'adsorció i desorció i l'aplicació dels models de Freundlich i Langmuir. Els assaigs en discontinu i les condicions d'aquests es presenten a la taula 3.3.

Taula 3.3 Assaigs en discontinu: quantitat de suro, tipus d'HAPs i concentració inicial i temps d'agitació.

ASSAIG	QUANTITAT DE SURO (g)	HAP	CONCENTRACIÓ HAPs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TEMPS AGITACIÓ (h)
Determinació del percentatge d'eliminació de fenantrè	0.3	Fenantrè	1	6
Temps d'equilibri d'adsorció		Mix		0 a 24
Isoterms d'adsorció		Mix	1 a 50	1
Temps d'equilibri de desorció		Mix	1	0 a 24
Isoterms de desorció		Mix	1 a 50	6

1) Preparació de les mostres dels assaigs en discontinu

S'han posat 100 mL d'aigua destil·lada dins una ampolla de 0.5 L i s'ha injectat la concentració d'HAPs determinada. Les ampolles s'han agitat lleugerament per tal de facilitar l'homogeneïtzació dels HAPs abans d'afegir la mostra de suro. Les ampolles s'han embolicat amb paper d'alumini i s'han mantingut en agitació constant a una velocitat de 700 oscil·lacions per minut durant el temps seleccionat (figura 3.12A). S'han realitzat tres rèpliques.

Un cop transcorregut el temps d'agitació, s'han extret 18 mL (figura 3.12B) i s'ha preparat la mostra per a ser analitzada (figura 3.12C).

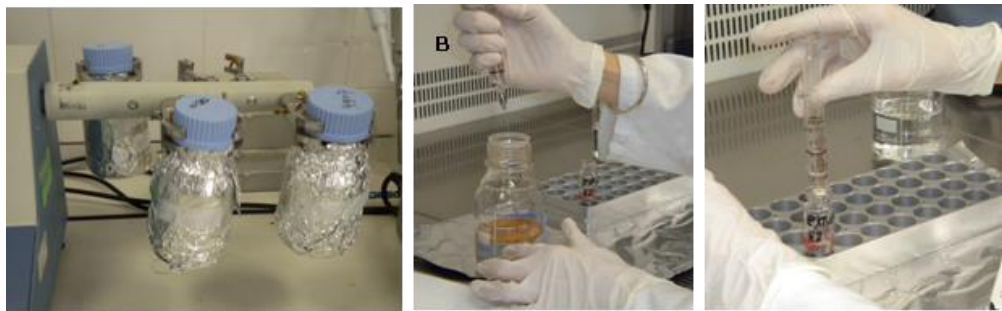


Figura 3.12 Esquema de les etapes dels assaigs de sorció en discontinu: preparació de les mostres de sorció i mostreig per al seu posterior anàlisi.

En tots els assaigs, s'han preparat 3 controls:

- Control 1. Aigua destil·lada
- Control 2. Aigua destil·lada + mostra de suro
- Control 3. Aigua destil·lada + 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ HAPs

L'objectiu dels controls ha estat comprovar que la presència d'HAPs és únicament deguda a la fortificació de la solució (control 1 i 2) i controlar la possible degradació dels HAPs que no es deguda al procés de sorció. Els resultats dels controls s'han tingut en compte alhora d'elaborar els resultats dels assaigs.

2) Càlcul del coeficient de distribució i el percentatge d'eliminació d'HAPs

El **coeficient de distribució** (K_d) s'ha calculat a partir de la fórmula:

$$K_d = \frac{q}{c_e} \quad \text{Eq(7)}$$

On q és la capacitat d'adsorció ($\mu\text{g g}^{-1}$) i C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) la concentració d'HAPs en l'equilibri.

El **percentatge d'eliminació dels HAPs** s'ha calculat a partir de la fórmula:

$$\% \text{ Eliminació} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq(8)}$$

On C_0 ($\mu\text{g L}^{-1}$) és la concentració inicial i C_f ($\mu\text{g L}^{-1}$) la concentració final de l'HAP.

3) Isotermes d'adsorció

La forma més usual de representar les isotermes de sorció és expressant la quantitat de solut adsorbit per unitat de massa de l'adsorbent (q_e) en funció de la concentració de solut remenen en la solució en l'equilibri (C_e). En aquest estudi, s'ha considerat que la concentració d'HAPs adsorbida pel suro correspon a la diferència entre la concentració inicial i la concentració final obtinguda al assolir l'equilibri. La capacitat d'adsorció en l'equilibri (q_e , $\mu\text{g g}^{-1}$) s'ha calculat a partir de la fórmula:

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V_d}{m_s} \quad \text{Eq(9)}$$

On C_i ($\mu\text{g L}^{-1}$) és la concentració inicial d'HAP, C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) la concentració d'HAPs en l'equilibri, V_d el volum de la dissolució (L) i m_s (g) la quantitat de suro.

En aquest estudi, s'ha utilitzat el model de Freundlich i el model de Langmuir.

Model de Freundlich

El model de Freundlich s'expressa a partir de l'equació:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq(10)}$$

i la seva forma lineal:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq(11)}$$

On $K_F [(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n}$ és el coeficient d'adsorció de Freundlich (un indicador de la capacitat de sorció) i n correspon al pendent de la recta. El valor de n dóna una idea de la naturalesa del procés de sorció i de la heterogeneïtat de la superfície del material. Valors de $n > 1$, indiquen que l'adsorbent presenta una elevada capacitat d'adsorció a concentracions baixes d'adsorbat. El càlcul de les constants n i K_F s'ha realitzat a partir de l'Eq(11), representant $\log q_e$ respecte $\log C_{eq}$ sent n i K_F el pendent i l'ordenada a l'origen de la recta, respectivament.

Model de Langmuir

El model de Langmuir s'expressa a partir de l'equació:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Eq(12)}$$

i la seva forma lineal:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Eq(13)}$$

On q_{max} representa la capacitat màxima d'adsorció per unitat de massa d'adsorbent ($\mu\text{g g}^{-1}$), b ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) és la constant de Langmuir que està relacionada amb l'energia d'adsorció i quantitativament reflexa l'afinitat entre el bioadsorbent i l'adsorbat. Un elevat valor de b és indicatiu de major afinitat. Aquests dos paràmetres s'han obtingut a partir de la representació de C_e/q_e respecte C_e . A partir dels valors del pendent i la ordenada a l'origen, s'ha calculat q_m i b .

El factor de capacitat o paràmetre d'equilibri adimensional (R_L) es calcula a partir de l'equació:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad \text{Eq(14)}$$

On b és la constant de Langmuir i C_0 la concentració inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$). Els valors de R_L entre 0 i 1 indiquen adsorcions favorables per a les concentracions estudiades.

4) Temps d'equilibri de desorció i isoterms de desorció

En aquest cas, un cop preparades les mostres s'han filtrat amb paper de filtre. Després, s'han posat dins una ampolla de 0.5 L amb 100 mL d'aigua destil·lada, s'han embolicat amb paper d'alumini i s'han mantingut en agitació constant a velocitat de 700 oscil·lacions per minut durant el temps seleccionat. Un cop transcorregut el temps d'agitació, s'han extret 18 mL de mostra i s'ha preparat per ser analitzada. S'han realitzat tres rèpliques.

El **percentatge de desorció** s'ha calculat a partir de l'equació:

$$\% \text{ Desorció} = \frac{C_{des}}{C_0 - C_e} \quad \text{Eq(15)}$$

On C_{des} ($\mu\text{g L}^{-1}$) és la concentració d'HAP desorbida a un temps determinat, C_0 ($\mu\text{g L}^{-1}$) és la concentració inicial d'HAP i C_e la concentració d'HAP que hi ha en la fase líquida un cop assolit l'equilibri ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Model de Freundlich

Les isoterms de desorció de Freundlich relacionen el contingut de contaminant que es manté adsorbit en el suro, amb la concentració de contaminant en la solució en l'equilibri de desorció a partir de l'equació:

$$q_e^{des} = K_F^{des} C_e^{des 1/n} \quad \text{Eq(16)}$$

i la seva forma lineal:

$$\log q_e^{des} = \log K_F^{des} + 1/n \log C_e^{des} \quad \text{Eq(17)}$$

On K_F^{des} [$(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})^{1/n}$] és el coeficient de desorció de Freundlich (un indicador de la capacitat de desorció donat que representa la quantitat de contaminant que es manté adsorbit després del temps d'equilibri de desorció) i n correspon a la constant de regressió. El càlcul de les constants n i K_F^{des} s'ha realitzat a partir de l'Eq(17), representant $\log q_e^{des}$ respecte $\log C_e^{des}$ sent n i K_F^{des} el pendent i l'ordenada a l'origen de la recta, respectivament.

El **coeficient d'histèresi** (H) és una mesura de la irreversibilitat de l'adsorció i s'ha calculat a partir de l'equació:

$$H = \frac{1/n_{des}}{1/n_{ads}} \quad \text{Eq(18)}$$

On $1/n_{ads}$ i $1/n_{des}$ són els coeficients de l'equació de Freundlich per l'adsorció i desorció, respectivament. Com menor és el coeficient d'histèresi, major grau d'histèresi i per tant, menor grau de desorció (Domingues *et al.* 2005).

5) Anàlisi d'HAPs

La concentració total d'HAPs s'ha determinat per cromatografia de gasos - espectrometria de masses (GC-MS) (figura 3.11) i la tècnica de microextracció en fase sòlida (SPME), a partir de l'adaptació del mètode descrit per Fernandez *et al.* (2007).

La SPME és una tècnica que destaca per la seva rapidesa, simplicitat, sensibilitat (permet assolir elevats nivells de preconcentració), selectivitat, baix cost, fàcil integració a sistemes automatitzats i el fet que no requereix l'ús de dissolvents orgànics. La SPME consisteix en dos processos: la distribució dels compostos a extreure entre la matriu de la mostra i la fase extractant, seguit d'una desorció tèrmica dels compostos extrets dins el cromatògraf de masses. Una avantatja important d'aquest sistema és que permet l'extracció dels compostos a analitzar *in situ* sense necessitat d'un procés d'extracció previ.

La SPME es pot dur a terme de dues formes: situant la fibra a l'espai en cap de la mostra (o headspace, HS) o bé, introduït la fibra dins la mostra (extracció directa). En aquest cas, les determinacions s'han dut a terme per extracció directa.

La fibra d'SPME (65 µm PDMS/DVB, Supelco) prèviament condicionada (introduint-la dins l'injector a 300°C durant 2 hores), s'ha submergit en la mostra i l'extracció es realitza durant 60 minuts amb agitació i a una temperatura de 60°C. Finalment, el procés de desorció dels compostos es dona quan la fibra s'acopla a l'injector del GC-MS amb un temps de *splitless* de 10 minuts i una temperatura de 300°C. La separació dels compostos es dona en la columna (HP5MS, Agilent Technologies) seguint la següent rampa de temperatures: 50°C durant 3 minuts, increment d'aquesta temperatura a una velocitat de 6°C min⁻¹ fins a 350°C i mantenint-la 20 minuts.

La detecció dels compostos es dona en l'espectròmetre de masses (MS programat en mode SIM per tal de detectar les masses iòniques (m/z) característiques de cada HAP (taula 3.4)). Les quantificacions es basen en comparacions d'àrees dels compostos analitzats en les mostres i en una corba de calibratge preparada a partir de 5 concentracions (0.05, 0.4, 0.5, 1 i 5 $\mu\text{g L}^{-1}$) seguint el mètode del patró intern.

Abans de l'anàlisi de les mostres, s'han determinat els temps de retenció (t_R) de cadascun dels compostos analitzats ja que juntament amb les m/z, han servit per identificar-los. D'aquesta manera, la mescla d'HAPs també s'ha analitzat en mode SCAN. Igualment, s'han obtingut els límits de detecció (LD) i quantificació (LQ) per cada HAP. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 3.4.

Taula 3.4 Paràmetres cromatogràfics dels HAPs analitzats.

HAP	ABREVIATURA	t_R (min)	Ío de quantificació (m/z)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Acenaftilè	ACE	19.36	152	0.2	0.5
Fluorè	FLU	22.06	166	0.2	0.5
Fenantrè	FEN	25.68	178	0.2	0.5
Antracè	ACE	25.86	178	0.2	0.5
Pirè	PIR	31.09	202	0.5	1
Benzo(a)antracè	BaA	35.89	228	1	2
Crisè	CRI	35.99	228	1	2
Benzo(b)fluorantè	BbF	39.81	252	1	2
Benzo(k)fluorantè	BkF	39.89	252	1	2
Benzo(a)pirè	BaP	39.89	276	2	5
Indeno(1,2,3-cd)pirè	IND	44.20	276	2	5
Dibenzo(a,h)antracè	DbA	44.42	278	2	5
Benzo(g,h,i)perilè	BgP	44.90	276	2	5

t_R : temps de retenció; LD: límit de detecció; LQ: límit de quantificació.

El límit de detecció es defineix com el valor mínim detecable i depèn de la matriu en que es troba l'analit. S'accepta l'aproximació en la que el límit de detecció és igual al senyal del blanc, més tres vegades la desviació estàndard de la mesura del mateix blanc.

El límit de quantificació correspon a la concentració mínima d'analit que es pot determinar amb uns nivells acceptables de repetibilitat i exactitud. S'accepta l'aproximació en la que el límit de quantificació és igual al senyal del blanc més deu vegades la desviació estàndard de la mesura del mateix blanc.

3.2.2.3 Comparació de la capacitat de sorció d'HAPs de mostres de suro (*Quercus suber*) i un altre tipus d'escorça externa (*Quercus cerris*)

Q. cerris és una espècie d'alzina originària de l'Est d'Europa i Àsia Menor. Com en el cas de *Q. suber*, produeix una escorça que es pot extreure sense produir danys a l'arbre i tornant-se a generar després d'uns anys. Aquesta escorça presenta unes característiques químiques i una estructura cel·lular molt semblant al suro per aquest motiu, s'ha avaluat la seva afinitat per la sorció d'HAPs.

La preparació de les mostres, el càlcul del coeficient de distribució i percentatge d'eliminació d'HAPs, les isoterms d'adsorció i l'anàlisi d'HAPs, s'ha realitzat d'acord amb la metodologia descrita en l'apartat 3.2.2.2.

Els assaigs en discontinu i les condicions d'assaig en presenten a la taula 3.5.

Taula 3.5 Assaigs en discontinu: quantitat de suro, tipus d'HAPs i concentració inicial i temps d'agitació per *Q.cerris*.

ASSAIG	QUANTITAT DE MOSTRA (g)	HAP	CONCENTRACIÓ HAPs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TEMPS AGITACIÓ (h)
Isoterms d'adsorció	0.3	Mix	1 a 50	1
Isoterms de desorció				6

¹ El mix d'HAPs consta de: ACE, FLU, FEN i ANT.

1) Bioassaigs de toxicitat: Microtox®

Microtox® és un bioassaig de toxicitat per a mostres mediambientals que es basa en la disminució de bioluminescència natural del bacteri marí *Vibrio fischeri* en presència de contaminants. La toxicitat s'expressa com a la concentració de l'agent que produeix la reducció del 50% de la luminescència inicial (CE_{50}). Es tracta d'un mètode ràpid, sensible, reproduïble i fàcilment aplicable tant en el cas de contaminants orgànics com inorgànics.

Aquest test s'ha realitzat en mostres de suro (*Q. suber*) i mostres de *Q. cerris*. S'han realitzat dos rèpliques. La metodologia es basa en els procediments estàndards de Azur Environmental.

S'han pesat 0.3 g de mostra, s'ha barrejat amb 0.1 L d'aigua destil·lada i s'ha mantingut en repòs durant 1 hora. S'han recuperat 10 mL i s'han preparat 4 dilucions amb NaCl al 2%, amb un rang del 45 al 6.25%. Al mateix temps, el bacteri s'ha resuspès amb una solució de NaCl al 2% i s'ha incubat durant 1 hora. El control s'ha preparat amb 0.1 L d'aigua destil·lada preparada amb NaCl al 2%. L'objectiu d'aquesta etapa és garantir l'equilibri osmòtic del bacteri i assegurar que la reducció de l'emissió de llum és exclusivament deguda a l'efecte dels contaminants. Finalment, s'han afegit 10 µL de la suspensió amb el bacteri a cadascuna de les mostres diluïdes i s'han deixat reposar 15 minuts. Les mesures s'han realitzat després de 0, 5 i 15 minuts de contacte. De cada preparació, s'han realitzat dos mesures. L'equip dóna els valors de concentració efectiva 50 (CE₅₀). Si una mostra no presenta disminució de l'emissió de llum a cap de les dilucions, la mostra es considera no tòxica i no té valor de CE₅₀.

3.2.2.4 Assaigs en continu o estudi preliminar de la capacitat de sorció del suro

Després de l'estudi de l'afinitat del suro per adsorbir HAPs, s'han realitzat els assaigs en continu a partir de l'ús de columnes emplenades amb la mostra de suro. En aquest cas, a través de les columnes s'hi han fet passar solucions de fenantrè (HAP que s'ha pres com a referent).

S'ha utilitzat una columna de vidre de 10 mm de diàmetre intern i 150 mm d'alçada (Omnifit, 006BCC-10-15-FF) que s'ha emplenat amb la mostra de suro de diàmetre de partícula 0.5 mm. Cooney (1999) suggereix que la proporció entre el diàmetre de la columna i el diàmetre de la partícula ha de ser de l'ordre de 20 o superior. El suro s'ha anat afegint en petites quantitats per tal de permetre el posicionament de les partícules. Finalment, s'ha pesat la quantitat de mostra necessària per emplenar la columna.

Abans d'adaptar la columna a la bomba peristàltica i al col·lector de fraccions, s'ha posat fibra de vidre als extrems i s'ha tancat amb dues peces formades per discs de 9.5 mm de diàmetre i 30 µm de diàmetre de porus (KTA084, Omnifit) (figura 3.13).

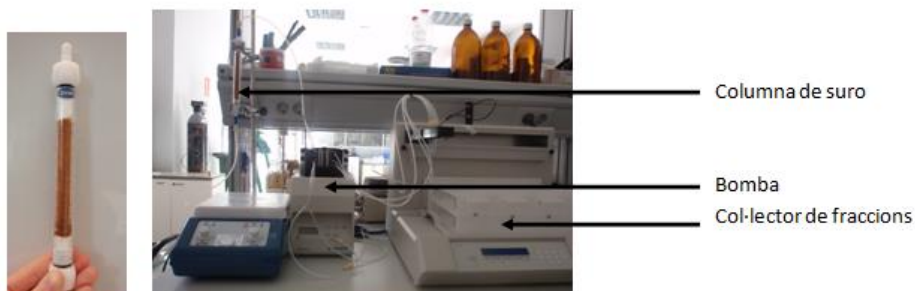


Figura 3.13 Detall de la columna de suro i el sistema de sorció en continu.

Les solucions de fenantrè s'han preparat en un vas de precipitats que, posteriorment, s'ha connectat a la columna de suro a través d'un tub de plàstic. D'aquesta manera, l'alimentació de columna, s'ha donat de forma ascendent mitjançant una bomba peristàtica per evitar variacions degudes a la gravetat i millorar la distribució uniforme del fluid a través de la columna (Deliyanni *et al.* 2003). Un cop les solucions han passat a través de la columna, circulen per un tub de 50.5 mm de diàmetre (KTA089, OMNIFIT) fins al col·lector de fraccions (figura 3.13) i finalment, es recuperen en tubs de vidre de 18 mm de diàmetre i 150 mm de longitud. Les mostres s'han mantingut en refrigeració (4°C) fins al seu posterior anàlisi (figura 3.14).

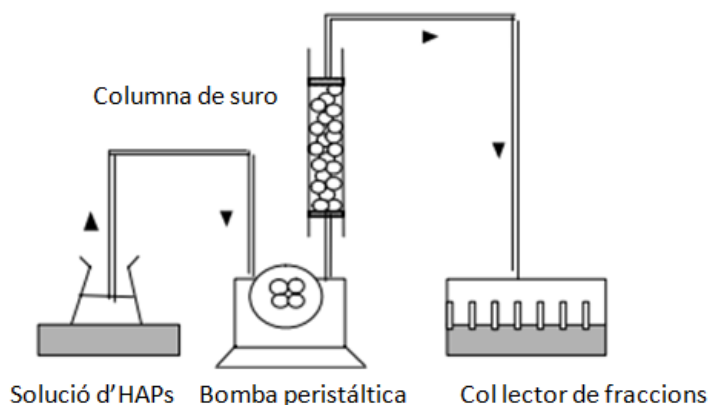


Figura 3.14 Detall del muntatge experimental dels assaigs en continu.

1) Condicionament de la columna de suro

La columna s'ha condicionat abans de l'inici de cada assaig. En aquest cas, s'han passat 400 mL d'aigua destil·lada a cabal lent (0.005 L min^{-1}), per tal d'emplenar tots els espais de la columna. El flux d'entrada de les solucions a la columna ha estat de 9 mL min^{-1} i s'ha

comprovat periòdicament col·lectant físicament algunes mostres a la sortida de la columna.

2) Carboni orgànic total (COT)

La mesura de la quantitat de carboni orgànic total (COT), s'ha determinat mitjançant un equip TOC-V CSH al LEQUIA (Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental) – Universitat de Girona. El COT es mesura com la diferència entre els valors de l'anàlisi de carboni total (CT) i carboni inorgànic (CI). S'han realitzat tres rèpliques.

S'ha estimat un valor màxim de COT a partir del criteri de decisió d'abocament. En aquest sentit, per a que la DQO estimada no sobrepassi el límit a llera pública (amb una probabilitat del 95%), l'efluent de depuradora no pot tenir un valor de DQO superior a 34 mg C L⁻¹. Basant-nos en això, es pot considerar acceptable un valor de COT inferior a 50 mg C L⁻¹.

3) Obtenció de les corbes de trencament

Les condicions dels assaigs en continu per a l'obtenció de les corbes de trencament es presenten a la taula 3.6.

Taula 3.6 Condicions experimentals per a l'obtenció de les corbes de trencament.

ASSAIG	HAP	CONCENTRACIÓ HAPs (µg L ⁻¹)	DIÀMETRE DE PARTÍCULA (mm)	FLUX (mL min ⁻¹)
1	Fenantren	30	0.5	9
2		5	0.5	
3		30	2.8 – 5.6	

S'han preparat 200 mL d'una solució de fenantren dins un vas de precipitats de 0.5 L i s'ha mantingut en agitació constant. La bomba peristàtica s'ha programant a 9 mL min⁻¹ i les mostres s'han recollit a partir del col·lector de fraccions programant per recollir uns 7 mL tub⁻¹ de manera que, per cada cicle s'han obtingut uns 26 tubs. Posteriorment, s'ha realitzat l'anàlisi del fenantren (d'acord amb la metodologia descrita a l'apartat 3.2.2.2 (5)) de les solucions obtingudes (s'ha realitzat un anàlisi cada 26 tubs, dos rèpliques). Aquesta etapa, s'ha repetit fins que la columna de suro es comença a saturar o, fins assolir una concentració determinada de fenantren en la solució recollida.

La corba de trencament representa la relació entre les concentracions de fenantrè a la sortida i entrada (C/C_0) de la columna, respecte el temps o volum d'efluent a una alçada de llit fix. En aquest estudi, s'ha pres com a **volum de trencament** (V_T) el volum que passa per la columna fins que la concentració d'adsorbent en l'efluent arriba al 5% de la concentració inicial (Aloulou *et al.* 2006).

El **volum d'efluent** (V_e) s'ha calculat a partir de l'equació:

$$V_e = Q t_{total} \quad \text{Eq(19)}$$

On t_{total} és el temps total de l'assaig (min) i Q és el cabal que circula per la columna (mL min^{-1}).

L'àrea sota la corba entre uns límits definits, representa la quantitat total de fenantrè retingut (q_{max} o **capacitat màxima de la columna**) per a una determinada concentració inicial, i es calcula a partir de l'equació:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R dt \quad \text{Eq(20)}$$

On C_R és la concentració de fenantrè retingut ($\mu\text{g L}^{-1}$).

La **quantitat total de fenantrè** (m_{FEN}) que passa per la columna s'ha calculat a partir de l'equació:

$$m_{FEN} = C_0 - V_e \quad \text{Eq(21)}$$

On C_0 és la concentració inicial de fenantrè ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Igual que en el cas dels assaigs en discontinu, els estudis de columna permeten obtenir informació sobre la **capacitat d'adsorció** (q_e , $\mu\text{g g}^{-1}$) i la concentració d'adsorbat que roman en la solució un cop s'ha assolit l'equilibri (C_e , $\mu\text{g L}^{-1}$) a partir de les equacions Eq(22) i Eq(23).

$$q_e = \frac{q_{total}}{m_{suro}} \quad \text{Eq(22)}$$

On m_{suro} és la quantitat de suro que hi ha dins la columna (g).

$$C_e = \frac{m_{\text{total}} - q_{\text{total}}}{V_e} \quad \text{Eq(23)}$$

3.2.2.5 Avaluació del paper dels diferents biopolímers del suro en la sorció de fenantrè

L'objectiu d'aquest apartat és investigar el mecanisme de sorció d'HAPs en el suro i concretament el paper dels diferents biopolímers com la suberina, lignina i l'holocel·lulosa, i els extractius. En aquest cas, s'ha realitzat una anàlisi estadística multivariant per tal d'obtenir les correlacions entre la capacitat de sorció mesurada com el coeficient d'adsorció del carboni normalitzat (K_{oc}) i algunes de les propietats del suro: polaritat, grups àcids superficials, % d'extractius en diclorometà (o fracció apolar), % d'extractius en etanol i aigua (o fracció polar), % suberina, % lignina i % holocel·lulosa.

1) Càlcul del coeficient d'adsorció del carboni normalitzat

El **coeficient d'adsorció del carboni normalitzat** (K_{oc}) s'ha calculat a partir de l'equació:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad \text{Eq(24)}$$

On K_d ($L \text{ g}^{-1}$) és el coeficient d'adsorció i f_{oc} és el contingut de carboni de la mostra.

El **coeficient de partició** (K_d) s'ha calculat a partir de l'equació:

$$K_d = \frac{q}{C_e} \quad \text{Eq(25)}$$

On q és la capacitat d'adsorció ($\mu\text{g g}^{-1}$) i C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) la concentració de fenantrè en l'equilibri. El K_d correspon al pendent de l'isoterma d'adsorció (representació de q respecte C_e de fenantrè).

Per a l'obtenció de les isoterms d'adsorció del fenantrè de les mostres de suro de diferent origen geogràfic, s'han realitzat assaigs en discontinu. Per a la preparació de les mostres, s'ha seguit la metodologia descrita en l'apartat 3.2.2.2. En aquest cas, les condicions experimentals són: 0.3 g de mostra de suro, concentració de fenantrè de 1 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 1 hora d'agitació.

2) Anàlisi estadística multivariant

L'anàlisi estadística multivariant o anàlisi multivariant de correspondències múltiples (ACM) és una tècnica estadística que permet resumir una quantitat important d'informació en un nombre reduït de factors, perdent la menor quantitat d'informació possible. Els paràmetres avaluats corresponen a les dimensions i permeten observar la relació que hi ha entre aquests i les variables de l'estudi. Un ACM redueix les dades analitzades en dos o tres dimensions, on es situen les categories de les variables analitzades i els paràmetres que intervenen en l'anàlisi. Aquesta anàlisi s'ha realitzat a la Unitat d'Assessorament Estadístic - Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona.

L'ACM s'ha realitzat per tal d'observar la presència de relacions entre les variables de l'estudi. Aquestes variables estan representades per vectors de manera que, si tenen la mateixa direcció i el mateix sentit, significa que existeix una correlació positiva mentre que, si tenen la mateixa direcció i sentit contrari significa que existeix una correlació negativa. El nivell de significació establert és de 0.05.

Els valors de les propietats del suro aplicats en aquest estudi: polaritat, grups àcids superficials, % d'extractius en diclorometà (o fracció apolar), % d'extractius en etanol i aigua (o fracció polar), % suberina, % lignina i % holocel·lulosa corresponen als obtinguts a partir de la metodologia descrita en l'apartat 3.1.2.2.

3) Modelització molecular (AMBER3) simulant una contaminació aquosa de fenantrè

L'aplicació del programa de modelització molecular (AMBER3) simulant una contaminació aquosa de fenantrè, l'ha realitzat l'equip del Dr. Antonio Bianchi de la Universitat de Florència , Departament de Química. La descripció de la part experimental es detalla a l'article d'Olivella *et al.* (2013).

3.3 ESTUDI DEL SURO COM A BIOSORBENT D'HAPs PRESENTS EN L'AIGUA D'ESCORRENTIA AMB UN REACTOR EN AGITACIÓ CONTINUA

3.3.1 MATERIAL I REACTIUS

Mostres

Les mostres avaluades es presenten a la taula 3.7.

Taula 3.7 Característiques de les mostres de suro utilitzades en l'aplicació pràctica del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia.

MOSTRA	GRANULOMETRIA (mm)	CODI	ORIGEN DE LA MOSTRA
Broken	2-3	BROK_1	Aquesta mostra correspon a granulat de suro pelegrí. Forma part de la fracció "no taponable" 
Granulat de suro	0.5-0.7	SURO_1	Aquesta mostra correspon a granulat de suro destinat a la fabricació de taps de suro aglomerat. La mostra es una mescla de les capes vegetal: suro i ventre. Forma part de la fracció "taponable" 
Granulat de suro	5-7	SURO_2	Aquesta mostra correspon a granulat de suro destinat a la fabricació de taps de suro aglomerat. La mostra es una mescla de les capes vegetal: suro i ventre. Forma part de la fracció "taponable" 

Reactius i solucions

- Reactiu de Folin-Ciocalteu (Scharlab S.L., Espanya), utilitzat per a la determinació de polifenols totals.
- Patró intern 48230-U [2000 mg mL⁻¹]: acenaftilè (2H10), crisè (2H12), fenantrè (2H10) (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.

- Mescla d'hidrocarburs aromàtics policíclics 48953-U [500 mg mL⁻¹]: acenaftilè, antracè, benzo(a)antracè, benzo(b)fluorantè, benzi(k)fluorantè, benzo(ghi)perilè, benzo(a)pirè, crisè, dibenzo(a,h)antracè, fluorè, indeno(1,2,3-cd)pirè, fenantrè pirè (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Metanol 215 (Romil), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Heli (99.99%) (Abello Linde), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Fibra SPME de 65 µm PDMS/DVB (SUPELCO), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Columna cromatogràfica HP-5 (60 m allargada, 0.25 mm diàmetre intern, 0.25 µm gruix) (J&W Folsom, CA, USA), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Àcid sulfúric al 25% (Panreac), permanganat de potassi 0.01 N (Panreac) i àcid oxàlic 0.01 N (Panreac), utilitzats en la determinació de l'oxidabilitat de l'aigua.

Gran equipament

- Cromatògraf de gasos (GC) (Agilent Technologies 6890N) amb espectrometria de masses (MS) (Agilent Technologies 5973N) i un mostrejador (Gerstel MPS2), utilitzat en l'anàlisi d'HAPs.
- Espectrofotòmetre UV/VIS (Hitachi U-2000), utilitzat en la determinació de polifenols totals.

La resta de petit equipament es descriu en el text juntament amb la metodologia aplicada.

3.3.2 METODOLOGIA

L'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia, s'ha realitzat en un reactor en agitació constant. Les tasques i les anàlisis realitzades es mostren a la figura 3.15.

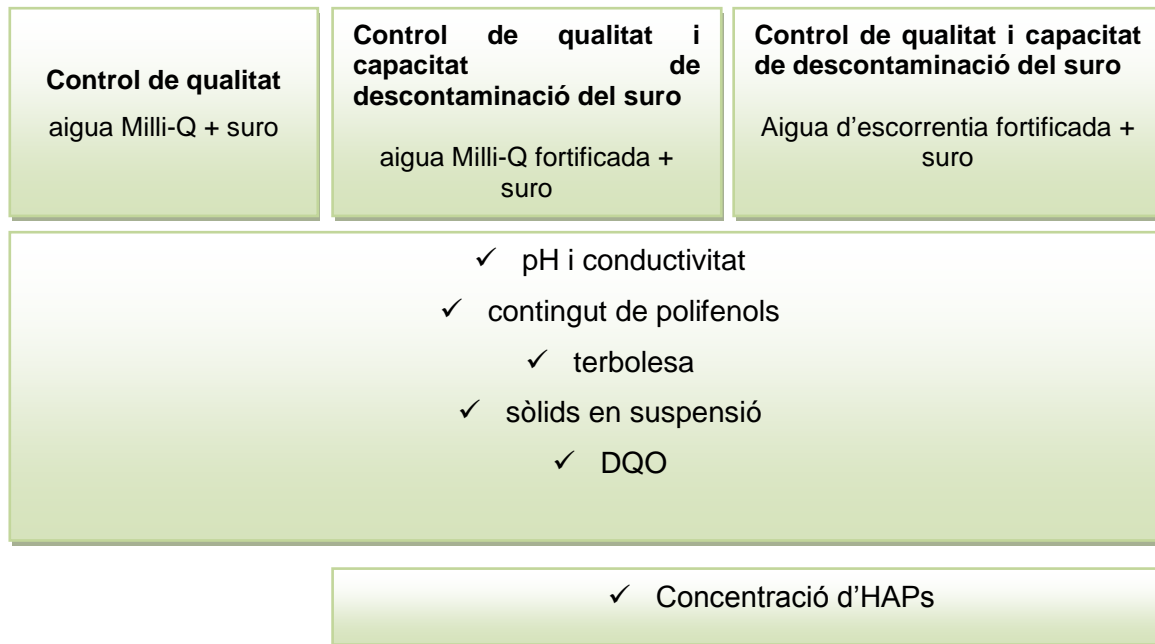


Figura 3.15 Etapes i paràmetres analitzats en l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia.

Les condicions dels assaigs es presenten a la taula 3.8.

Taula 3.8 Esquema de les condicions de l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs en aigua d'escorrentia.

ASSAIG	SOLUCIÓ AQUOSA	MOSTRES DE SURO		HAPs	CONCENTRACIÓ MESCLA HAPs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TERBOLES A (UNT)
		Codi	rentat			
1	Control de qualitat d'una solució aquosa en contacte amb el suro (aigua sense HAPs)	Aigua Milli-Q	-	-	-	-
2			BROK	No	-	
3			SURO_1		-	
4			SURO_2		-	
5			BROK	Si	-	
6			SURO_1		-	
7			SURO_2		-	
8	Estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb una solució aquosa fortificada	Aigua Milli-Q fortificada amb una mescla d'HAPs	-	Si	Mescla ¹	0.02
9			-			2
10			-			20
11			BROK			0.02
12						2
13						20
14			SURO_1			0.02
15						2
16						20
17			SURO_2			0.02
18						2
19	20					
20	Estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb aigua d'escorrentia fortificada	Aigua d'escorrentia fortificada amb una mescla d'HAPs	-	Si	Acenaftilè, fenantrè, pirè i crisè	16 (4 injeccions de $2 \mu\text{g L}^{-1}$)
21			BROK	Si		16 (4 injeccions de $2 \mu\text{g L}^{-1}$)
22			-	Si		16 (4 injeccions de $2 \mu\text{g L}^{-1}$)
23			BROK	Si		16 (4 injeccions de $2 \mu\text{g L}^{-1}$)

¹Mescla d'HAPs: Acenaftilè, fluorè, fenantrè, antracè, fluorantè, pirè, benzo(a)antracè, crisè.

3.3.2.1 Preparació del reactor de tanc agitat amb la mostra de suro i la solució d'HAPs

1) Preparació de les mostres

En alguns casos (de l'assaig 5 al 23), abans de l'assaig, la mostra de suro s'ha rentat prèviament. Per al rentat de les mostres, s'han pesat 14 g de mostra i s'han posat dins una ampolla de 0.5 L amb 0.3 L d'aigua destil·lada. Les mostres s'han mantingut en agitació constant a 700 rpm durant 4 hores. Posteriorment, s'ha procedit a retirar l'aigua i s'han afegit 0.3 L d'aigua destil·lada. Les mostres s'han agitat a 700 rpm durant 3 hores més. Finalment s'han secat dins una estufa a 100°C durant 48 hores.

2) Preparació del reactor

S'han afegit 4 L de solució (aigua Milli-Q o aigua d'escorrentia) dins un reactor de tanc agitat de 5 L de capacitat i s'ha mantingut en agitació constant a 430 rpm (figura 3.16).



Figura 3.16 Reactor de tanc agitat amb el suro i la solució d'HAPs.

Els següents passos canvien en funció de si s'han preparat:

- Controls (assaigs 1, 8, 9, 10, 20 i 22).
- Mostres.

Controls

L'assaig 1, correspon al control de qualitat d'una solució aquosa (aigua Milli-Q) per tal de comprovar, posteriorment, l'efecte de l'addició de la mostra de suro, en els paràmetres establerts. El reactor s'ha preparat únicament amb aigua Milli-Q (4 L).

Els assaigs 8, 9, i 10, corresponen als controls de l'estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb una solució aquosa fortificada amb la mescla d'HAPs. Aquests controls no tenen mostra de suro i s'han realitzat amb l'objectiu de comprovar les possibles pèrdues d'HAPs al llarg de l'assaig i, evitar l'obtenció de percentatges d'eliminació d'HAPs no deguts al procés de sorció. El reactor s'ha preparat amb aigua Milli-Q (4 L), fortificada amb les tres concentracions d'HAPs (0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Els assaigs 20 i 22, corresponen als controls de l'estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb aigua d'escorrentia fortificada amb la mescla d'HAPs. Aquests controls tampoc tenen mostra de suro i com en el cas anterior, s'han realitzat amb l'objectiu de comprovar les possibles pèrdues d'HAPs al llarg de l'assaig. El reactor s'ha preparat amb aigua d'escorrentia (4 L) a 0 UNT (assaig 20) i 50 UNT (assaig 22) fortificada amb 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs.

Mostres

En la resta de casos, després de la contaminació de la solució aquosa amb la mescla d'HAPs, s'han introduït 12 g de mostra de suro.

3) Determinació dels paràmetres per a l'avaluació de la qualitat de la solució aquosa

Tant en el cas de les mostres com en el cas dels controls, després de la preparació del reactor, s'ha iniciat el mostreig al llarg del temps d'operació. Posteriorment, s'ha procedit a l'anàlisi dels paràmetres establerts en les alíquotes obtingudes a cada temps establert. Concretament, s'ha determinat: pH, conductivitat, DQO, terbolesa, sòlids en suspensió, polifenols i HAPs.

Les metodologies i els VMAs d'alguns dels paràmetres analitzats, s'han basat amb els descrits en la legislació vigent (taula 3.9):

- Directiva 2013/39/UE que fa referència a les substàncies prioritàries en l'àmbit de política d'aigües, que especifica uns VMAs per alguns HAPs.

- Real Decret 1620/2007 per a la reutilització d'aigües depurades, que especifica uns VMAs de terbolesa i sòlids en suspensió.
- Real Decret 509/1996 pel tractament d'aigües residuals urbanes, que especifica uns VMAs de DQO i sòlids en suspensió.

Taula 3.9 Valors màxims admissibles dels paràmetres avaluats d'acord amb la legislació vigent.

	UNITATS	DIRECTIVA 2013/39/UE	RD1620/2007	RD509/1996
DQO	mg L ⁻¹ O ₂			125
Terbolesa	UNT		1 a 15	
Sòlids en suspensió	mg L ⁻¹		5 i 35 ¹	35
Antracè	µg L ⁻¹	0.1		
Fluorantè		0.12		
Benzo(a)pirè		1.7 x 10 ⁻⁴		

¹El límit varia en funció de l'ús que se li vol donar.

Altres paràmetres com el pH o la conductivitat, s'han analitzat per disposar de més informació i avaluar la viabilitat del suro com a biosorbent d'HAPs. La quantificació dels polifenols s'ha realitzat perquè el suro en contacte amb un solvent polar, els pot alliberar. Tot i que aquests polifenols tenen capacitat antioxidant (Santos *et al.* 2010), s'ha de comprovar com afecten els valors de DQO finals.

3.3.2.2 Determinació del pH

El pH s'ha analitzat amb el pHmetre (Crison Basic 20, Espanya). Totes les anàlisis s'han realitzat per duplicat.

3.3.2.3 Conductivitat

La conductivitat s'ha analitzat amb el conductímetre (Crison GLP 31, Espanya). Totes les anàlisis s'han realitzat per duplicat.

3.3.2.4 Determinació del contingut de polifenols

El contingut de polifenols total s'ha determinat per espectrofotometria utilitzant l'àcid gàl·lic com a estàndard, d'acord amb el mètode de Folin-Ciocalteu. El mètode s'ha adaptat al descrit per Pereira (1981).

S'ha preparat la següent mescla: 3000 µL d'aigua destil·lada, 500 µL de mostra i 500 µL de reactiu de Folin-Ciocalteu. Després de 30 segons, s'han afegit 2000 µL de Na₂CO₃ al 7.5% i els tubs s'han agitat uns segons. Després de dos hores, s'ha realitzat la mesura amb l'espectrofotòmetre amb una longitud d'ona de 760 nm. Totes les anàlisis s'han realitzat per duplicat.

La recta de calibratge s'ha obtingut preparant solucions d'àcid gàl·lic a diferents concentracions (de 0 a 20 mg L⁻¹). El contingut de polifenols total s'ha expressat en ppm (o mil·ligrams de polifenols per litre d'àcid gàl·lic) i en mil·ligrams equivalents d'àcid gàl·lic (GAE) per 100 g de massa seca.

3.3.2.5 Terbolesa

La terbolesa s'ha analitzat amb un mesurador de terbolesa (Hanna Instruments HI 93703, Espanya). Totes les anàlisis s'han realitzat per duplicat.

3.3.2.6 Sòlids en suspensió

Els sòlids en suspensió (SS) és un paràmetre quantifica l'impacte dels sòlids donat que, poden augmentar els valors de terbolesa o generar fangs responsables de la formació de males olors i la degradació dels llits dels rius.

La metodologia aplicada es basa amb el mètode descrit en el Real Decret 509/1996. S'ha filtrat 1 L de mostra a través d'una membrana de filtració de 0.45 µm de diàmetre de porus, prèviament pesada. La membrana s'ha secat dins una estufa a 105°C fins a pes constant. Els sòlids en suspensió s'han expressat com a mg L⁻¹. S'ha realitzat una rèplica per assaig.

3.3.2.7 Demanda química d'oxigen (DQO)

La DQO quantifica la matèria orgànica present en la mostra d'aigua. Aquest paràmetre suposa una mesura de l'impacte que tindria el vessament d'aquesta aigua, sobre els nivells d'oxigen del caudal receptor.

La metodologia aplicada es basa en posar 2 mL de mostra i 2 mL d'aigua destil·lada dins els vials amb els reactius comercials corresponents. Els vials s'han agitat i s'han posat dins un forn (Hanna HI 839800, Espanya) prèviament escalfat a 150°C durant 2 hores. Després, s'han deixat refredar 20 segons a temperatura ambient. Les mostres s'han analitzat amb un fotòmetre multiparamètric (Hanna HI 83224, Espanya). La DQO s'ha expressat com a mg O₂ L⁻¹. S'ha realitzat una rèplica per assaig.

3.3.2.8 Anàlisi d'HAPs

El contingut total de HAPs s'ha realitzat d'acord a la metodologia descrita en l'apartat 3.2.2.2 (5). Totes les anàlisis s'han realitzat per duplicat.

Control de qualitat d'una solució aquosa en contacte amb el suro: aigua Milli-Q sense HAPs

En aquest cas, les mostres s'han preparat afegint en el reactor l'aigua Milli-Q i les tres mostres de suro (de l'assaig 2 a l'assaig 7 de la taula 3.8). S'han realitzat dos rèpliques per assaig.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, el mostreig per a l'anàlisi dels paràmetres establerts s'ha realitzat al llarg dels temps d'operació establerts (taula 3.10).

Taula 3.10 Esquema de mostreig dels assaigs 1 fins a 19.

Mostra	Temps	pH	Conductivitat	Polifenols	HAP	Terbolesa	DQO	SS
1	0'							
2	1'							
3	5'							
4	10'							
5	15'							
6	20'							
7	30'							
8	40'							
9	50'							
10	60'							
11	75'							
12	90'							
13	105'							
14	120'							
15	3h							
16	4h							
17	5h							
18	6h							
19	7h							
20	24h							

Estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb una solució aquosa: aigua Milli-Q fortificada amb una mescla de HAPs

En aquest cas, les mostres s'han preparat afegint en el reactor l'aigua Milli-Q fortificada amb tres concentracions d'una mescla d'HAPs (0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$) al inici de l'assaig.

En el cas dels assaigs 11 fins a 19 (taula 3.8), posteriorment s'han afegit les tres mostres de suro. S'han realitzat tres rèpliques per assaig. Com en el cas anterior, el mostreig per a l'anàlisi dels paràmetres establerts s'ha realitzat al llarg dels temps d'operació establerts (taula 3.10).

Estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb una solució aquosa: aigua d'escorrentia fortificada amb una mescla de HAPs

En aquest cas (de l'assaig 21 i 23), en el reactor s'hi ha afegit aigua d'escorrentia fortificada amb una mescla d'HAPs i un tipus de mostra. S'han realitzat dos rèpliques per assaig. Com en el cas anterior, el mostreig per a l'anàlisi dels paràmetres establerts s'ha realitzat al llarg dels temps d'operació establerts (taula 3.11).

A part de la determinació de la capacitat de depuració del suro en contacte continu amb la solució aquosa (aigua d'escorrentia), en aquest cas s'han realitzat dos tasques més:

1. Avaluar si l'aigua d'escorrentia en contacte amb la mostra de suro és apta per a la bullida de les planxes de suro.
2. Avaluar com afecta la terbolesa i la concentració d'HAPs en el procés de sorció.

Per a l'avaluació de la possibilitat de reutilitzar l'aigua tractada per a la bullida de les planxes de suro, s'han tingut en compte els paràmetres establerts per Systecode.

L'efecte de la terbolesa s'ha valorat utilitzant aigua d'escorrentia amb dos terboleses inicials diferents. L'efecte de la concentració d'HAPs, s'ha avaluat injectant $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de la mescla d'HAPs al llarg de l'assaig (a part de la injecció al inici de l'assaig). El mostreig per a l'anàlisi dels paràmetres establerts s'ha realitzat al llarg dels temps d'operació establerts (taula 3.11).

Taula 3.11 Esquema de mostreig dels assaigs 20 fins a 23.

	Mostra	Temps	pH	Conductivitat	Polifenols	HAP	Terbolesa	DQO	SS	
Dia 1	0	-								
	1 ^{era} Injecció 2 µg L ⁻¹									
	1	0'								
	2	1'								
	3	5'								
	4	10'								
	5	15'								
	6	20'								
	7	30'								
	8	40'								
	9	50'								
	10	60'								
	11	75'								
	12	90'								
	13	105'								
	14	120'								
	15	3h								
	16	4h								
	17	5h								
18	6h									
19	24 h									
2 ^{ona} Injecció 2 µg L ⁻¹										
Dia 2	20	0'								
	21	1'								
	22	5'								
	23	15'								
	24	30'								
	25	60'								
	26	120'								
	27	5h								
	3 ^{era} Injecció 2 µg L ⁻¹									
	28	0'								
	29	1'								
	30	5'								
	31	15'								
	32	30'								
33	60'									

	34	120'							
	35	24h							
Dia 3	4 ^{rt} Injecció 2 µg L ⁻¹								
	36	0'							
	37	60'							
	38	240'							

3.3.2.9 Preparació de l'aigua d'escorrentia

La idea d'aquest estudi es basa en el tractament de l'aigua d'escorrentia obtinguda després del seu pas pels teulats. En aquest cas, l'aigua d'escorrentia prové de l'aigua de pluja que ha passat pel sostre del laboratori durant d'un període de precipitacions (figura 3.17).



Figura 3.17 Imatge del lloc de recollida de l'aigua d'escorrentia utilitzada en aquest estudi (teulat de l'Institut Català del Suro, Palafrugell).

Per tal de comparar l'efecte de la terbolesa, s'han preparat mostres d'aigua d'escorrentia a 0 UNT i 50 UNT. El valor de 50 UNT s'ha pres donat que és el valor màxim de terbolesa descrit en aigües d'escorrentia d'origen urbà (Llopart-Mascarò *et al.* 2010).

Primer, s'ha realitzat una primera filtració de l'aigua recollida a través de paper de filtre i després, a través d'una membrana de filtració de 1.2 µm de diàmetre de porus. Els papers de filtre s'han deixat dins l'estufa a 80°C durant 48 hores. L'aigua d'escorrentia filtrada correspon a l'aigua amb un valor de terbolesa de 0 UNT. Per a l'obtenció d'aigua d'escorrentia a 50 UNT, s'han mantingut 4 L d'aigua d'escorrentia filtrada en agitació constant, i s'han anat afegint els sòlids recuperats de la filtració de l'aigua d'escorrentia inicial. La terbolesa s'ha anat mesurant constantment fins que s'ha assolit un valor de 50 UNT.

Abans de la realització dels assaigs amb aigua d'escorrentia fortificada, s'ha avaluat la qualitat de l'aigua d'escorrentia en contacte amb les mostres de suro. En aquest cas, s'ha preparat una mescla amb l'aigua d'escorrentia recollida (sense filtrar) i la mostra de suro, i

s'ha mantingut en agitació constant durant 24 hores. Després, s'han mesurat els paràmetres establerts en el Systecode (taula 1.9 i 1.10). S'ha realitzat dos rèpliques.

3.3.2.10 Oxidabilitat

L'oxidabilitat és un indicador de la presència de matèria orgànica i inorgànica en l'aigua. Aquest paràmetre es determina mitjançant una oxidació química de la matèria orgànica i de les substàncies oxidables mitjançant el permanganat de potassi, que actua com agent oxidant.

La metodologia aplicada es basa amb el mètode del permanganat calent on es posen 100 mL de la mostra en un erlenmeyer de 250 mL i s'afegeixen: 10 mL d'àcid sulfúric al 25% i 1 g de pedra tosca. La mescla s'ha escalfat fins a ebullició i s'ha mantingut 10 minuts. Després, s'han afegit 10 mL de permanganat de potàssic 0.01 N i s'ha mantingut 10 minuts més en ebullició. S'han afegit 10 mL d'àcid oxàlic 0.01 N i s'ha mantingut en ebullició suau fins assolir la transparència completa. Finalment, la mescla s'ha valorat amb permanganat de potassi 0.01 N fins assolir una coloració rosa persistent. S'han realitzat dos rèpliques. L'oxidabilitat s'expressa com a mil·ligrams d'oxigen consumit per l'aigua i s'ha calculat a partir de l'equació:

$$\frac{mg O_2}{l} = 0.8 \times V \times F \quad \text{Eq(26)}$$

Sent V el volum (mL) de permanganat de potassi gastats en la valoració i F el factor del permanganat de potassi utilitzat en la valoració (l'aproximem a 1).

3.3.2.11 Clor residual lliure

La mesura d'aquest paràmetre s'ha dut a terme utilitzant el test de clor Merk. Els resultats s'han expressat en $mg l^{-1} Cl_2$. S'han realitzat dos rèpliques.

3.3.2.12 Ferro

La mesura d'aquest paràmetre s'ha dut a terme utilitzant el test Macherey-Nagel. Els resultats s'han expressat en $mg l^{-1} Fe$. S'han realitzat dos rèpliques.

3.3.2.13 Manganès

El manganès s'ha determinat al CECAM – Medi Ambient (Centre d'estudis de la Construcció i Anàlisi de materials). La determinació s'han realitzat per duplicat.

3.3.2.14 Concentració de TCA, TCP, TeCP i PCP

Pel càlcul de la concentració del TCA i clorofenols (TCP, TeCP i PCP) en aigua, s'han posat 250 mL d'aigua en un embut de decantació i s'han afegit 4 mL d'hexà. La mescla s'ha agitat durant 15 minuts en un agitador orbital (SSL2, Stuart Scientific) a 300 rpm. L'embut de decantació s'ha col·locat en un suport i s'han obtingut dos fases: una fase amb hexà i la fase aquosa, que s'ha descartat. La fase amb hexà s'ha reduït a 2 mL amb nitrogen gas. Tal i com s'ha comentat en l'apartat 3.1.2.5, el TCP és un compost polar pel que s'ha de derivatitzar abans de procedir amb la seva anàlisi. Per a la realització d'aquest pas, s'han afegit 2 mL d'aigua destil·lada per tal de proporcionar un medi bàsic i que el TCP passi a la fase aquosa i es pugui recuperar fàcilment. En aquest moment, l'extracte té dues fases, una amb hexà on hi ha el TCA que es guarda, i una altra amb l'aigua on hi ha el TCP. S'ha recuperat la fase aquosa amb el TCP i s'ha derivatitzat (o provocar l'acetilació del TCP): s'han afegit 200 µL d'anhídrid acètic i s'ha agitat 1 minut. Posteriorment, s'ha afegit 1 mL d'hexà per tal d'obtenir dos fases, recuperem la fase amb l'hexà. Finalment, s'han combinat les dos fases amb hexà (la que s'havia recuperat i l'última que s'ha obtingut) que contenen TCA i TCP acetilat, s'han assecat amb Na₂SO₄ i s'han concentrat a 1 mL amb nitrogen gas.

La concentració total de TCA, TCP, TeCP i PCP, s'ha determinat per cromatografia de gasos - espectrometria de masses i la tècnica de microextracció en fase sòlida (SPME).

Tal i com s'ha comentat en l'apartat 3.2.2.2 (5), la SPME es pot dur a terme de dues formes: situant la fibra a l'espai en cap de la mostra (headspace, HS) o bé, introduït la fibra dins la mostra (extracció directa). En aquest cas i a diferència de l'anàlisi d'HAPs, els anàlisi s'han dut a terme per HS. La fibra d'SPME (65 µm PDMS, Supelco) s'ha exposat en l'espai en cap del vial escalfat a 30°C i amb agitació magnètica durant 30 minuts. Posteriorment, l'extracció es realitza quan la fibra s'acopla a l'injector del GC-MS amb un temps de *splitless* de 5 minuts i una temperatura de 250°C. La separació dels compostos es dona en la columna (HP5MS, Agilent Technologies) seguint la següent rampa de temperatures: 55°C durant 3 minuts, increment d'aquesta temperatura a una velocitat de 15°C min⁻¹ fins a 125°C, increment d'aquesta temperatura a una velocitat de 1.5°C min⁻¹ fins a 135°C, increment d'aquesta temperatura a una velocitat de 15°C min⁻¹ fins a 250°C i mantenir-la 3 minuts.

La detecció dels compostos s'ha realitzat a partir de l'espectròmetre de masses (MS) programat en mode SIM per tal de detectar les masses iòniques (m/z) característiques de

cada tipus de compost: 195 i 210 en el cas del TCA, 196 i 198 en el cas del TCP, 232 i 230 en el cas del TeCP, 268 i 266 en el cas del PCP.

Les concentracions s'han mesurat pel mètode de patró intern a partir d'una recta de calibratge de 1 a 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Els anàlisis s'han realitzat per duplicat.

A partir dels resultats obtinguts, s'ha realitzat l'avaluació de la viabilitat d'un disseny basat en aquest sistema a escala industrial per a una activitat concreta.


3.4 DETERMINACIÓ DE LA CAPACITAT DE BIODEGRADACIÓ

3.4.1 MATERIAL I REACTIUS

Mostres

Les mostres utilitzades en la determinació de la capacitat de biodegradació es presenten a la taula 3.12.

Taula 3.12 Mostres utilitzades en l'estudi de biodegradació.

MOSTRA	GRANULOMETRIA (mm)	CODI	ORIGEN DE LA MOSTRA
Granulat de suro 	0.25-0.45	CAT_1_S	Aquesta mostra correspon a granulat de suro (<i>Quercus suber</i>) de la capa vegetal suro (S)

Reactius i solucions

- Antracè 5000 mg (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'antracè i els metabòlits de biodegradació.
- 4-terfenil d-14 [2000 µg mL⁻¹] (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'antracè.
- Fenantrè d-10 (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'antracè.
- Ftàlic, dimetil ftalat, ftàlic anhidrid i antrona (Sigma Aldrich), utilitzat en l'anàlisi dels metabòlits de biodegradació.
- Acetat d'etil (Romil), utilitzat en l'anàlisi dels metabòlits de biodegradació.
- Metanol 215 (Romil), utilitzat en l'anàlisi d'antracè i els metabòlits de biodegradació.
- Heli (99.99%) (Abello Linde), utilitzat en l'anàlisi d'antracè i els metabòlits de biodegradació.
- Fluorisil 60-100 MESH 46385 (Sigma-Aldrich), utilitzat en l'anàlisi d'antracè i els metabòlits de biodegradació.
- Sulfat de sodi anhidre (PANREAC), utilitzat en l'anàlisi d'antracè i els metabòlits de biodegradació.
- Columna cromatogràfica HP-5 (60 m allargada, 0.25 mm diàmetre intern, 0.25 µm gruix) (J&W Folsom, CA, USA), utilitzat en l'anàlisi de l'antracè.

- Columna cromatogràfica DB-5 (60 m allargada, 0.25 mm diàmetre intern, 0.25 µm gruix) (J&W Folsom, CA, USA), utilitzat en l'anàlisi dels metabòlits de biodegradació.

Gran equipament

- Cromatògraf de gasos (GC) (Agilent Technologies 6890N) amb espectrometria de masses (MS) (Agilent Technologies 5973N) i un mostrejador (Gerstel MPS2), utilitzat en l'anàlisi de l'antracè.

3.4.2 METODOLOGIA

Per a la determinació de la capacitat de biodegradació, s'han contaminat les mostres de suro amb antracè i, posteriorment, s'han inoculat amb els fongs seleccionats. Després, s'ha calculat el percentatge d'eliminació d'antracè i s'han identificat els productes intermedis generats de la biodegradació de l'antracè. Els experiments realitzats en la determinació de la capacitat de biodegradació es poden classificar en quatre tasques:

- Contaminació de les mostres de suro.
- Inoculació de les mostres de suro amb els fongs.
- Extracció i quantificació d'antracè de les mostres de suro.
- Identificació dels metabòlits generats de la degradació de l'antracè.

3.4.2.1 Contaminació de les mostres de suro

S'han pesat 2 g de la mostra de suro i s'han posat dins una ampolla de 0.5 L amb 2 mL d'una solució d'antracè, a una concentració de 0.017 g L⁻¹. El recipient s'ha embolicat i s'ha mantingut en agitació constant durant 1 hora a 700 rpm. El contingut de l'ampolla s'ha filtrat en paper de filtre i s'ha deixat assecat 48 hores a temperatura ambient.

3.4.2.2 Inoculació de les mostres de suro amb els fongs

Els microorganismes seleccionats per l'estudi de biodegradació han estat: *Aspergillus niger* (CECT 2545), *Mucor racemosus* (CECT 2670) and *Penicillium simplicissimum* (CECT 20706) com a fongs no ligninolítics, i *Pleurotus ostreatus* (IJFM A579), *Phanerochaete chrysosporium* (IFKM A547) i *Irpex lacteus* (IJFM A792) com a fongs ligninolítics. Els fongs no ligninolítics s'han obtingut de la "Colección Española de Cultivos Tipo" (CECT) mentre que, els fongs ligninolítics, s'han obtingut de la Col·lecció de cultius fúngics del Centro de Investigaciones Biológicas (Madrid, Espanya).

Les soques s'han fet créixer en recipients de 1 L amb 0.25 L de medi Czapeck-Dox modificat. Aquest medi s'ha preparat amb 1% de glucosa, 0.2 % de tartat d'amoni i 0.1 % d'extracte de llevat. Després, s'ha agitat a 200 rpm a temperatura controlada (28°C) (Guillen *et al.* 1990). Els inòculs s'han triturat i homogeneïtzant als 10 dies d'incubació (figura 3.18).

S'han afegit 6 mL de cadascun dels inòculs homogeneïtzats a les mostres de suro prèviament contaminades. Les mesclures obtingudes s'han incubat durant diferents temps: 0, 16, 30 i 61 dies. També s'ha preparat un control o suro contaminat amb antracè sense inòcul, per tal de comprovar la possible degradació de l'antracè deguda a altres factors diferents a l'acció dels fongs assajats. Totes les mostres s'han embolicat i mantingut en condicions de temperatura (28°C) i humitat (60%), controlades al llarg de tot el temps d'operació. S'han realitzat dos rèpliques (figura 3.18).



Figura 3.18 Trituració i homogeneïtzació de l' inòcul i inoculació de les mostres de suro.

Finalment, les mostres s'han filtrat amb paper de filtre i s'han mantingut congelades (-10°C) fins que s'ha procedit a l'extracció de l'antracè (figura 3.19).



Figura 3.19 Filtració de les mostres després dels temps d'operació.

3.4.2.3 Extracció i quantificació d'antracè en mostres de suro

La metodologia d'extracció s'ha basat amb els mètodes descrits per Mazzoleni *et al.* (2005) i Ravelet *et al.* (2001).

Les mostres s'han descongelat dos dies a temperatura ambient, s'han posat dins un bol de porcellana, i s'han barrejat amb 4 g de sulfat de sodi anhidre fins a obtenir una mostra homogènia. La mostra seca s'ha posat dins un didal de cel·lulosa (Whatman) i s'han injectat 100 µL d'una solució de terfenil d₁₄ a 0.1 mg L⁻¹ com a "surrogate". El didal s'ha tapat amb dos filtres de fibra de vidre i s'ha adaptat a un sistema d'extracció Soxhlet amb el tub de reflux. S'han afegit 300 mL d'acetat d'etil al sistema i s'ha mantingut en ebullició durant 7 hores. Després, el solvent s'ha evaporat a sequedat amb un rotavapor (Aircontrol, Spain) a 40°C. El residu s'ha dissolt en 10 mL d'acetat d'etil utilitzant un bany d'ultrasons (Banderlin Sonorex, Alemanya) per facilitar l'homogeneïtzació i s'ha purificat amb una columna empaquetada amb sulfat de sodi anhidre i Fluorisil. La solució obtinguda, s'ha evaporat a sequedat amb el rotavapor i, posteriorment, s'ha dissolt amb 10 mL d'acetat d'etil utilitzant el bany d'ultrasons. Els extractes s'han mantingut congelats (- 4°C) fins a la realització de l'anàlisi cromatogràfica.

El contingut d'antracè s'ha analitzat per GC-MS. En aquest cas però, el mètode és diferent al descrit en l'apartat 3.2.2.2 (5) donat que no s'utilitza la tècnica d'SPME. Així doncs, els extractes s'han diluït 1:1000 i s'ha afegit una concentració determinada de fenantrè d₁₀. Posteriorment, s'ha injectat 1 µL de la mostra amb un temps de *splitless* de 10 minuts i una temperatura de 300°C. La separació dels compostos s'ha realitzat en una columna HP-5MS seguint la següent rampa de temperatures: 60°C durant 1 minut, increment d'aquesta temperatura a una velocitat de 25°C min⁻¹ fins a 150°C després, a 10°C min⁻¹ fins a 260°C i s'ha mantingut 20 minuts. Finalment, s'ha incrementat la temperatura a 270°C i s'ha mantingut durant 20 minuts.

La detecció dels compostos s'ha realitzat a partir de l'espectròmetre de masses (MS) programat en mode SIM, per tal de detectar les masses iòniques (m/z) característiques de cada tipus de compost: 188 en el cas del fenantrè d₁₀, 178 en el cas de l'antracè i 244 en el cas del terfenil d₁₄. Les concentracions s'han mesurat pel mètode de patró intern a partir d'una recta de calibratge de 10 a 200 µg L⁻¹.

A partir de la concentració d'antracè obtinguda després de cada temps de contacte i per a cada fong, s'ha calculat el percentatge d'eliminació de l'antracè (Eq 28). S'ha pres com a concentració inicial (C_i) (µg L⁻¹) l'obtinguda en les mostres a temps 0 i, com a concentració final (C_f), l'obtinguda en cadascun dels temps d'operació establerts.

$$\% \text{ eliminació antracè} = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i} \right] \times 100 \quad \text{Eq(27)}$$

3.4.2.4 Identificació dels metabòlits generats de la degradació de l'antracè

Els extractes obtinguts en l'apartat anterior (diluits 1:1000) de les mostres de *Penicillium simplicissimum* i *Irpex lacteus*, s'han analitzat per tal de identificar els metabòlits generats durant el procés de biodegradació. La detecció, identificació i quantificació dels metabòlits presents en els extractes l'han realitzat a l'Institut de Diagnòstic Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA-CSIC) i esta descrit en l'article Jové *et al.* 2015.

L'anàlisi dels compostos s'ha realitzat per cromatografia de gasos masses (GCMS). Aquest anàlisi s'ha fet en mode SCAN amb un rang de masses iòniques de 45 a 450. La identificació dels compostos, s'ha realitzat a partir de la comparació de les masses iòniques i els temps de retenció obtinguts en les mostres, respecte els obtinguts en els patrons dels següents analits: 2- antrona, 9,10 antraquinona, àcid ftàlic, ftàlic anhídrid, 9-antról, àcid 2-(2'-hidroxibenzoil)-benzoic i antracè trans-1,2-dihidrodiol.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 CARACTERITZACIÓ DEL SURO

4.1.1 FRACCIONAMENT I TRITURACIÓ DE LES MOSTRES DE SURO

Abans de la determinació de la composició química, i en el cas de les mostres que corresponen a les llesques de suro, s'ha mesurat el calibre (o amplada) de les llesques i de cadascuna de les tres capes vegetals. Els valors obtinguts es presenten com la mitjana del calibre de la llesca de suro de diferents orígens geogràfics (figura 4.1) i la mitjana del calibre de cada capa vegetal (figura 4.2).

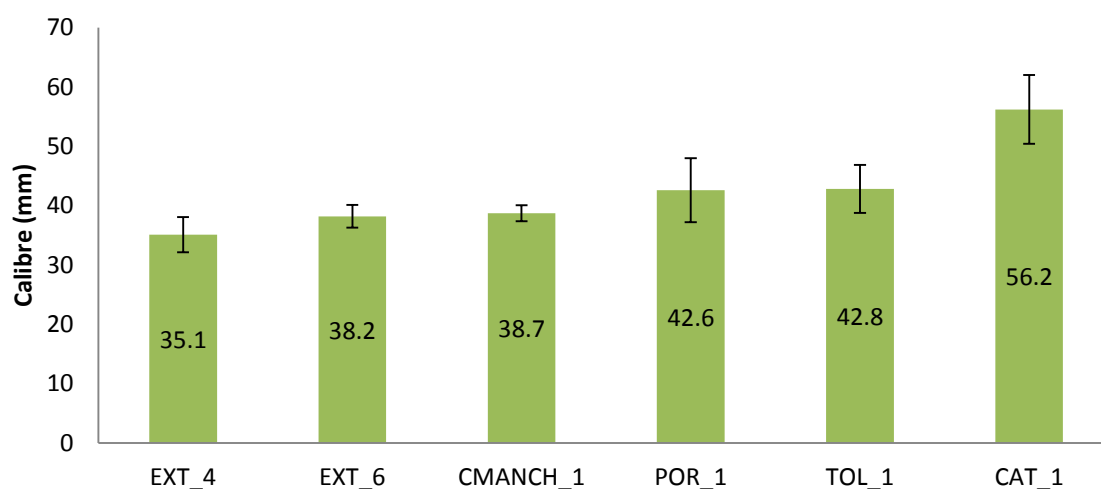


Figura 4.1 Representació de la mitjana del calibre (mm) de les llesques de suro analitzades (n=15).

Com es pot veure a la figura 4.1, els calibres obtinguts són semblants per a totes les mostres, excepte en el cas de la mostra CAT_1. Aquesta semblança és deguda a que es tracta de llesques de suro perforades per a l'obtenció de taps i per tant, llesques seleccionades en part en funció del seu calibre. Cal tenir en compte que per a la fabricació dels taps, les llesques han de tenir un calibre de 30 a 40 mm per a permetre la perforació del tap.

La mostra CAT_1 té un calibre lleugerament superior a les altres (56.2 mm). Aquestes diferències són degudes principalment a que, a Catalunya, l'extracció es fa cada 12 anys mentre que en les altres zones es fa cada 9-10 anys. Això es degut a les diferents condicions edafo-climàtiques i la densitat arbòria (peus per hectàrea) que s'hi donen. Aquest calibre més gran es tradueix amb una capa de suro més ampla (68.9%) (figura 4.2).

Pel que fa a la resta de capes vegetals, l'amplada de l'"esquena" també és variable (de 18.1% a 31% de la llesca) en funció de l'origen geogràfic de la mostra. L'esquena és la part més fibrosa, i es pot endinsar més o menys en el suro en funció de factors ambientals com: la densitat de la planxa, presència de porus, densitat arbòria i de sotabosc o el clima. Les mostres amb un percentatge de calibre "esquena" més gran han estat EXT_6 (31.7%), EXT_4 (31%), mentre que la mostra amb un percentatge d'"esquena" més petit ha estat CAT_1 (18.1%). El gruix del "ventre" (de 13 a 19.8%) és semblant en totes les mostres.

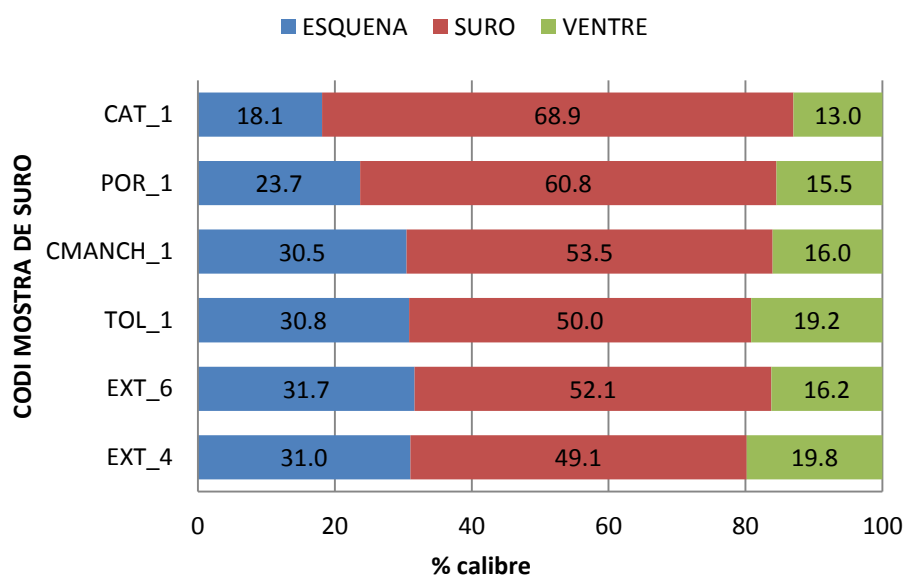


Figura 4.2 Percentatge del calibre de cada capa vegetal respecte el calibre total de la llesca.

4.1.2 CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

La caracterització química comprèn els assaigs de composició química del suro, anàlisi elemental, espectroscopia infraroja amb transformada de Fourier ((FTIR), determinació de grups àcids superficials i determinació del punt de càrrega zero.

4.1.2.1 Composició química del suro

Tal i com s'ha descrit en l'apartat de material i mètodes, per a la determinació de la composició química del suro s'apliquen metodologies basades en l'anàlisi de la fusta i d'altres materials lignocel·lulòsics. L'anàlisi seqüencial de cadascun dels compostos pretén quantificar tant els compostos estructurals com els no estructurals amb la màxima

precisió, tot i les dificultats alhora de separar i mesurar els compostos que formen part de l'estructura del material.

La composició química del suro obtinguda després de l'anàlisi de totes les mostres es presenta a la taula 4.1.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Taula 4.1 Composició química de les mostres de suro: percentatge de cadascun dels compostos i desviació estàndard en parèntesi (n=2).

MOSTRES DE SURO	Extraïbles totals:												Lignina total:			Holocel·lulosa		
	Cendres (%)			Diclorometà			Suberina (%)			Polifenols (%)			Lignina de Klason			Lignina soluble (%)		
	Ventre	Suro	Esquena	Ventre	Suro	Esquena	Ventre	Suro	Esquena	Ventre	Suro	Esquena	Ventre	Suro	Esquena	Ventre	Suro	Esquena
EXT_4				6.8 (0.6)	5.2 (0.5)	1.8 (0.3)							14.3 (7.2)	13.4 (7.2)	17.4 (2.6)			
	1.0 (0.0)	0.7 (0.0)	2.1 (0.4)	4.7 (0.7)	2.3 (0.5)	1.6 (0.1)	40.1 (5.7)	38.2 (0.4)	22.7 (2.5)	0.1 (0.0)	0.1 (0.0)	0.2 (0.0)	0.6 (0.2)	2.8 (0.5)	1.5 (0.5)	7.3 (1.8)	15.1 (0.6)	33.6 (1.0)
EXT_6				7.1 (0.2)	7.8 (0.1)	7.3 (0.9)												
				2.3 (0.2)	2.6 (2.3)	1.2 (0.8)							30.1 (1.1)	24.3 (6.7)	25.6 (2.9)			
EXT_6	1.0 (0.0)	0.9 (0.0)	1.8 (0.0)	2.0 (0.2)	2.1 (1.4)	1.1 (0.3)	33.5 (3.1)	38.7 (0.1)	21.1 (0.5)	0.4 (0.0)	0.1 (0.0)	0.3 (0.0)	0.9 (0.3)	1.0 (0.1)	2.4 (0.5)	2.3 (0.2)	7.1 (1.1)	10.1 (0.0)
				8.3 (0.1)	10.5 (2.6)	9.6 (1.0)												
CMANCH_1				0.2 (0.0)	4.0 (1.9)	4.8 (0.4)							15.4 (1.4)	21.4 (3.9)	23.1 (2.5)			
	1.7 (1.3)	0.4 (0.0)	1.8 (0.4)	1.3 (1.4)	2.6 (0.6)	1.6 (0.2)	53.1 (1.9)	48.7 (0.6)	33.8 (1.1)	0.1 (0.0)	0.1 (0.1)	0.2 (0.2)	1.2 (0.0)	1.3 (0.7)	2.0 (0.0)	6.6 (0.7)	4.7 (0.6)	12.6 (0.2)
POR_1				9.0 (2.2)	5.1 (0.7)	6.5 (0.6)												
				5.6 (0.1)	7.4 (2.7)	5.4 (0.2)							24.4 (3.0)	13.4 (1.1)	23.0 (1.1)			
POR_1	0.8 (0.1)	4.4 (0.0)	1.9 (0.1)	2.1 (0.1)	2.7 (0.1)	1.6 (0.3)	44.1 (4.0)	41.3 (8.3)	40.7 (2.3)	0.2 (0.1)	0.1 (0.0)	0.2 (0.0)	1.3 (0.6)	-	0.8 (0.0)	5.0 (0.2)	7.4 (1.3)	8.6 (0.2)
				8.7 (3.2)	9.7 (0.3)	4.9 (1.2)												
TOL_1				5.6 (0.3)	5.3 (0.2)	4.7 (0.4)												
	0.8 (0.1)	4.4 (0.0)	1.9 (0.1)	1.9 (0.2)	2.7 (0.1)	2.1 (0.1)	38.3 (3.5)	39.1 (2.9)	32.0 (0.8)	0.1 (0.0)	0.1 (0.0)	0.2 (0.1)	0.7 (0.0)	0.9 (0.1)	2.4 (0.6)	7.6 (1.2)	10.2 (0.6)	15.0 (0.0)
CAT_1				12.1 (0.6)	3.1 (0.8)	6.9 (0.1)												
				5.2 (0.8)	8.4 (2.6)	3.1 (0.3)							16.7 (0.3)	23.1 (7.5)	24.2 (3.0)			
CAT_1	4.4 (0.1)	4.3 (0.0)	4.2 (0.1)	2.0 (0.0)	3.5 (0.0)	0.6 (0.2)	45.5 (2.7)	34.4 (6.0)	30.6 (2.7)	0.1 (0.0)	0.2 (0.0)	0.4 (0.1)	0.7 (0.3)	1.1 (0.1)	1.3 (0.2)	5.7 (0.3)	15.8 (4.9)	23.6 (1.6)
				6.0 (0.0)	5.9 (0.2)	3.7 (0.3)												
	Ventre, suro i esquena			Ventre, suro i esquena			Ventre, suro i esquena			Ventre, suro i esquena			Ventre, suro i esquena			Ventre, suro i esquena		
BROK_1				6.6 (0.2)														
	0.3 (0.0)			2.4 (0.1)			51.3 (0.2)			0.1 (0.0)			13.1(0.6)			8.3 (0.3)		
				7.7 (0.6)														

Els percentatges, considerant la mitjana de les tres capes en el cas de les llesques de suro, oscil·len entre 31.1 i 51.3% per la suberina; entre 14.1% i 28.1% per la lignina; entre 6.5% i 18.7% per la holocel·lulosa; entre 11.7% i 16.7% pels extractius i entre 0.3% i 4.3% per les cendres (taula 4.2).

Taula 4.2 Composició química i humitat de les mostres de suro: percentatge de la mitjana de les capes vegetals (en el cas de les llesques de suro) i desviació estàndard entre parèntesi (n=6).

	EXT_4	EXT_6	CMANC_1	POR_1	TOL_1	CAT_1	BROK_1
HUMITAT	0.22 (0.2)	0.08 (0.1)	0.13 (0.0)	0.12 (0.0)	0.16 (0.0)	0.14 (0.0)	0.22 (0.0)
CENDRES	1.3 (0.8)	1.3 (0.5)	1.3 (0.8)	2.3 (1.8)	4.3 (0.1)	4.3 (0.1)	0.3 (0.0)
EXTRACTIUS	14.9	13.2	11.7	16	15	12.8	16.7
TOTALS:							
DICLORMETÀ	4.6 (2.5)	2 (0.7)	3.0 (2.5)	6.1 (1.1)	5.2 (0.4)	5.6 (2.7)	6.6 (0.2)
ETANOL	2.9 (1.7)	1.7 (0.5)	1.8 (0.7)	2.1 (0.5)	2.2 (0.4)	2.0 (1.5)	2.4 (0.1)
AIGUA	7.4 (0.3)	9.5 (1.1)	6.9 (1.9)	7.7 (2.5)	7.6 (4.9)	5.2 (1.3)	7.7 (0.6)
SUBERINA	33.7 (9.5)	31.1 (9.1)	45.2 (1.1)	42 (1.8)	36.5 (3.9)	36.8 (7.8)	51.3 (0.2)
LIGNINA TOTAL:	16.7	28.1	21.5	21	21.4	22.4	14.1
LIGNINA SOLUBLE	1.6 (1.1)	1.4 (0.8)	1.5 (0.5)	1.1 (0.3)	1.3 (0.9)	1.0 (0.3)	1.0 (0.0)
LIGNINA INSOLUBLE	15 (2.1)	26.6 (3.0)	20 (4.0)	20.3 (6.0)	20.1 (2.4)	21.3 (4.0)	13.1 (0.6)
POLISACÀRIDS ÀCIDS	0.2 (0.1)	0.3 (0.1)	0.1 (0.0)	0.2 (0.0)	0.2 (0.0)	0.2 (0.1)	0.1 (0.0)
HOLOCEL·LULOSA	18.7 (1.1)	6.5 (3.9)	8.0 (4.1)	7 (1.8)	10.9 (3.7)	15 (9.0)	8.3 (0.3)
TOTAL	85.5	80.5	87.8	88.6	88.5	91.6	91.0

En el cas del suro, l'anàlisi química seqüencial és més complexa que en el cas de la fusta degut tant a la presència d'un altre compost estructural, la suberina, com a la disposició d'aquest biopolímer en la paret cel·lular. Aquesta complexitat fa que la determinació de la composició química del suro permeti la quantificació del 85 al 90% de la massa total, mentre que en el cas de la fusta, aquest percentatge és del 95%.

Les diferències més grans referents als percentatges de cadascun dels components químics del suro es donen entre la mostra BROK_1 i la resta de mostres. La mostra BROK_1 està formada majoritàriament per suro pelegrí (o suro de primera pela), mentre que la resta de mostres contenen únicament suro de reproducció (o suro de segona pela i successives peles). La mostra BROK_1 presenta un contingut de suberina i extractius superior a la resta de mostres. D'acord Silva *et al.* (2005), aquest major contingut de suberina i extractius pot ser degut als canvis estructurals que es

donen en la paret cel·lular de les mostres de suro. Cal tenir en compte que, el suro pelegri és el que es desenvolupa inicialment durant el creixement de l'arbre mentre que, el suro de reproducció es el que es desenvolupa després de la primera extracció. En el cas del suro de reproducció, el gruix de la paret cel·lular secundària que és la que conté un elevat contingut de suberina i extractius, disminueix

A la taula 4.3 es mostren els percentatges de la mitjana, valors màxims i mínims i el coeficient de variació (CV) de tots els valors obtinguts per les llesques de suro (o suro de reproducció) de diferent origen geogràfic. També es presenten els mateixos valors descrits bibliogràficament.

Taula 4.3 Mitjana, valors màxims i mínims i coeficient de variació dels valors obtinguts per la composició química de les llesques de suro de diferent origen geogràfic en percentatge (n=6) i els mateixos paràmetres descrits en altres referències.

	RESULTATS OBTINGUTS EN AQUEST ESTUDI (%)			REFERÈNCIES ¹ (%)	
	Mitjana	Màxim - Mínim	CV	Mitjana	Màxim - Mínim
EXTRACTIUS TOTALS:	13.9	16.0-11.7	25.1	15.0	8.5-24
DICLORMETÀ	4.4	6.1-2.0	37.6		
ETANOL	2.1	2.9-1.7	41.3		
AIGUA	7.4	9.5-5.2	27.5		
SUBERINA	37.5	45.2-31.1	18.7	42.0	33-62.2
LIGNINA TOTAL:	21.8	28.1-16.7	17.7	22.4	15.8-33
LIGNINA SOLUBLE	1.3	1.6-1.0	49.4		
LIGNINA INSOLUBLE	20.6	26.6-15.0	17.6		

¹ Caldas (1985); Carvalho (1968); Conde *et al.* (1998); Holloway (1972); Parameswaran (1981); Pereira (1981); Pereira (1988); Pereira (2013); Pinto *et al.* (2009).

La composició química del suro, d'acord amb el percentatge de la mitjana de tots els valors obtinguts és: 13.9% d'extractius totals (4.4% diclormetà; 2.1% etanol; i 7.4% aigua), 37.5% de suberina i 21.8% de lignina total (1.3% lignina soluble i 20.6% lignina insoluble).

Hi ha diferències entre els valors màxims i mínims dels compostos químics del suro obtinguts en aquest estudi. Els percentatges del coeficient de variació són elevats en el cas de la lignina soluble (49.4%), els extractius en etanol (41.3%) i els extractius en diclormetà (37.6%). En el cas de la lignina total (17.7%) i la suberina (18.7), aquest valor és baix.

La mitjana dels resultats obtinguts pels extractius totals i lignina total és semblant a la descrita en altres estudis. Aquestes diferències poden ser degudes a la variabilitat natural entre els arbres. En el cas de la suberina a més, les diferències pel que fa a la mitjana obtinguda (37.5%) i la mitjana descrita (42.0%) poden ser degudes al fet que al llarg dels anys, la metodologia per a la determinació d'aquest polímer en mostres de suro ha anat canviant.

La presència de variabilitat respecte al contingut d'extractius en etanol ja s'ha descrit prèviament (Conde *et al.* 1998; Pereira 2013). Conde *et al.* (1998) descriu que el contingut d'extractius en mostres de suro varia en funció de la mostra, mentre que el contingut de compostos estructurals com la lignina i la suberina no és tan fluctuant. Pereira (2013), evidencia l'existència d'una variabilitat natural pel que fa a la composició química del suro més important entre diferents arbres que entre diferents orígens geogràfics.

A la taula 4.4 es mostren els percentatges de la mitjana dels valors obtinguts per el suro pelegrí (BROK_1). També es presenten els mateixos paràmetres descrits bibliogràficament.

Taula 4.4 Mitjana dels valors obtinguts per la composició química de les llesques de suro pelegrí (BROK_1) en percentatge (n=2) i els mateixos paràmetres descrits en altres referències.

	RESULTATS OBTINGUTS EN AQUEST ESTUDI	REFERÈNCIES ¹ (%)
	Mitjana (%)	Mitjana (%)
EXTRACTIUS TOTALS:	16.7	14.5
DICLORMETÀ	6.6	-
ETANOL	2.4	-
AIGUA	7.7	-
SUBERINA	51.3	45
LIGNINA TOTAL:	14.1	24
LIGNINA SOLUBLE	1.0	
LIGNINA INSOLUBLE	13.1	

¹ Caldas (1985) i Pereira (1981).

La composició química del suro pelegrí d'acord amb el percentatge de la mitjana de tots els valors obtinguts és: 16.7% d'extractius totals (6.6% diclormetà; 2.4% en etanol; i 7.7% aigua), 51.3% de suberina i 14.1% de lignina total (1.0% lignina soluble i 13.1% lignina insoluble).

En el cas del suro pelegrí, el percentatge d'extractius totals obtingut en aquest estudi és semblant al descrit per Caldas (1985) i Pereira (1981). Per contra, el percentatge de suberina obtingut (51.3%) és lleugerament superior a la mitjana dels descrits (45%) i en el cas de la lignina, el valor obtingut (14.1%) és inferior a la mitjana dels descrits (24%). Aquestes diferències poden ser degudes a la variabilitat natural entre els arbres.

Contingut de cendres i humitat

Els valors d'humitat obtinguts en les mostres de suro van de 0.08% (EXT_6) al 0.22% (EXT_4) (taula 4.2).

En el cas de la fabricació de taps, la humitat és un paràmetre que està relacionat amb la qualitat del suro. Al mateix temps, aquest paràmetre sembla estar relacionat amb el contingut de lignina: les mostres amb major contingut de lignina presenten uns valors d'humitat més elevats i són de pitjor qualitat (Prades *et al.* 2010). Per contra, en aquest estudi, la mostra amb major contingut de lignina total, EXT_6 (28.1%), és la que ha presentat el percentatge d'humitat més baix (0.08%).

Les cendres fan referència a la fracció inorgànica i representa el residu sòlid que s'obté després d'un procés de combustió. El contingut de cendres de les mostres analitzades va de 0.3% (BROK_1) al 4.3 % (TOL_1 i CAT_1) de la composició total del suro. En el cas de la fusta, aquest valor sol ser inferior al 1%. S'ha descrit el calci com a l'element més abundant (representa el 60% del total) seguit del fòsfor, ferro, magnesi i l'alumini (Chubar *et al.* 2004; Pereira 1988).

Com es pot veure a la taula 4.1, sembla que el contingut de cendres és més abundant en les mostres "esquena", excepte en el cas de POR_1 i TOL_1 que és més abundant en el "suro" i CAT_1 que és més abundant en el "ventre".

Extractius

Els extractius totals juntament amb l'holocel·lulosa són els tercers compostos més abundants. El contingut d'extractius totals de les mostres analitzades és de 11.7% (CMANCH_1) a 16.7 % (BROK_1) de la composició total del suro (taula 4.2). En el cas de la fusta representen com a molt el 10%.

La mostra BROK_1 té un contingut d'extractius totals superior a la resta de mostres degut a que en el suro de reproducció, el contingut de ceres i d'altres compostos apolars disminueix (Silva *et al.* 2005).

Els extractius més abundants en totes les mostres són els extractius en aigua calenta (5.2 - 9.5%) que corresponen a compostos polars com tanins, gomes, sucres i midons.

Els tanins inclouen compostos com els flavonoides, alcaloides, compostos fenòlics i polifenòlics i tenen, majoritàriament, propietats organolèptiques.

Els extractius amb diclorometà representen del 2 al 6.6% i corresponen majoritàriament a ceres. Aquest tipus d'extractius són els responsables de la impermeabilitat del suro i la gran majoria (al voltant del 50% de les ceres) són triterpens de la família de la friedelina i lupina (Silva *et al.* 2005). Les ceres juntament amb els tanins són els compostos que s'han descrit com a més abundants de la fracció d'extractius (Pereira 1992).

Com es pot veure a la taula 4.1, aparentment no sembla que hi hagi relació entre el contingut d'extractius totals i la capa vegetal, tal i com es comprovarà posteriorment amb l'anàlisi estadística.

Contingut de suberina

El compost més abundant de les mostres de suro és la suberina ja que en algunes mostres representa el 50% de la composició química. A més a més, cal tenir en compte que, el mètode aplicat no quantifica els monòmers polars de la suberina com el glicerol que pot arribar a representar fins al 10% del total (Amaral *et al.* 2004).

El contingut de suberina de les mostres analitzades oscil·la del 31.1 % (EXT_6) al 51.8 (BROK_1) de la composició total del suro (taula 4.2). La mostra BROK_1 és la que presenta un contingut de suberina més elevat (51.8%). Tal i com s'ha comentat anteriorment, això és degut a que es tracta majoritàriament de suro pelegrí (Caldas 1985, Pereira 1981).

Com es pot veure a la taula 4.1, semblaria que la suberina és més abundant en les mostres de "ventre", excepte en el cas de EXT_6 i TOL_1, i menys en les mostres "esquena", tal i com es comprovarà posteriorment amb l'anàlisi estadística.

Els percentatges de suberina respecte la composició total descrits per altres espècies vegetals amb escorça externa i altres materials amb capacitat biosorbent es presenta a la taula 4.5.

Taula 4.5 Percentatges de suberina en espècies vegetals i materials biosorbents.

% SUBERINA	
Espècies amb escorça externa	
<i>Quercus suber</i> (aquest estudi)	31.1 – 45.2 ¹
<i>Betula pendula</i>	45
<i>Quercus variabilis</i>	39.2
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	33
<i>Quercus cerris</i>	28
<i>Calotropis procera</i>	5
Materials vegetals biosorbents	
<i>Panicum virgatum</i> (arrels)	11.1

¹No s'han tingut en compte els resultats de BROK_1.

El percentatge de suberina obtingut per *Quercus suber* (suro) és generalment superior al descrit per altres espècies amb escorça externa. Els percentatges descrits són de l'ordre del 45% en el cas de *Betula pendula* (Pinto *et al.* 2009), del 39.2% en el cas de *Quercus variabilis*, del 33% en el cas de *Pseudotsuga menziesii* (Graça i Pereira 2000), del 28% en el cas de *Quercus cerris* (Şen *et al.* 2010) i del 5% en el cas de *Calotropis procera* (Pereira 1988). El contingut de suberina del suro també es superior al descrit per a altres materials biosorbents com *Panicum virgatum* (11.1%) (Chen i Schnoor, 2009).

Contingut de polifenols àcids

El contingut de polifenols àcids de les mostres analitzades oscil·la del 0.1 (CMANCH_1; BROK_1) al 0.3% (EXT_6) de la composició total del suro (taula 4.2). L'extracció dels polifenols àcids facilita l'extracció posterior de la lignina. Tot i això, aquest pretractament podria haver solubilitzar part de la lignina (Garland *et al.* 1986). Aquest resultats són molt inferiors al contingut de polifenols àcids descrits en altres espècies amb escorça externa com *Quercus cerris* (53.3%) o altres biosorbents com la rapa de raïm (34.8 a 49.2%) i el marró de cafè (25.1 a 26%). Un elevat contingut de polifenols àcids suggereix que, en condicions alcalines suaus, part de l'hemicel·lulosa d'alguns materials vegetals es pot arribar a hidrolitzar, però no és el cas del suro (Miranda *et al.* 2013; Pujol *et al.* 2013a; Pujol *et al.* 2013b).

Contingut de lignina

La lignina és el segon compost més abundant de la paret cel·lular del suro. El contingut de lignina de les mostres analitzades va del 14.1% (BROK_1) al 28.1% (EXT_6) de la composició total del suro (taula 4.2). Respecte la lignina de Klason, la mostra amb més contingut de lignina és EXT_6 (26.6%) i la que menys BROK_1 (13.1%). Pel que fa la lignina soluble la mostra amb més contingut de lignina és EXT_4 (1.6%) i la que menys CAT_1 i BROK_1 (1.0%).

Com es pot veure a la taula 4.1, semblaria que la lignina és més abundant en les mostres "esquena", excepte en el cas de EXT_6 i POR_1, i menys en el "ventre", tal i com es comprovarà posteriorment amb l'anàlisi estadística.

Les mostres analitzades tenen un contingut de lignina lleugerament inferior al descrit en la fusta (20 - 35%) on aquest és el component principal de la paret cel·lular.

Els percentatges de lignina respecte la composició total descrita per altres espècies vegetals amb escorça externa i altres materials vegetals amb capacitat biosorbent es presenten a la taula 4.6.

Taula 4.6 Percentatges de lignina en espècies vegetals i materials biosorbents.

% LIGNINA	
Espècies amb escorça externa	
<i>Quercus suber</i> (aquest estudi)	16.7-28.1 ¹
<i>Betula pendula</i>	9
<i>Quercus variabilis</i>	22.2
<i>Quercus cerris</i>	28.1
Materials vegetals biosorbents	
<i>Arundo donax</i> (tija)	23
<i>Saccharum officinarum</i>	28
<i>Prosopis ruscifolia</i>	28
Rapa de raïm	11.4
Marro de cafè	19.9-26.5

¹No s'han tingut en compte els resultats de BROK_1.

El percentatge de lignina obtingut per *Quercus suber* (suro) es semblant al descrit per altres espècies amb escorça externa. Seria el cas de *Quercus variabilis* que són de l'ordre del 22.2% (Miranda *et al.* 2013) i *Quercus cerris* del 28.1% (Şen *et al.* 2010). En canvi, el contingut de lignina trobada en les mostres de suro és superior a la descrita en l'espècie *Betula pendula* (9%) (Pinto *et al.* 2009).

Si es compara el contingut de lignina del suro amb altres materials biosorbents, en general, són semblants donat que els percentatges descrits són de l'ordre del 23% en el cas de la tija de *Arundo donax* i del 28% en el cas de *Saccharum officinarum* i *Prosopis ruscifolia* (Basso *et al.* 2002). El contingut de lignina del suro és superior al descrit per la rapa de raïm (11.4%) i semblant al descrit per el marro de cafè (19.9-26.5%) (Pujol *et al.* 2013a; Pujol *et al.* 2013b).

Contingut d'holocel·lulosa

El contingut d'holocel·lulosa (hemichel·lulosa i cel·lulosa) de les mostres analitzades va de 6.5% (EXT_6) al 18.7% (EXT_4) del contingut total. Aquests resultats són semblants al 12% descrit per Caldas (1985) i al 13% descrit per Pereira (1981).

Com es pot veure a la taula 4.1, l'holocel·lulosa és més abundant en les mostres "esquena", després en les mostres "suro" i finalment en les mostres "ventre", tal i com es comprovarà posteriorment amb l'anàlisi estadística.

La fracció d'holocel·lulosa en les mostres de suro és molt inferior a la descrita en la fusta, ja que en aquest cas suposa al voltat del 70% del contingut total.

Els percentatges d'holocel·lulosa respecte la composició total descrita per altres espècies vegetals amb escorça externa i altres materials vegetals amb capacitat biosorbent es presenta a la taula 4.7.

Taula 4.7 Percentatges d'holocel·lulosa en espècies vegetals i materials biosorbents.

% HOLOCEL·LULOSA	
Espècies amb escorça externa	
<i>Quercus suber</i> (aquest estudi)	7-18.7
<i>Betula pendula</i>	6
<i>Quercus cerris</i>	16.5
Materials vegetals biosorbents	
<i>Arundo donax</i> (tija)	58.9-65.2
<i>Saccharum officinarum</i>	63.7
Rapa de raïm	14-27.6
Marro de cafè	22-24.1

El percentatge d'holocel·lulosa obtingut per *Quercus suber* (suro) és semblant als descrits per altres espècies amb escorça externa. Els percentatges descrits són de l'ordre del 6% en el cas de *Betula pendula* (Pinto *et al.* 2009) i del 16.5% en el cas de *Quercus cerris* (Şen *et al.* 2010).

En canvi, el contingut d'holocel·lulosa obtingut en les mostres de suro és inferior al descrit per altres materials biosorbents com la tija de *Arundo donax* (58.9-65.2%), *Saccharum officinarum* (63.7%), la rapa de raïm (14-27.6%) i el marro de cafè (22-24.1%) (Neto *et al.* 1997; Pujol *et al.* 2013a; Pujol *et al.* 2013b; Rabemanolontsoa i Saka, 2013).

Anàlisi estadística: test de Kruskal-Wallis

Un cop determinats tots els components químics estructurals i no estructurals de la paret cel·lular del suro, l'objectiu d'aquest estudi estadístic és avaluar si hi ha diferències significatives pel que fa als components: extractius totals, suberina, lignina i holocel·lulosa, respecte l'origen geogràfic i la capa vegetal de la llesca de suro: "esquena", "suro" i "ventre".

Els resultats obtinguts aplicant els test de Kruskal-Wallis es mostren a la taula 4.8.

Taula 4.8 Resultats del test de Kruskal-Wallis.

COMPOST	ORIGEN GEOGRÀFIC		CAPA VEGETAL	
	p- valor	g.l ^a	p- valor	g.l ^a
Suberina	0.077	5	.001*	2
Lignina	0.143	5	0.366	2
Holocel·lulosa	0.065	5	.000*	2
Extractius	0.349	5	0.864	2

^a graus de llibertat. * grups significativament diferents ($p < 0.05$).

D'acord amb els resultats obtinguts, no hi ha diferències significatives ($p > 0.05$) entre el contingut de suberina, lignina, holocel·lulosa i extractius respecte l'origen geogràfic de les mostres.

Pel contrari, s'han trobat diferències significatives ($p < 0.05$) respecte el contingut de suberina i holocel·lulosa en funció de la capa vegetal: el contingut de suberina en les mostres "ventre" i "suro" és significativament superior a les mostres "esquena" i en canvi, el contingut d'holocel·lulosa és superior en les mostres "esquena" i disminueix en les mostres "suro" i "ventre". No s'han evidenciat diferències significatives respecte al contingut d'extractius i lignina en funció de la capa vegetal.

Les diferències referents al contingut de suberina i holocel·lulosa de les tres capes vegetals es poden veure a les figures 4.3 i 4.4.

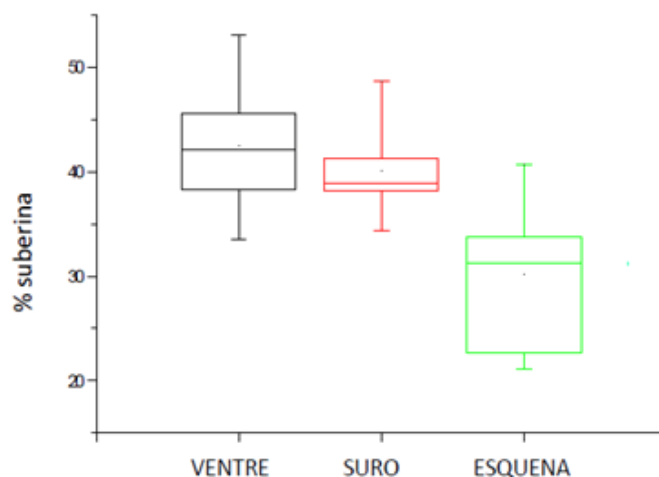


Figura 4.3 Contingut de suberina de les tres capes vegetal: mitjana i desviació estàndard (n=6) de les mostres que corresponen a llesques de suro de diferent origen geogràfic (EXT_4; EXT_6; CMANCH_1; POR_1; TOL_1 i CAT_1).

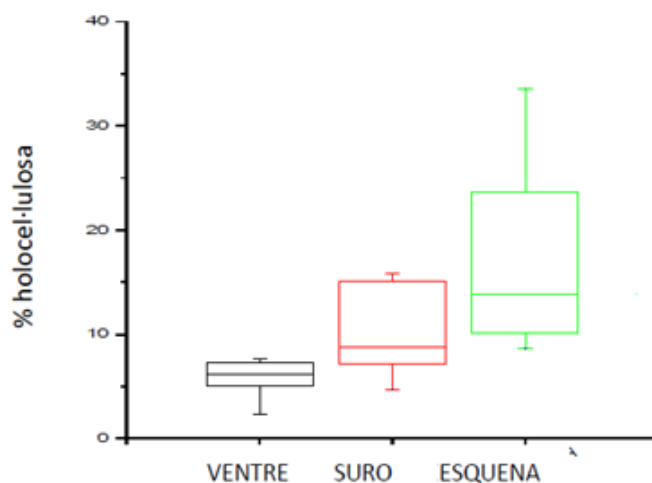


Figura 4.4 Contingut d'holocel·lulosa de les tres capes vegetal: mitjana i desviació estàndard (n=6) de les mostres que corresponen a llesques de suro de diferent origen geogràfic (EXT_4; EXT_6; CMANCH_1; POR_1; TOL_1 i CAT_1).

Conde *et al.* (1998) i Pereira (2013), tampoc evidencien diferències significatives pel que fa a la composició química de mostres de diferent origen geogràfic però sí s'evidencien diferències significatives entre arbres de la mateixa zona, sobretot pel que fa al contingut d'extractius polars i suberina.

Actualment, aquest és l'únic estudi que relaciona les capes vegetals del suro amb la seva composició química. Posteriorment, s'avaluarà si la caracterització química de les capes vegetals pot ajudar a optimitzar l'eficiència del procés de sorció, basant-nos en

la capacitat de selecció de la fracció de suro que presenti major capacitat d'adsorció, i que per tant, sigui millor biosorbent.

4.1.2.2 Anàlisi elemental

Els resultats de l'anàlisi elemental de les mostres es presenta a la taula 4.9, juntament amb els radis atòmics: H/C i (O+N)/C. Aquests radis mesuren l'aromaticitat i polaritat de les mostres, respectivament.

Taula 4.9 Anàlisi elemental de les mostres de suro. Mitjana de les dos rèpliques (n=2). E: "esquena"; S: "suro".

MOSTRA	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	H/C	ÍNDEX DE POLARITAT (O+N)/C
MOSTRES DE DIFERENT ORIGEN GEOGRÀFIC							
EXT_4 E	58.4	7.2	1.6	< LD ¹	32.8	1.47	0.44
EXT_4 S	63.1	8.0	2.1	< LD ¹	26.8	1.52	0.34
EXT_6 E	59.7	7.3	2.0	< LD ¹	31.0	1.47	0.42
EXT_6 S	60.2	7.5	3.1	< LD ¹	29.3	1.49	0.41
CMANCH_1 E	52.6	6.6	1.2	< LD ¹	39.6	1.51	0.59
CMANCH_1 S	60.7	7.6	1.5	< LD ¹	30.5	1.49	0.40
TOL_1 E	51.5	6.6	< LD ¹	< LD ¹	42.0	1.53	0.61
TOL_1 S	56.8	7.1	< LD ¹	< LD ¹	36.1	1.50	0.48
POR_1 E	52.5	6.8	< LD ¹	< LD ¹	40.7	1.55	0.58
POR_1 S	58.5	7.4	1.3	< LD ¹	32.9	1.51	0.44
CAT_1 E	54.7	7.1	1.7	< LD ¹	36.5	1.55	0.53
CAT_1 S	60.6	7.3	3.0	< LD ¹	28.9	1.49	0.40
BROK_1	52.9	6.9	< LD ¹	< LD ¹	40.2	1.56	0.57
FRACCIONS D'UNA MOSTRA DE SURO							
Mostra lliure d'extractius	60.5	7.86	3.23	< LD ¹	28.4	1.57	0.40
Mostra desuberinitzada	42.9	5.58	1.39	< LD ¹	50.1	1.57	0.90
Suberina	64.5	9.67	5.61	< LD ¹	20.2	1.8	0.31

¹ El límit de detecció de l'equip per al carboni, hidrogen, nitrogen i sofre és de 0.72%, 0.20%, 1.20% i 0.44%, respectivament.

El contingut de carboni de les mostres està entre 51.5% (TOL_1 E) a 63.1% (EXT_4 S); el contingut de hidrogen entre 6.6% (TOL_1 E) a 8.0% (EXT_4 S); el contingut de nitrogen és inferior a 1.2% (TOL_1 E i V; POR_1 E i BROK_1) a 3.1% (EXT_6 S) i el contingut de sofre és inferior a 0.44% en totes les mostres. Les mostres de la capa vegetal "suro" han presentat un contingut de C, H i N superior a les mostres "esquena".

En general, les mostres de suro mostren un contingut elevat de carboni (> 50%), hidrogen (> 6.6%) i oxigen (> 26.8%) i un baix contingut de nitrogen (< 3.1%) i sofre (≤ 0.44%).

L'índex de polaritat (IP) és un paràmetre important alhora de predir la capacitat de sorció de contaminants orgànics per part d'un biosorbent: a mesura que incrementa l'índex de polaritat, disminueix la capacitat de sorció (Xi i Chen 2014). Pel que fa les llesques de suro, els valors d'IP obtinguts en la capa vegetal "esquena" (de 0.42 a 0.61) han estat lleugerament superiors als obtinguts en la capa vegetal "suro" (de 0.34 a 0.48). La mostra BROK_1 ha presentat un IP de 0.57.

Els valors de IP descrits en altres estudis presenten un rang de 0.33 a 1.94. En el cas de les lignines comercials o exemple d'un material de caràcter hidrofòbic, l'IP va de 0.33 a 0.65. Aquests valors s'assemblen als obtinguts en les mostres de suro. Per contra, en el cas de la cel·lulosa o exemple d'un material de caràcter hidròfil, l'IP és 1.94 (Wang i Xing, 2007; Wang *et al.* 2007).

En el cas de les mostres de suro, els valors d'IP obtinguts (0.34-0.61) s'assemblen als descrits per altres biosorbents com l'escorça de pi (0.61), marro de cafè (0.46), cutícula de raïm (0.40), cutícula de tomata (0.33), cutícula de poma (0.22), cutícula de pebrot (0.31). L'IP del suro és inferior al descrit per altres materials com les fulles de té (0.61-0.76), rapa de raïm (0.7), cutícula de patata (0.74), fusta (0.75) i fusta sotmesa a diferents tractaments com el blanquejat (0.87) o la hidròlisi a temperatura baixa (0.75) (Chen *et al.* 2005; Huang *et al.* 2006; Li i Chen. 2009; Li *et al.* 2010; Pujol *et al.* 2013a; Pujol *et al.* 2013b).

La capacitat de sorció dels biosorbents per contaminants hidrofòbics està regulada principalment per la fracció aromàtica i alifàtica (Lin *et al.* 2007). La proporció H/C és una indicatiu del caràcter alifàtic d'un material. La mostra amb un valor de H/C més elevat és BROK_1 (1.56) possiblement degut l'elevat contingut de suberina que presenta (component de caràcter alifàtic). Les mostres de suro analitzades (1.47-1.56) presenten uns valors de H/C superiors a la lignina comercial (0.8). Així doncs, el suro es presenta com un material una fracció alifàtica majoritària.

Lin *et al.* (2007) evidencien que en el cas de l'adsorció de fenantrè i les fulles de té com a biosorbent, la fracció alifàtica és la responsable de la sorció. L'elevada capacitat de sorció de la lignina i d'alguns tipus de cutícules, pot ser deguda a la seva important part alifàtica, tot i que la seva fracció aromàtica predomina (Chen *et al.* 2011).

En el cas de l'anàlisi elemental de les fraccions del suro, el valor de l'IP ha seguit aquest ordre: "desuberinitzada" (0.9) < "lliure extractius" (0.40) < suberina (0.31). La fracció "lliure d'extractius" ha presentat un resultat molt semblant a les mostres de suro. Per contra, la fracció "desuberinitzada" incrementa l'IP i s'aproxima més a valors

de materials hidròfils i la fracció "suberina" s'aproxima més a valors de materials hidròfobs. Pel que fa al radi atòmic H/C les mostres "lliure extractius" i "desuberinitzada" han presentat el mateix valor (1.57) mentre que la mostra suberina ha presentat un valor superior (1.8) degut a la concentració del seu caràcter alifàtic.

Així doncs, l'anàlisi elemental de les fraccions de les mostres de suro ha evidenciat que tenen una fracció alifàtica important amb un ampli rang de IP i per tant, que podrien presentar diferents capacitats de sorció.

4.1.2.3 Espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR)

La caracterització dels grups funcionals presents en la superfície del biosorbent és un paràmetre important per entendre el mecanisme de sorció. Aquesta caracterització es pot realitzar a partir de l'obtenció dels espectres de FTIR del biosorbent.

Els pics obtinguts en els espectres de FTIR del suro es mostren a la taula 4.10.

El pic 3425 cm^{-1} indica la presència de grups OH de l'holocel·lulosa i, els dos pics majoritaris d'aproximadament 2919 i 2854 cm^{-1} , corresponen a les vibracions simètriques i asimètriques respectivament, de l'enllaç CH_3 alifàtic característic de la suberina. Els pics 1607 i 1513 cm^{-1} corresponen a l'enllaç $\text{C}=\text{C}$ presents tant en la lignina com en la suberina. La banda 1162 cm^{-1} correspon a l'enllaç $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ dels grups esters, mentre que el pic 1263 cm^{-1} correspon a l'enllaç $\text{C}-\text{O}$ dels grups epòxid, en els dos casos són pics característics de la suberina.

Els pics a 1511 , 1466 i 1267 cm^{-1} són típics de la guaiacil lignina (Faix i Böttcher, 1992). Les bandes 1101 cm^{-1} i 1036 cm^{-1} són característiques de polisacàrids (deformacions CH i CO) i en general, són els que presenten menor intensitat (Pereira, 2007).

Taula 4.10 Espectres FTIR característics del suro (Pintor *et al.* 2012).

NOMBRE D'ONA (cm^{-1})	COMPOST	ENLLAÇ
3425	Aigua, hemicel·lulosa, cel·lulosa	-OH
2919, 2854-2849	Suberina	$-\text{CH}_3$ alifàtic
1738-1747, 1719	Suberina, hemicel·lulosa, cel·lulosa	$\text{C}=\text{O}$
1635, 1607, 1513	Suberina, lignina, extractius	$\text{C}=\text{C}$
1267/1466/1511	Lignina	CH deformació asimètrica
1366	Extractius	CH deformació simètrica
1263	Suberina, hemicel·lulosa, cel·lulosa, lignina	$\text{C}-\text{O}$
1162	Suberina, hemicel·lulosa, cel·lulosa, lignina	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ enllaç asimètric
1101, 1036	hemicel·lulosa, cel·lulosa	CH, CO deformació

En general, els espectres de les llesques de suro de diferent origen geogràfic són molt semblants els uns amb els altres i els pics coincideixen amb els descrits anteriorment (taula 4.10). On s'evidencien diferències referents a la intensitat de les bandes en funció de la capa vegetal. Per aquest motiu, només es presenta l'espectre FTIR d'un origen geogràfic i les tres capes vegetals (figura 4.5).

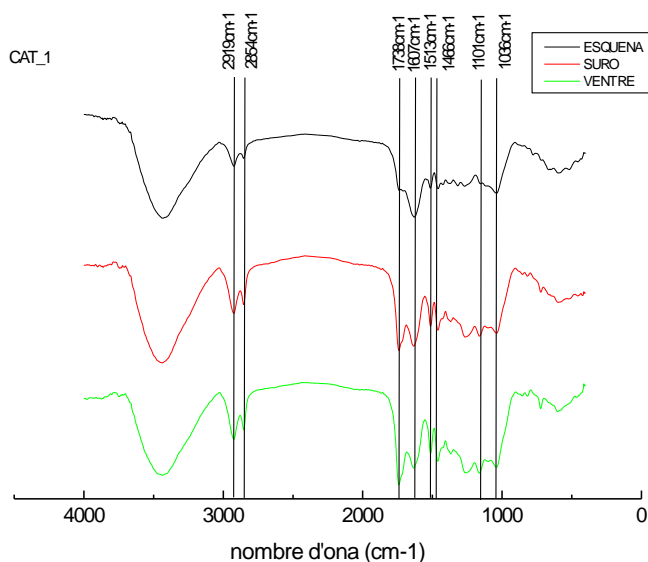


Figura 4.5 Espectres FTIR de la capa vegetal "esquena", "suro" i "ventre" de la mostra CAT_1.

Tal i com s'ha comentat, les diferències entre espectres s'observen entre les capes vegetals. Si es comparem les bandes de cadascuna de les capes vegetals es pot veure com la intensitat dels pics 2919 cm^{-1} i 2854 cm^{-1} és més gran en les mostres "ventre" respecte les mostres "suro" i "esquena" suggerint un menor contingut de suberina en l'"esquena". Això es pot contrastar amb la intensitat del pic de 1738 cm^{-1} que correspon al doble enllaç $\text{C}=\text{O}$ del grup carboni dels grups ester de la suberina i que com en els pics anteriors, és més elevat en el ventre respecte l'esquena.

La intensitat del pic 1466 cm^{-1} és lleugerament més baixa en les mostres "esquena" respecte les mostres "suro" i "ventre" de manera que el contingut de lignina de l'"esquena" és inferior a la resta de capes vegetals.

La intensitat dels pics al voltant de 1101 cm^{-1} i 1036 cm^{-1} són lleugerament superiors en la capa vegetal "esquena", pel que semblaria que el contingut de cel·lulosa i hemicel·lulosa (o holocel·lulosa) és superior en l'esquena respecte el suro i el ventre.

En general, els espectres de FTIR de les mostres analitzades han mostrat que hi ha diferències pel que fa a la intensitat de les bandes en funció de la capa. El contingut de suberina relacionat amb la intensitat de les bandes 2919 cm^{-1} i 2854 cm^{-1} és superior en el suro i en el ventre. Per altra banda, el contingut de cel·lulosa i hemicel·lulosa

(holocel·lulosa) és lleugerament superior en l'esquena d'acord amb la intensitat de les bandes 1101 cm^{-1} i 1036 cm^{-1} . Els resultats de FTIR descrits coincideixen amb els observats en el test de Kruskal-Wallis, on s'han trobat diferències respecte el contingut de suberina i holocel·lulosa en funció de la capa vegetal. Per contra, en aquesta anàlisi estadística no s'han evidenciat diferències significatives respecte al contingut de lignina en funció de la capa vegetal.

Els espectres de la mostra de suro sense suberina (sotmesa a diferents extraccions, com en el cas de la determinació de la composició química) respecte una mostra de suro que no s'ha sotmès a cap tractament es mostra a la figura 4.6.

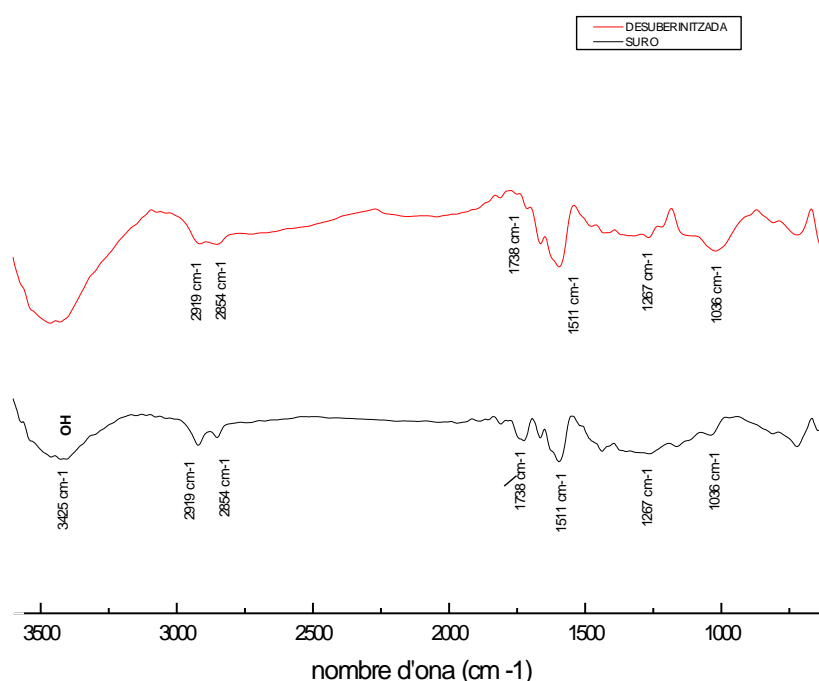


Figura 4.6 Espectres FTIR de la mostra de suro sense suberina i una mostra de suro no sotmesa a cap tractament.

En el cas de la mostra desuberinitzada respecte la mostra de suro original, els pics característics de la suberina a 2919 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} i 1738 cm^{-1} disminueixen considerablement. Per contra, s'observa un increment de la intensitat del pic 1036 cm^{-1} que correspon a la presència de cel·lulosa i hemicel·lulosa, i el manteniment dels pics a 1511 cm^{-1} i 1267 cm^{-1} que corresponen a la presència d'estructures aromàtiques com la lignina. En general, el procés de desuberinització afecta principalment la suberina i en menor intensitat, altres biopolímers.

4.1.2.4 Grups àcids superficials

El coneixement dels grups funcionals que es troben en la superfície del biosorbent és important per tal de comprendre les interaccions que es poden donar entre el biosorbent i l'adsorbat. Un dels grups que poden estar involucrats en l'adsorció són els grups àcids.

Els resultats de les diferents capes vegetals per a la mostra de CMANCH_1 es mostren a la figura 4.7.

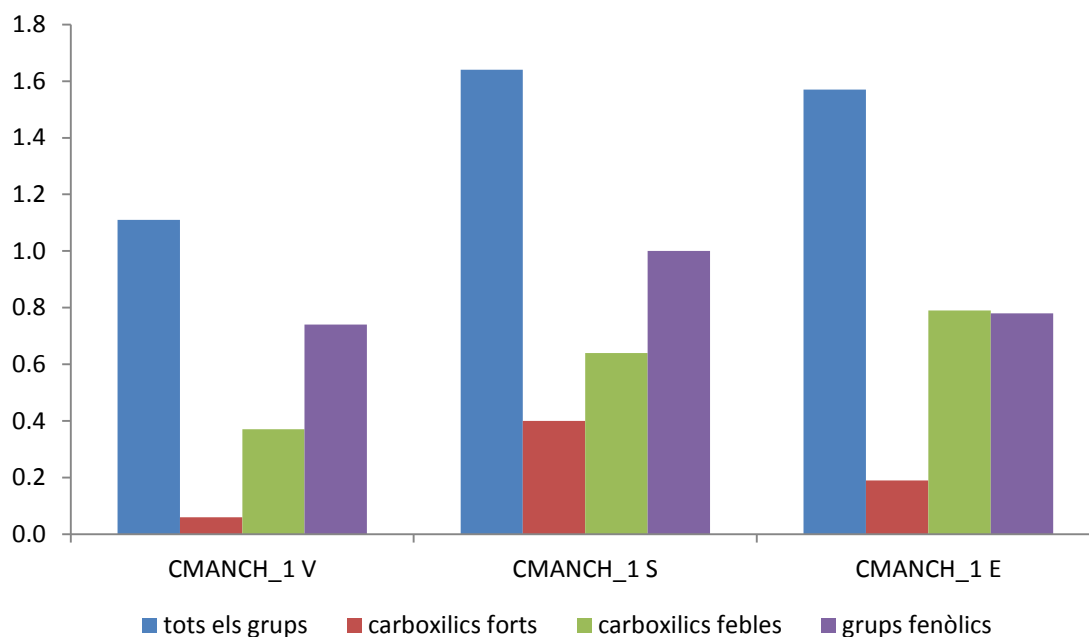


Figura 4.7 Grups àcids superficials de les mostres de suro en funció de la capa vegetal. Mitjana de dos rèpliques.

La capa vegetal "suro" és la que ha presentat un major contingut de grups àcids superficials (1.64 mmol g^{-1}) per aquest motiu, s'han presentat únicament els resultats d'aquesta capa vegetal pels diferents orígens geogràfics a la figura 4.8.

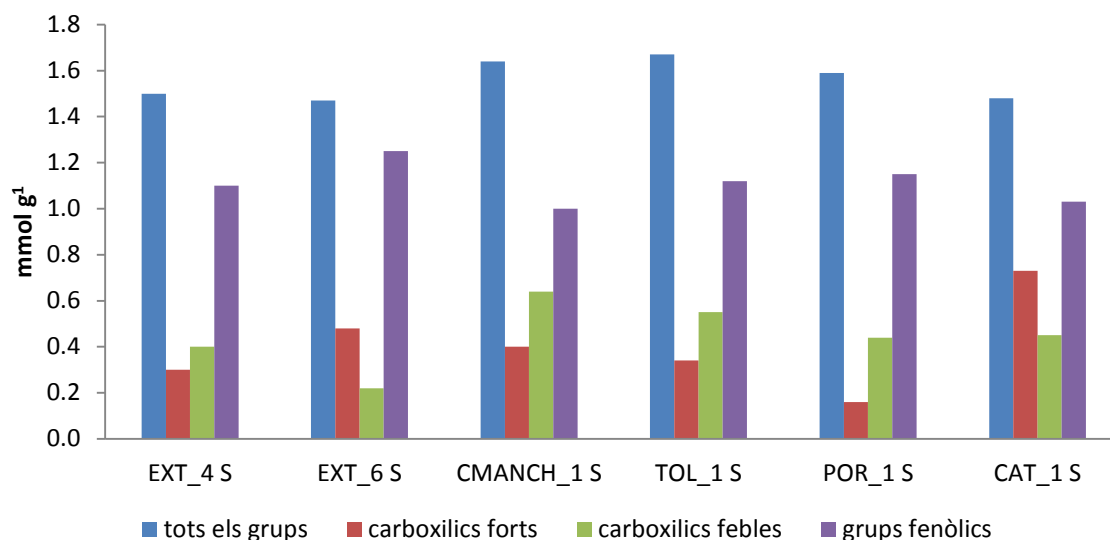


Figura 4.8 Grups àcids superficials de les mostres de suro de diferent origen geogràfic capa vegetal "suro". Mitjana de dos rèpliques.

Els resultats obtinguts indiquen que els grups dominants en totes les mostres són els fenòlics, amb un rang de contingut de 1.0 mmol g⁻¹ (CMANCH_1) a 1.25 mmol g⁻¹ (EXT_6), seguit pels carboxílics febles amb un rang de 0.22 mmol g⁻¹ (EXT_6) a 0.64 mmol g⁻¹ (CMANCH_1) i els carboxílics forts amb un rang de 0.16 mmol g⁻¹ (POR_1) a 0.48 mmol g⁻¹ (EXT_6).

Els grups àcids fenòlics es poden trobar principalment a la lignina i els extractius, dos components abundants en les mostres de suro. Els grups carboxílics forts són poc abundants en totes les mostres possiblement per el baix contingut d'holocel·lulosa que presenten les mostres.

El contingut de grups àcids superficials del suro (1.47 - 1.67 mmol g⁻¹) és semblant al descrit per altres materials d'origen vegetal com l'escorça de *Quercus cerris* (1.55 mmol g⁻¹) (Olivella *et al.* 2011), la pell de mango (1.38 mmol g⁻¹) (Elizalde-González i Hernández-Montoya, 2007), rapa de raïm (1.2 - 1.73 mmol g⁻¹), marro de cafè (1.69 mmol g⁻¹) (Pujol *et al.* 2013a), i inferiors als descrits en les llavors de mango (3.15 mmol g⁻¹) (Elizalde-González i Hernández-Montoya, 2007).

La presència d'aquests grups àcids i el seu estat (protonació/desprotonació) és important alhora de proposar el tipus d'interaccions que es donen durant el procés de sorció.

4.1.2.5 Punt de càrrega zero

El punt de càrrega zero (pH_{pzc}) és el valor de pH en que la superfície del biosorbent té càrrega zero (o el mateix nombre de càrregues positives i negatives).

La càrrega neta de la superfície del biosorbent té un paper molt important en el procés de sorció i, la caracterització del comportament de protonació/desprotonació en medi aquós que es dona en el biosorbent pot ajudar a entendre el mecanisme de sorció que té lloc.

L'evolució dels pH d'equilibri (pH_{eq}) en posar en contacte una solució de KNO_3 0.03 M amb les tres capes vegetals de mostra POR_1 es presenta a la figura 4.9.

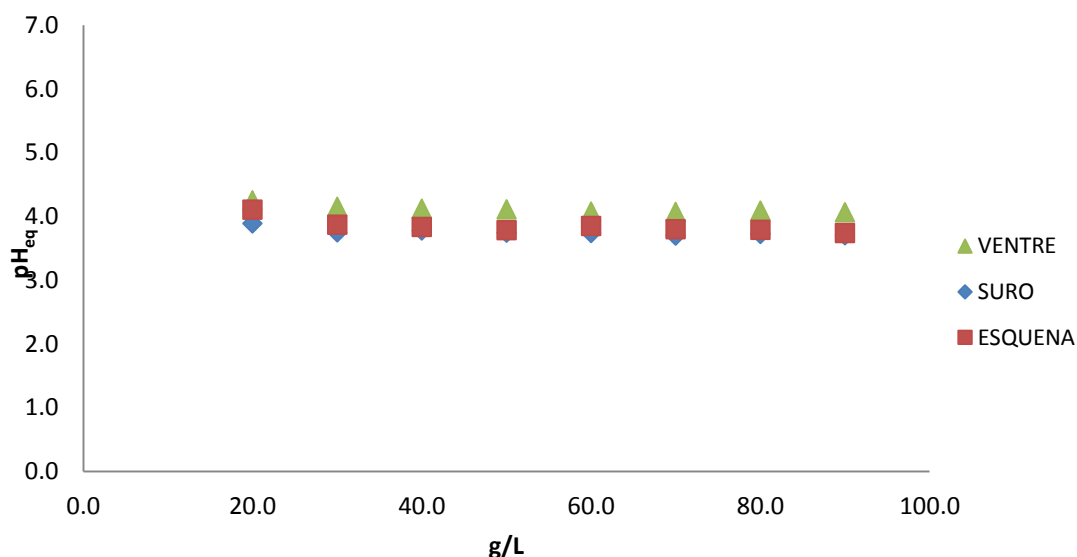


Figura 4.9 pH_{eq} després de posar en contacte la solució de KNO_3 amb mostres de les capes vegetals de la mostra POR_1: "ventre", "suro" i "esquena". Mitjana de dos rèpliques.

El pH_{pzc} és el valor de pH al que tendeix a establir-se la solució en incrementar la massa d'adsorbent i per tant, el valor de pH que coincideix amb l'estabilització de la forma de la corba. Com es pot veure a la figura 4.9, el valor de pH_{pzc} que assoleix la mostra "ventre" és de 4.1, lleugerament superior al obtingut en les capes "suro" i "esquena" que és de 3.7. Aquest valor coincideix amb el descrit per Fiol i Villaescusa (2009) que són de l'ordre de 3.6 ± 0.1 en mostres de suro.

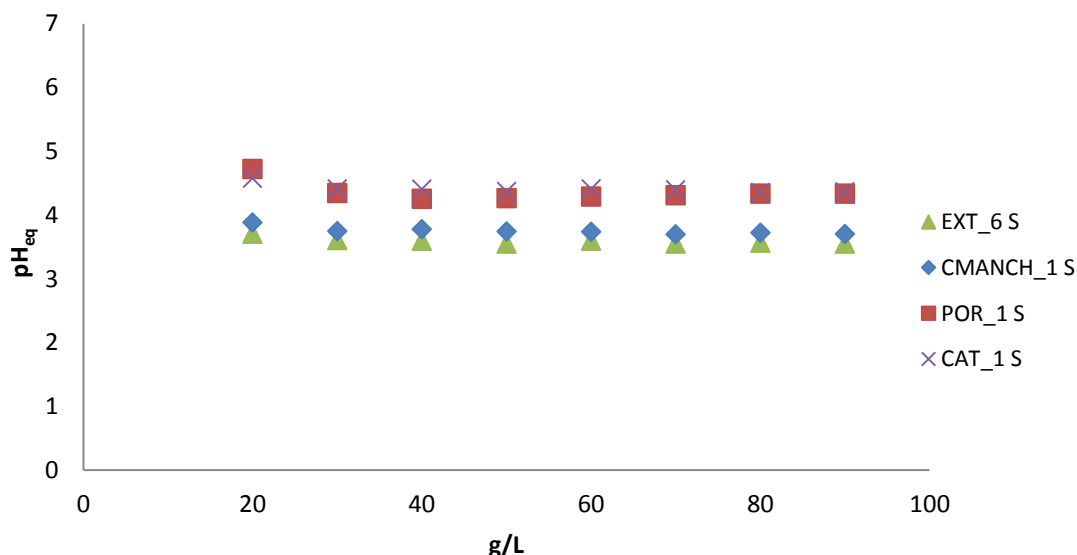


Figura 4.10 pH_{eq} després de posar en contacte la solució de KNO_3 amb mostres de diferent origen geogràfic: EXT_6, CMANCH_1, POR_1 i CAT_1 de la capa "suro". Mitjana de dos rèpliques.

El valor de pH_{pzc} que assoleix la mostra CAT_1 (4.4) és superior al obtingut en les mostres POR_1 (4.3), CMANCH_1 (3.7) i EXT_6 (3.6) (figura 4.10).

Aquests resultats indiquen que, per sobre d'aquest pH , la superfície del suro està carregada negativament. Això pot ser degut a la presència de grups fenòlics -OH o grups que contenen -COOH. Donat que els grups -OH no perden el protó fins a pH 8 a 9 (pK_a), i les solucions aplicades no hi arriben, el més possible és que la negativitat de la superfície del suro vingui donada per els grups carboxílics dèbils (-COOH). Aquests grups perden el protó a pH 6 a 7 (pK_a).

La desprotonació dels grups que estan a la superfície de la matriu de suro s'ha de tenir en compte alhora de proposar el tipus d'interaccions que es donen durant el procés de sorció.

4.1.3 CARACTERITZACIÓ FÍSICA DE LES MOSTRES

Els resultats de les propietats físiques analitzades en una mostra de suro es presenten a la taula 4.11.

Taula 4.11 Propietats físiques del suro. Mitjana de les dos rèpliques.

MOSTRA	DENSITAT APARENT (g cm ⁻³)	ÀREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² g ⁻¹)	VOLUM TOTAL DE PORUS ACUMULAT (mm ³ g ⁻⁴)	MITJANA DEL DIÀMETRE DE PORUS (µm)	%POROSITAT
EXT_4 "SURO"	0.15	52.14	6039.50	2.68	91.4

La baixa densitat aparent del suro (0.15 g cm⁻³), en comparació amb altres materials com la grapa de raïm (0.9 g cm⁻³), evidencia la presència de porus a l'interior de la seva estructura.

L'àrea superficial específica del suro (52.14 m² g⁻¹) depèn d'algunes de les característiques de la superfície del material, com el volum de porus acumulat (6039.50 mm³ g⁻⁴), la mitjana de diàmetre de porus (2.68 µm) i el percentatge de porositat (91.4%). Aquesta àrea és inferior a la descrita pel granulat de carbó actiu (972 m² g⁻¹), i superior a la descrita per altres potencials biosorbents com l'escorça de pi (0.98 m² g⁻¹) i les fibres de fusta d'àlber (0.62 m² g⁻¹). Aquests últims són materials avaluats per a l'eliminació d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia. En el cas de les fibres de fusta d'àlber, es sotmeten a un tractament d'hidròlisi a elevada temperatura per incrementar el seu potencial com a biosorbent i, després d'aquest tractament, l'àrea superficial del material també és inferior a la del suro (9.39 m² g⁻¹) (Huang *et al.* 2006; Li *et al.* 2010).

La diferència pel que fa al valor de l'àrea superficial del suro respecte al carbó actiu pot ser deguda al diàmetre dels porus, donat que el carbó actiu està formant per una mescla de mesoporus (diàmetre de porus entre 2 i 50 nm) i microporus (diàmetre de porus < 2 nm) mentre que, el suro està formant essencialment per macroporus (diàmetre de porus > 50 nm). Igualment, estudis previs també evidencien la presència majoritària de macroporus (Domingues *et al.* 2007). A la figura 4.11 es mostra la distribució de la mida de porus d'una mostra de suro. Tal i com es pot veure, aquest material presenta dos pics principals a 4-2 µm i 2-1 µm, respectivament.

Tot i això, aquests porus no són accessibles a les molècules presents en les solucions que estan en contacte amb el suro, degut a que les cèl·lules de suro estan plenes d'aire (Rosa i Pereira 1994).

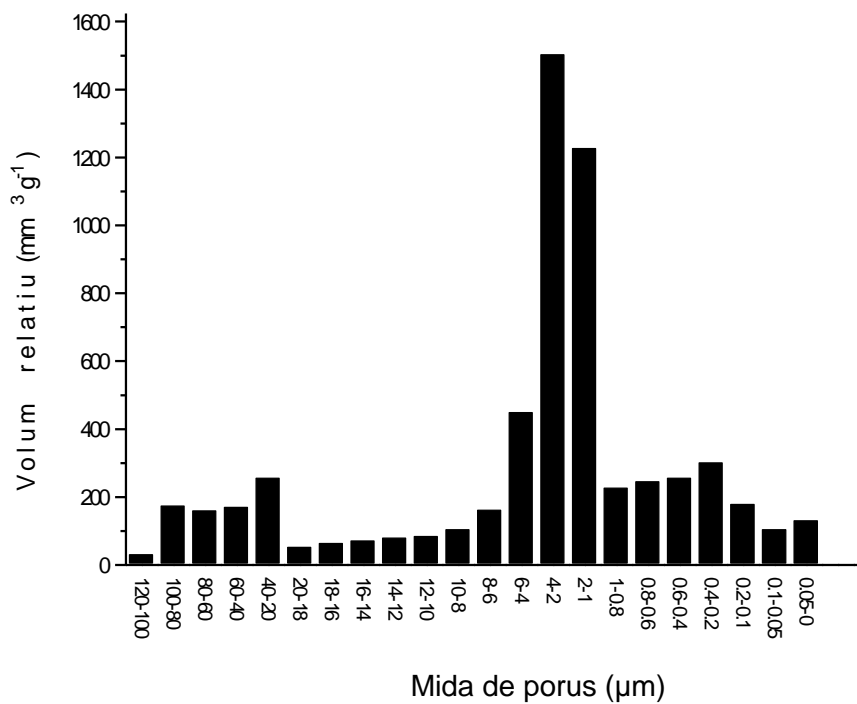


Figura 4.11 Distribució dels porus en una mostra de suro.

4.1.4 CARACTERITZACIÓ MICROSCÒPICA DE LES MOSTRES

Les imatges obtingudes mitjançant el microscopi electrònic de rastreig (MER) es presenten a la figura 4.12.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

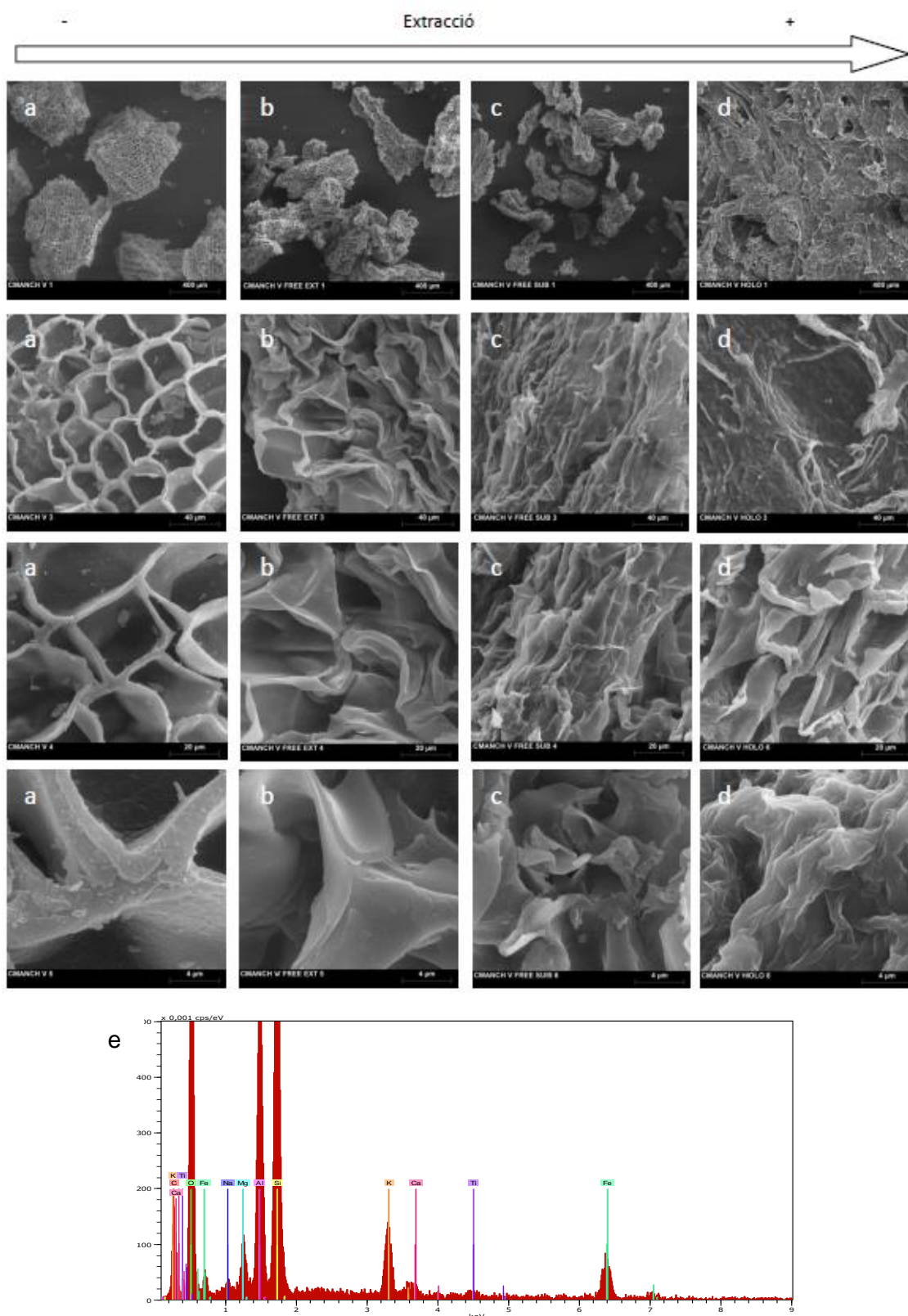


Figura 4.12 Imatges obtingudes a partir del MER de quatre mostres de suro classificades en funció del nombre de processos d'extracció al que han estat sotmeses: mostra de suro sense tractament (a), mostra de suro lliure extractiu (b), desuberinitzada (c) i residu d'holocel·lulosa (d). Les mostres s'han observat a quatre augments: 400, 40, 20 i 4 μm. Espectre EDX corresponent a les ampliacions de la mostra CAT_1 "esquena". Temps acumulació espectres EDX 65 segons (e).

La mostra de suro sense tractament (a) presenta una estructura cel·lular homogènia formada per cèl·lules disposades de manera regular sense espais intercel·lulars. Les cèl·lules estan disposades en files paral·leles semblant a una paret de maó. Aquesta estructura és característica d'una secció radial (augment: 400 µm). Tot i que la cèl·lula individual s'assembla un rectangle, prèviament s'ha descrit que al menys la meitat d'elles són hexàgons (augment: 40 i 20 µm). En general, tres parets cel·lulars es troben en cada vèrtex de l'estructura i ocasionalment quatre (augment: 4 µm) (Pereira 2007).

En el cas de la mostra lliure d'extractius (b), en un primer moment no sembla que l'estructura del material s'hagi alterat per l'aplicació dels processos d'extracció (augment: 400 µm) perquè l'organització de les cèl·lules continua sent ordenada. A mesura que s'incrementen els augments es poden veure cèl·lules més petites i que han perdut la forma rectangular que s'observava en la mostra inicial (augment: 40 i 20 µm). També s'observen les cèl·lules més arrugades i netes a l'interior (augment: 20 µm).

En el cas de la mostra desuberinitzada (c), sembla que s'hauria desorganitzat l'estructura cel·lular i ja no s'observa la paret de maó característica de la secció radial de les mostres de suro (augment: 400 µm). Les cèl·lules s'han plegat més que en el cas de la mostra lliure d'extractius i semblaria que algunes s'han trencat (augment: 40, 20 i 4 µm). Pereira (2007) descriu que al extreure la suberina, encara es pot evidenciar l'estructura cel·lular del suro però allà on hi havia les parets de les cèl·lules es presenta com una aglomerat porós amorf.

La imatge de la mostra d'holocel·lulosa (d) correspon a una estructura amorfa donat que el suro ha perdut la seva integritat cel·lular i no s'observen cèl·lules sinó filaments (augment: 400 µm). Es podria descriure com una massa amb forats que es deuen haver format durant el procés d'extracció de l'holocel·lulosa. Tot i això, si s'incrementen els augments es pot veure com tot i l'agressivitat dels processos que s'han aplicat es mantenen algunes cèl·lules.

Les mostres sense tractament (a) i lliure d'extractius (b) són les que presenten una estructura cel·lular més integrada. L'extracció d'un component estructural de la paret cel·lular del suro com la suberina, en el cas de la mostra desuberinitzada, ha afectat l'estructura cel·lular del material. El mateix efecte s'ha descrit quan s'extreu la lignina de les mostres de suro, segon component estructural de la paret cel·lular perquè les cèl·lules s'aplanen i això afecta l'estructura (Pereira 2007).

En aquest estudi s'avalua la capacitat del suro com a biosorbent, un procés que no hauria d'afectar l'estructura cel·lular del material. López-Mesas *et al.* (2011) avalua l'efecte d'un procés de biosorció, en aquest cas utilitzant el suro com a biosorbent de

Pb (II) i Cd (II), sobre l'estructura del suro observant el material després del procés i evidenciant que l'estructura no es veu afectada.

Els espectres EDX obtinguts mostren la presència de oxigen (47.7%), carboni (19.5%), silici (11.2%), alumini (9.4%) i ferro (6.3%) com a minerals més abundants.

4.1.5 CONCENTRACIÓ DE PESTICIDES ORGANOCLORATS, TCA I TCP

Els pesticides organoclorats són un tipus de contaminants orgànics molt persistents que tendeixen a acumular-se en les fulles, les escorces com el suro i altres teixits vegetals. L'ús d'aquests pesticides esta prohibit a la Unió Europea però alguns d'ells, encara s'utilitzen en zones d'Àsia i d'Àfrica.

El suro és un material que està en contacte amb l'ambient durant llargs períodes de temps (de 9 a 14 anys en el cas del suro de reproducció i de 25 a 30 anys en el cas del suro pelegrí), fins que s'obtenen les planxes de suro. Anteriorment, Mazzoleni *et al.* (2005) van evidenciar la presència d'aquests tipus de contaminants (concretament p,p'-DDE) en mostres de suro de Portugal, Espanya i Itàlia. En alguns casos, les concentracions detectades superaven la regulació europea EC No 396/2005, que estableix que la concentració màxima d'aquest tipus de pesticides en productes alimentaris, no ha de superar els 10 ng g⁻¹. Per aquest motiu, s'ha considerat oportú analitzar la concentració d'aquests pesticides en les mostres de suro.

Tanmateix, també s'han analitzat el 2,4,6-tricloroanisol (TCA) i el seu precursor 2,4,6-triclorofenol (TCP). El TCA és un compost químic responsable de l'aparició de desviacions sensorials en les begudes. L'aroma al que s'associa s'anomena "florit humit" i el seu límit de detecció és molt baix. El TCP és el compost químic precursor del TCA i a diferència d'aquest, la seva concentració màxima admissible està regulada en la Resolució del Consell Europeu ResAP (2004) pels taps de suro (ResAP, 2004) i és de l'ordre de 2 ng g⁻¹. La incidència d'aquests compostos en les mostres de suro és el motiu pel que s'ha contemplat la seva anàlisi.

Els resultats de les concentracions dels pesticides organoclorats, TCA i TCP es presenten a la taula 4.12.

Taula 4.12 Concentracions dels pesticides organoclorats (ng g^{-1}), TCA (ng g^{-1}) i TCP (ng g^{-1}) de les mostres de suro de la capa vegetal "suro". Mitjana de dos rèpliques.

	BROK_1	EXT_4	CMANCH_1	TOL_1	POR_1	CAT_1
α - HCH	< 0.1 ¹	1.6	3.5	0.5	1.0	0.9
β - HCH	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
γ - HCH (Lindà)	0.3	1.3	2.6	0.7	1.7	1.2
Hexaclorobenzé	0.1 ²	0.2 ²	1.0 ²	0.5 ²	0.5 ²	0.5 ²
o, p' - DDE	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
p, p' - DDE	0.1 ²	0.3 ²	2.9	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
o, p' - DDD	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
p, p' - DDD	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
o, p' - DDT	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
< 0.1 ¹ p, p' - DDT	< 0.1	0.1 ²	0.1 ²	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
Aldrin	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
Isodrin	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
Dieldrin	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
Endrin	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹	< 0.1 ¹
2,4,6 - TCP	< 0.2 ¹	< 0.2 ¹	< 0.2 ¹	< 0.2 ¹	< 0.2 ¹	< 0.2 ¹
2,4,6 - TCA	0.32	0.34	0.38	0.19	0.21	0.31

¹ Límits de quantificació: 1.25 ng g^{-1} pels pesticides, 0.2 ng g^{-1} pel 2,4,6- TCA i 2,4,6- TCP.

²Concentracions estimades: valors per sota el límit de quantificació.

Els pesticides organoclorats més abundants són: α -HCH i γ -HCH (lindà) i es donen en la mostra CMANCH_1 a unes concentracions de 3.5 ng g^{-1} i 2.6 ng g^{-1} , respectivament. S'ha detectat p,p'- DDE en les mostres de CMANCH_1 (2.9 ng g^{-1}), EXT_4 (0.3 ng g^{-1}) i BROK_1 (0.1 ng g^{-1}). Totes les concentracions són inferiors a 10 ng g^{-1} o VMA establert per la Regulació (EC) No 396/2005, que fa referència als nivells de pesticides residuals màxims que es poden trobar en els aliments i pinsos d'origen animal i vegetal, d'acord amb la Directiva 91/414/CEE.

Els valors de p-p'-DDE detectats en aquest estudi són inferiors a altres descrits per a mostres de suro de Portugal (8.89-64 ng g^{-1}), d'Espanya (42-46 ng g^{-1}) i Itàlia (1.67-4.08 ng g^{-1}) (Mazzoleni *et al.* 2005). Els resultats obtinguts s'han comparat amb els descrits per a altres materials vegetals (taula 4.13).

Taula 4.13 Concentracions de pesticides organoclorats (ng g⁻¹) descrits en mostres vegetals.

	Escorça d'arbre (Xina) ¹	Fulles de pi (Zagreg) ²	Cedre vermell (USA) ³	Fulles de pi (USA) ³	Fulles de pi (República Txeca) ⁴	Fulles de pi (Tenerife) ⁵	Aquest estudi
α - HCH		0.29-1.18				<0.01-0.59	<0.1-1
β - HCH		2.16-7.15					<0.1-0.6
γ - HCH (Lindà)	0.1-13 ^a	0.64-1.73	<0.01-0.23	0.01-0.36	0.8	0.08-2.08	<0.1-2.6
Hexaclorobenzé		0.36-1.07	0.1-1.5	0.09-0.26	0.7	<0.01-0.59	0.1-1
Aldrin			<0.01	<0.01			<0.1
Dieldrin			<0.01-0.26	0.01-0.26			<0.1
Endrin							<0.1
o, p' - DDE			<0.01	<0.01-0.095			<0.1
p, p' - DDE		0.26-0.64	<0.01-0.78	0.02-0.14			<0.1-2.9
o, p' - DDD		0-0.44	<0.01-1.32	<0.01-0.38		<0.1-0.08	<0.1
p, p' - DDD			<0.01-2.03	<0.01-0.11		<0.1-1	<0.1
o, p' - DDT			0.56-0.86	<0.01-0.94		<0.1-2.97	<0.1
p, p' - DDT		0.43-0.90	<0.01-0.44	<0.01-1.1	0.25	0.23-12.56	<0.1

¹Zhao *et al.* 2009; ²Kožul i Romanić, 2008; ³Sajwan *et al.* 2009; ⁴Klánová *et al.* 2009; ⁵Villa *et al.* 2003. ^aSuma de: α - HCH, β - HCH i γ - HCH.

Les concentracions de pesticides organoclorats trobats en les mostres de suro són inferiors, pel que fa a la concentració de α - HCH, β - HCH i γ - HCH, als descrits per Zhao *et al.* (2009); semblants als descrits per Kožul i Romanić (2008) excepte en el cas de β - HCH, donat que en el cas del suro són concentracions inferiors; semblants als descrits per Sajwan *et al.* (2009), excepte en el cas de γ - HCH i p-p' DDE que en el cas del suro són concentracions lleugerament superiors; semblants als descrits per Klánová *et al.* (2009) i semblants als descrits per Villa *et al.* (2003), excepte en el cas del p-p' DDT i o-p' DDT que en el cas del suro són concentracions inferiors.

Pel que fa als resultats de TCA i TCP (taula 4.12), les mostres de suro presenten una concentració de TCA de 0.19 a 0.38 ng g⁻¹ i una concentració de TCP inferior a 0.2 ng g⁻¹.

Les concentracions de TCA obtingudes són inferiors a les descrites per Riu *et al.* (2006) (4.4 a 39.0 ng g⁻¹) i Peña-Neira *et al.* (2000) (7 a 1041 ng g⁻¹). En el cas del TCP també són inferiors a les descrites per Peña-Neira *et al.* (2000) (15 a 763 ng g⁻¹).

No hi ha cap normativa referent al VMA de TCA i TCP en mostres de suro, però d'acord Systecode ("Código Internacional de Prácticas Taponeras"), els taps de suro no han de presentar concentracions de TCA superiors a 0.34 ng g^{-1} . Únicament la mostra CMANCH_1 ha presentat una concentració de TCA lleugerament superior (0.38 ng g^{-1}).

Els resultats obtinguts evidencien que les mostres de suro analitzades no presenten un contingut de pesticides organoclorats, TCA ni TCP que pugui afectar les etapes posteriors.

4.2 ESTUDI PRELIMINAR DEL SURO COM A BIOSORBENT D'HAPs

Un cop s'ha realitzat la caracterització de les mostres de suro, s'ha avaluat la seva capacitat com a biosorbent d'HAPs.

Al llarg d'aquest estudi, s'ha determinat la proporció suro/solució, s'han realitzat els assaigs en discontinu per tal d'avaluar l'afinitat de les mostres de suro per adsorbir HAPs, s'ha comparat la capacitat de sorció d'HAPs de mostres de suro i una escorça externa d'una altra espècie del gènere *Quercus*, s'han realitzat assaigs en continu o amb columna per a l'obtenció del model d'utilitat i s'ha investigat el paper dels diferents biopolímers del suro (extractius, lignina, suberina i holocel·lulosa) en la sorció de fenantrè (HAPs representatiu).

Taula 4.14 HAPs i abreviatures utilitzades en aquest estudi.

	HAP	ABREVIATURA
Baix pes molecular	Acenaftilè	ACE
	Fluorè	FLU
	Fenantrè	FEN
	Antracè	ANT
	Pirè	PIR
	Fluorantè	FLUO
Alt pes molecular	Benzo(a)antracè	BaA
	Crisè	CRI
	Benzo(b)fluorantè	BbF
	Benzo(k)fluorantè	BkF
	Benzo(a)pirè	BaP
	Indeno(1,2,3-cd)pirè	IND
	Dibenzo(a,h)antracè	DbA
	Benzo(g,h,i)perilè	BgP

4.2.1 PROPORCIÓ SURO/SOLUCIÓ

La selecció de la proporció adequada suro/solució pels estudis de sorció, s'ha realitzat d'acord al grau relatiu d'adsorció desitjat i als coeficients de distribució (K_d) d'alguns dels HAPs seleccionats.

El canvi de concentració de l'adsorbat en la solució, un cop es dona el procés de sorció, condiciona la detecció d'aquest adsorbat en la solució, ja sigui perquè afecta

l'exactitud estadística dels valors obtinguts o perquè la concentració no pot ser inferior al límit de quantificació de la metodologia analítica seleccionada.

Per aquest motiu, es recomana treballar amb proporcions adsorbent/solució fixes on el percentatge d'adsorció en l'equilibri (A_{eq}) sigui superior al 20% i, preferiblement, superior al 50%. En aquest estudi, per a la selecció de la proporció suro/solució s'ha pres un percentatge d'adsorció relatiu del 90%. Tanmateix, la concentració de l'adsorbat en la solució ha de ser suficient per a poder-lo analitzar.

L'estimació del K_d ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) dels adsorbats és un mètode per a la selecció de les proporcions adsorbent/solució adequades. El K_d és la relació entre la quantitat de substància adsorbida per l'adsorbent respecte a la que queda en la solució, pel que com més elevat és el valor de K_d més grau d'adsorció. En aquest estudi, el valor de K_d d'alguns dels adsorbats seleccionats s'ha estimat de la relació obtinguda per Schwarzenbach *et al.* (1993).

Un cop s'obtenen els valors de K_d , la selecció de la proporció es basa en relació de K_d vers el gràfic de la proporció suro/solució amb percentatges fixes d'adsorció (figura 4.13).

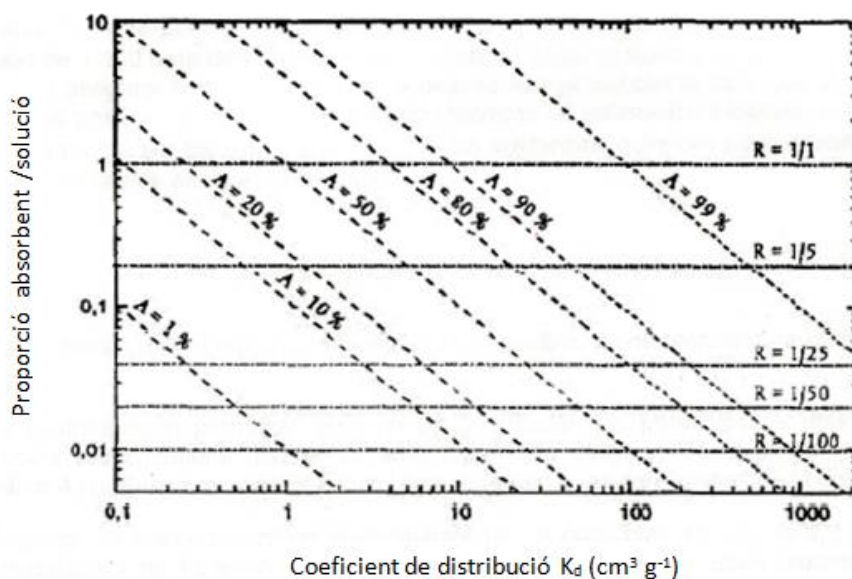


Figura 4.13 Gràfic exemple de les proporcions adsorbent/solució en funció del K_d per a diversos nivells d'adsorció (Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales).

Els resultats es poden veure a la taula 4.15.

Taula 4.15 Càlculs estimatius de la proporció òptima suro/solució.

	log K _{ow}	log K _d	K _d (cm ³ g ⁻¹)	log R	R (g cm ⁻³)	V ₀ /m
ANT	4.54	2.59	389.0	-1.53	0.029	34.48
FLUO	5.22	3.03	1069.1	-2.07	0.0084	119.04
PIR	5.18	3.00	1008.7	-2.05	0.0089	112.35
CRI	5.60	3.26	1858.7	-2.31	0.0048	208.33
B(k)F	6.00	3.52	3326.6	-2.57	0.0027	370.37
B(a)P	6.04	3.55	3526	-2.59	0.0025	400
DbA	6.75	3.99	9908.3	-3.04	0.00090	1111.11
MITJANA			336.5			

Si es pren la mitjana de les proporcions estimades ($V = 336.5 \times M$), correspondrien 0.29 g de suro per 100 mL de solució.

En aquest estudi s'han utilitzat 0.3 g de suro en 100 mL de solució, la mateixa proporció que s'utilitza en l'article Domingues *et al.* (2005) que avalua el suro com a biosorbent del pesticida bifentrín.

4.2.2 ASSAIGS EN DISCONTINU: ESTUDI DE L'AFINITAT DEL SURO PER ADSORBIR HAPs

Els assaigs de sorció en discontinu han consistit en l'estudi de la distribució de l'adsorbat entre la fase sòlida (suro) i la fase líquida (equilibri de sorció), per tal de disposar de més informació sobre l'afinitat del suro per a la sorció d'HAPs.

Els assaigs en discontinu han implicat l'obtenció del percentatge d'eliminació de fenantrè de les tres capes vegetals ("esquena", "suro" i "ventre") d'una mostra de suro i, de les mostres de diferent origen geogràfic (de la capa vegetal seleccionada). Aquests resultats han permès seleccionar la mostra utilitzada en la resta d'assaigs en discontinu. Després, s'ha determinat el temps d'equilibri i obtingut les isoterms d'adsorció i desorció i finalment, s'han aplicat dos models de sorció.

Percentatge d'eliminació de fenantrè en les mostres de suro de diferent capa vegetal

El percentatge d'eliminació de FEN s'ha determinat en les tres capes vegetals d'una mostra de suro, posant-les en contacte amb 1 µg L⁻¹ de FEN durant 6 hores.

Els resultats es presenten a la taula 4.16.

Taula 4.16 Mitjana dels percentatges d'eliminació de FEN i desviació estàndard (desv.est) de les mostres de diferent capa vegetal (n=3).

CAPA VEGETAL	% ELIMINACIÓ FEN	
	Mitjana	desv. est
Control 1 ¹	0	-
Control 2 ¹	0	-
Control 3 ¹	< 1	-
“Esquena”	92.9	0.8
“Suro”	94.4	2.1
“Ventre”	93.8	0.9

¹El control 1 o aigua destil·lada, control 2 o l'aigua destil·lada + mostra de suro i control 3 o l'aigua destil·lada fortificada amb 1 µg L⁻¹ FEN.

Totes les mostres han presentat uns percentatges d'eliminació de FEN superiors al 92%, després de 6 hores de contacte (taula 4.16). La capa vegetal que ha presentat un percentatge d'eliminació superior ha estat “suro” (94.4%), després “ventre” (93.8%) i “esquena” (92.9%).

Percentatge d'eliminació de fenantrè de les mostres de suro de diferent origen geogràfic

El percentatge d'eliminació de FEN s'ha determinat en les mostres de diferent origen geogràfic i en tots els casos capa vegetal “suro”, posant-les en contacte amb 1 µg L⁻¹ de FEN durant 6 hores. Els resultats es presenten a la taula 4.17.

Taula 4.17 Mitjana dels percentatges d'eliminació del FEN i desviació estàndard (desv.est) de les mostres de diferent origen geogràfic (n=3).

ORIGEN GEOGRÀFIC	% ELIMINACIÓ FEN	
	Mitjana	desv. est
Control 1 ¹	0	-
Control 2 ¹	0	-
Control 3 ¹	< 1	-
EXT_4	89.5	1.4
EXT_6	90.6	1.5
TOL_1	92.0	3.1
POR_1	87.2	0.5
CAT_1	90.8	1.1

¹ El control 1 o aigua destil·lada, control 2 o l'aigua destil·lada + la mostra de suro i control 3 o l'aigua destil·lada fortificada amb 1 µg L⁻¹ FEN.

Totes les mostres han presentat uns percentatges d'eliminació de FEN superiors al 87%, després de 6 hores de contacte (taula 4.17). La mostra que ha presentat un percentatge d'eliminació superior ha estat TOL_1 (92.0%), després CAT_1 (90.8%), EXT_6 (90.6%), EXT_4 (89.5%) i POR_1 (87.2%).

D'acord amb els resultats obtinguts, s'ha seleccionat la mostra TOL_1 capa vegetal "suro" per a la resta d'assaigs en discontinu.

Temps d'equilibri d'adsorció

Els percentatges d'eliminació per a cada HAP i a cada temps de contacte establert es representen a la figura 4.14.

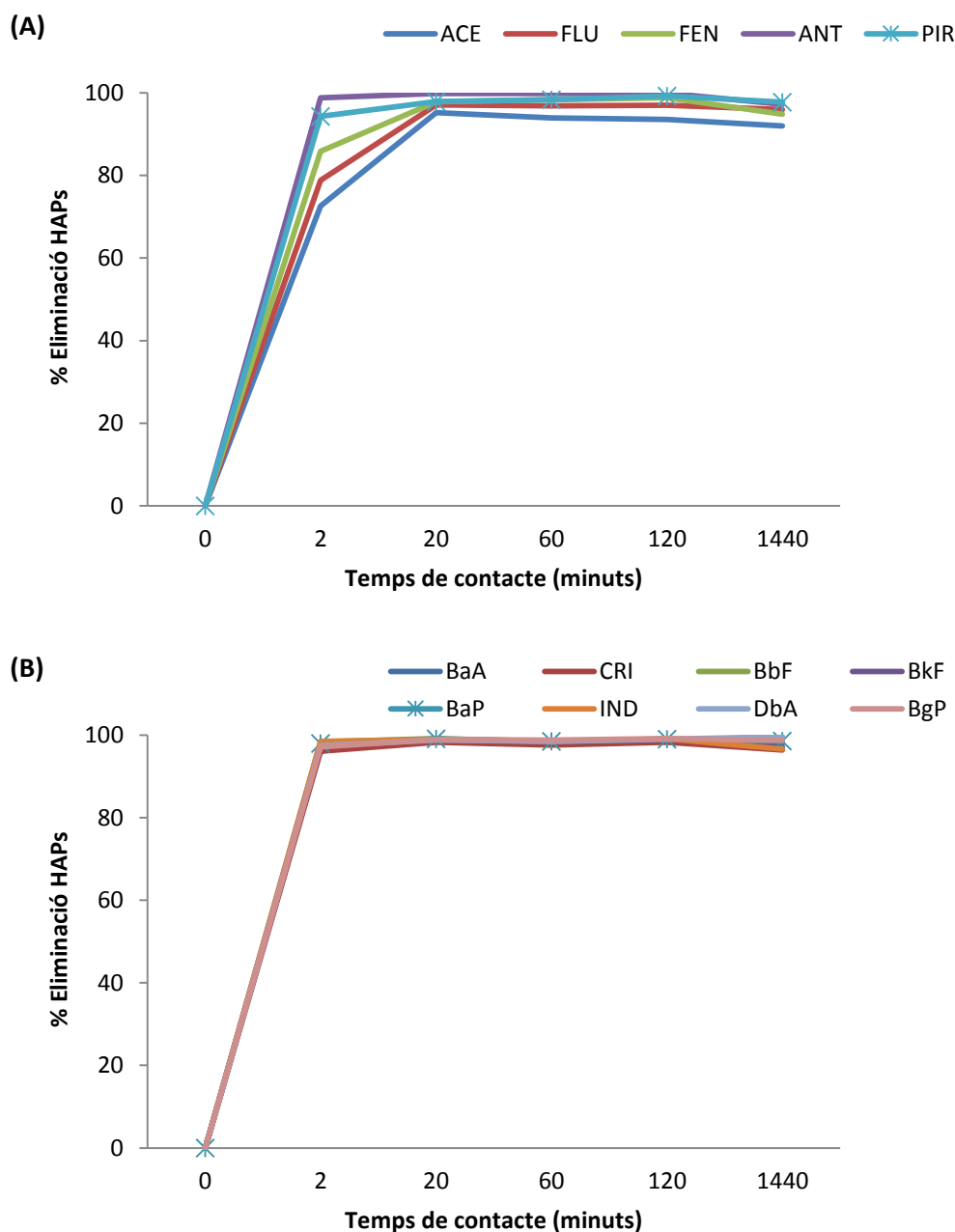


Figura 4.14 Efecte del temps de contacte en l'adsorció d'HAPs de baix pes molecular (A) i d'alt pes molecular (B).

Els resultats obtinguts mostren que el procés d'adsorció d'HAPs en el suro és molt ràpid, donat que, durant els primers minuts, els percentatges d'eliminació augmenten ràpidament. En general, als 2 minuts de contacte, els percentatges d'eliminació són del 80% i als 20 minuts superen el 96%. En aquest estudi, s'ha considerat que el temps d'equilibri d'adsorció és d'1 hora (figura 4.14).

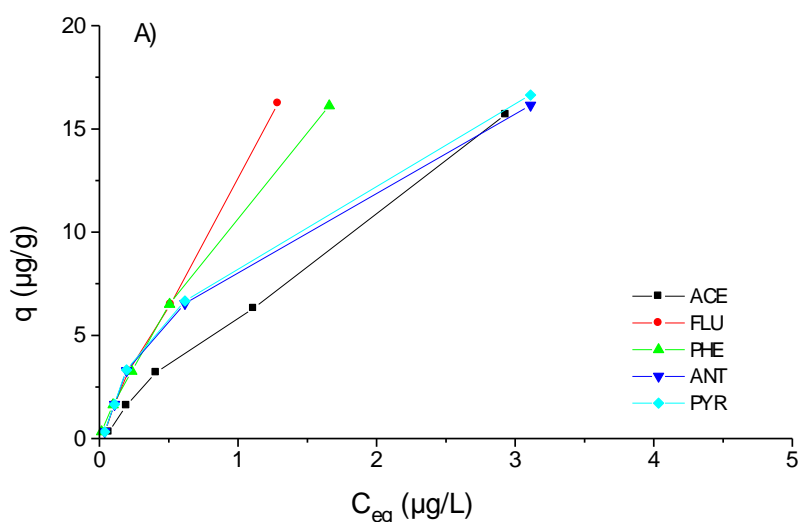
L'avaluació del temps de contacte o temps necessari per assolir l'equilibri d'adsorció, és un pas previ a l'obtenció de les isoterms d'adsorció i proporciona una primera informació sobre l'eficiència del procés. El temps obtingut en aquest estudi per a

l'adsorció d'HAPs és inferior al descrit per altres biosorbents. En el cas de la fusta d'avet Douglas (o *Pseudotsuga menziesii*) i de pi Ponderosa (o *Pinus ponderosa*) és de 24 hores (Mackay i Gschwend, 2000), en la fibra de fusta (*Populus tremula*) és de 298 hores (Boving i Zhang, 2004) i entre 1 i 3 dies en el cas d'altres subproductes vegetals com la fulla de pi, fulla de bambú, pela de taronja, raigràs (*Lolium multiflorum*) o xips de fusta (Chen *et al.* 2011). Cal tenir en compte que aquestes diferències poden ser degudes en part, al diàmetre de partícula del biosorbent. En el cas d'altres adsorbents com les leonardites (amb diàmetre de partícula 0.09-0.2 mm), el 70% de l'eliminació d'HAPs es dona a les 2 hores de contacte.

Isotermes d'adsorció i modelització

Tal i com s'ha comentat, el procés de biosorció avaluat es dona entre una fase sòlida (el biosorbent o suro) i una fase líquida que generalment és aigua que conté l'adsorbat dissolt (HAPs). Si existeix una afinitat entre el biosorbent i l'adsorbat, aquest últim es atret pel sòlid fins que s'estableix un equilibri entre l'adsorbat dissolt i l'adsorbat adsorbit pel biosorbent. Aquest equilibri es representa en les isotermes d'adsorció, o gràfics de la quantitat de contaminant adsorbit per unitat de massa de suro (q_e o capacitat d'adsorció), en funció de la concentració de contaminant que hi ha en la solució en l'equilibri (C_{eq}).

Les isotermes d'adsorció obtingudes per a cada HAP es presenten a la figura 4.15.



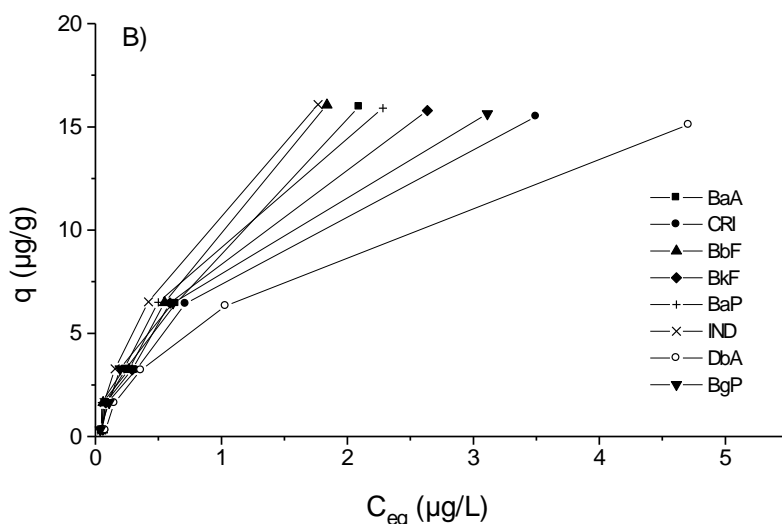


Figura 4.15 Isotermes de sorció dels HAPs de baix pes molecular (A) i d'alt pes molecular (B).

Les isotermes d'adsorció proporcionen informació sobre el procés de biosorció en funció de la forma que presenten. La classificació més acceptada de les isotermes d'adsorció, en fase líquida, és la que proposen Giles *et al.* (1960), que les divideixen en 4 tipus en funció de la forma del primer tram i, en diferents subtipus en funció de la forma del tram final. D'acord amb aquesta classificació, les isotermes obtingudes pels HAPs de baix pes molecular corresponen a les de tipus L tot i que s'aproximen molt a les de tipus C, i les isotermes obtingudes pels HAPs d'alt pes molecular corresponen a les de tipus L.

Les isotermes de tipus C, o de partició constant, indiquen que l'adsorbat presenta molta afinitat per l'adsorbent, més que pel solvent. La forma lineal indica que el solut penetra per zones inaccessibles pel solvent. Les isotermes de tipus C s'han descrit en l'adsorció de pesticides (Iglesias-Jiménez *et al.* 1997, Rodríguez-Cruz *et al.* 2007), fenols (Ahmazuzzaman i Sharma, 2005) i clorofenols (Severtson i Banerjee, 1996) per altres biosorbents com la fusta.

Les isotermes de tipus L, o de Langmuir, són còncaves respecte l'eix de les abscisses pel que a mesura que augmenta la concentració de la fase líquida, la quantitat adsorbida augmenta lentament. Aquesta isoterma correspon a una adsorció monocapa: la quantitat d'adsorbat retingut augmenta fins arribar a un valor màxim, que correspon al recobriment de tota la superfície en monocapa. Aquest tipus d'isotermes es donen quan hi ha una forta atracció entre l'adsorbat i l'adsorbent i es caracteritza d'un procés únicament de quimisorció. Aquestes isotermes s'han descrit en l'adsorció de pesticides com la bifentrina i α -cipermetrina pel suro ((Domingues, 2005; Domingues *et al.* 2007).

Per a la modelització de l'equilibri d'adsorció s'han aplicat els models més freqüents: el de Freundlich i el de Langmuir.

- **Model de Freundlich**

Els resultats obtinguts d'acord el model de Freundlich es mostren a la taula 4.18.

Taula 4.18 Paràmetres de sorció de Freundlich i coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms d'adsorció experimentals (n=3).

	HAPs	$K_F \pm \text{desv.est}$ [[$\mu\text{g g}^{-1}$]/[$\mu\text{g L}^{-1}$]] ^{1/n}	$n \pm \text{desv.est}$	r^2
Baix pes molecular	ACE	4±0.5	1.1±0.05	1
	FLU	7±2.3	1.1±0.08	1
	FEN	11±1.7	1.2±0.030	1
	ANT	13±2	1.3±0.044	0.99
	PIR	18±3.4	1.2±0.014	0.99
Alt pes molecular	BaA	8±1.4	1.4±0.3	0.99
	CRI	6±0.04	1.4±0.2	0.99
	BbF	8±0.05	1.6±0.4	1
	BkF	6±0.1	1.5±0.14	0.99
	BaP	8±0.2	1.5±0.3	1
	IND	9±0.8	1.6±0.13	1
	DbA	3±1.2	1.6±0.22	0.98
	BgP	7±1.3	1.4±0.13	0.99

D'acord amb els valors de r^2 obtinguts, el model de Freundlich reproduïx molt bé els resultats experimentals. Els valors del coeficient d'adsorció de Freundlich (K_F) indiquen la tendència dels HAPs estudiats per a quedar adsorbits en el suro, augmentant aquesta tendència quan augmenta el valor de la constant. Els valors del K_F són més elevats en els HAPs de baix pes molecular (de 4 a 18 $[(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n}$) respecte els d'alt pes molecular (de 3 a 9 $[(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n}$). El PIR (18 $[(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n}$), l'ANT (13 $[(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n}$) i el FEN (11 $[(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n}$) són els analits que presenten valors de K_F més elevats (taula 4.18). D'acord amb aquests resultats, el suro presenta major afinitat pels HAPs de baix pes molecular respecte els d'alt pes molecular.

Els valors de n obtinguts són superiors a 1 (de 1.1 a 1.6) pel que el procés de biosorció és favorable. D'acord amb Pignatello *et al.* (2006), només les isoterms amb valors de n entre 0.95 i 1.05 es poden considerar lineals, per tant, les isoterms obtingudes no són lineals i les constants d'adsorció (K_d i K_F) varien al llarg de la isoterma. En el cas de $1/n$, s'han obtingut valors de 0.62 a 0.9.

Isotherms d'adsorció no lineals, s'han descrit en estudis de sorció d'HAPs per altres biosorbents com la fusta (*Populus tremula*) (Boving i Zhang, 2004), sorbents com la leonardita (Zeledón-Toruño *et al.* 2007) o carbons vegetals (Huang *et al.* 2006; Wang *et al.* 2006). Xing, (2001). Aquest fet, evidencia que existeix una correlació positiva entre els sorbents de naturalesa aromàtica i l'obtenció d'isoterms no lineals. En el cas del suro, la lignina podria ser la responsable de l'obtenció d'aquestes isoterms no lineals degut al seva composició altament aromàtica, al igual que el cas de la fusta, comentat anteriorment. Tanmateix, l'estudi del paper dels diferents biopolímers del suro en l'adsorció d'HAPs es comentarà posteriorment, tenint en compte totes les dades obtingudes en aquest apartat. D'altra banda, valors de $1/n$ elevats com els obtinguts es relacionen amb capacitats d'adsorció altes a concentracions d'equilibri altes perquè si els valors de $1/n$ haguessin sigut inferiors a 0.5, indicaria que la concentració d'adsorbat en l'equilibri gairebé no afecta la capacitat d'adsorció.

- **Model de Langmuir**

Els resultats obtinguts d'acord el model de Langmuir es mostren a la taula 4.19.

Taula 4.19 Paràmetres de sorció de Langmuir i coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms d'adsorció experimentals (n=3).

	HAPs	$q_{\max} \pm \text{desv. est}$ [($\mu\text{g g}^{-1}$)]	$b \pm \text{desv. est}$ (L μg^{-1})	r^2	R_L
Baix pes molecular	ACE	46 \pm 25	0.08 \pm 0.1	0.85	0.6
	FLU	49 \pm 26	2.08 \pm 3	0.77	0.4
	FEN	32 \pm 5	0.55 \pm 0.1	0.85	0.4
	ANT	26 \pm 18	0.93 \pm 0.2	0.92	0.3
	PIR	32 \pm 4	0.96 \pm 0.1	0.79	0.5
Alt pes molecular	BaA	26 \pm 8	0.66 \pm 0.4	0.91	0.3
	CRI	23 \pm 5	0.56 \pm 0.3	0.96	0.4
	BbF	28 \pm 12	0.79 \pm 0.6	0.83	0.3
	BkF	21 \pm 7	0.70 \pm 0.3	0.96	0.3
	BaP	21 \pm 5	1.03 \pm 0.7	0.97	0.2
	IND	20 \pm 18	1.33 \pm 0.2	0.94	0.2
	DbA	16 \pm 3	0.49 \pm 0.2	0.97	0.6
	BgP	23 \pm 2	0.66 \pm 0.2	0.93	0.6

D'acord amb els valors de r^2 obtinguts, el model de Langmuir reproduïx de forma acceptable els resultats experimentals. En general, s'ha obtingut una major correlació pels HAPs d'alt pes molecular (de 0.83 a 0.97) respecte els de baix pes molecular (de 0.77 a 0.92). La capacitat màxima d'adsorció (q_{\max}) és més elevada en els HAPs de baix pes molecular (de 32 a 49 $\mu\text{g g}^{-1}$) respecte els d'alt pes molecular (de 16 a 28 $\mu\text{g g}^{-1}$). El FLU (2.08 $\mu\text{g g}^{-1}$) i el IND (1.33 $\mu\text{g g}^{-1}$) són els analits que presenten valors de q_{\max} més elevats (taula 4.19).

Pel que fa als valors de b o constant de Langmuir, aquest paràmetre està relacionat amb l'energia d'adsorció i, quantitativament, reflexa l'afinitat entre el biosorbent i l'adsorbat de manera que un elevat valor de b és indicatiu de major afinitat. En general aquests valors són més elevats en els HAPs de baix pes molecular (de 0.08 a 2.08 L μg^{-1}) respecte els d'alt pes molecular (de 0.49 a 1.33 L μg^{-1}).

L'eficiència del procés d'adsorció es pot predir a partir del factor de capacitat o paràmetre d'equilibri adimensional (R_L). Una isoterma es considera no favorable, lineal, favorable o irreversible en funció del valor de R_L :

- $0 < R_L < 1$ indiquen adsorcions favorables
- $R_L > 1$ indiquen adsorcions desfavorables
- $R_L = 1$ indiquen adsorcions lineals

- $R_L = 0$ indiquen adsorcions irreversibles

A la concentració inicial avaluada, totes les isoterms són favorables ja que els valors de R_L obtinguts van de 0.2 a 0.6.

El model de Freundlich suposa que la superfície del sorbent és heterogènia i que els llocs de sorció tenen diferents afinitats de manera que, en primer lloc, s'ocupen les posicions amb major afinitat i, posteriorment, es van ocupant la resta. Aquest model considera que l'adsorció és física (o fisisorció) sense associació o dissociació de les molècules un cop adsorbides en la superfície.

El model de Langmuir suposa que la superfície del sorbent és homogènia pel que l'afinitat de cada lloc d'enllaç per les molècules d'adsorbat és la mateixa. Aquest model considera que l'adsorció és química (quimiosorció) i el solut adsorbit està confinat en una capa monomolecular amb un nombre finit de lloc actius idèntics.

Pel que fa a les isoterms d'adsorció obtingudes, els dos models teòrics s'ajusten a les dades experimentals, tot i que el model de Freundlich s'adapta millor que el model de Langmuir. Això, planteja la possibilitat que la superfície del suro tingui cert grau d'heterogeneïtat pel que fa als llocs actius. El fet que s'adaptin els dos models implica que es donen interaccions tant de tipus químic com de tipus físic, i això podria indicar que aquestes interaccions són principalment febles (per exemple, interaccions π - π).

En general, els HAPs de baix pes molecular presenten valors de les constants de Freundlich i Langmuir superiors, per tant, presenten major afinitat per a ser adsorbits pel suro respecte els d'alt pes molecular. Una de les raons de la seva elevada afinitat pot ser l'aromaticitat. L'aromaticitat és una propietat relacionada amb el moviment dels electrons dels dobles enllaços: aquests electrons lliures poder circular al voltant dels enllaços, sigui doble o simple, incrementen l'estabilitat de la molècula. Aquesta propietat juntament amb la mida de partícula dels HAPs de baix pes molecular (com el ANT, FEN i PIR) podria facilitar el seu accés al llocs actius i dificultar la unió dels HAPs de mida superior (alt pes molecular), tot i al seu caràcter hidròfob.

Els paràmetres obtinguts en les isoterms de Freundlich i Langmuir proporcionen informació sobre la idoneïtat del suro per a la descontaminació d'aigües. A partir de les equacions d'aquests models, es possible fer una estimació de la quantitat de suro necessària per a reduir la concentració inicial d'HAPs fins a una concentració final determinada. En aquest cas, s'ha estimat la quantitat de suro necessària per reduir 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs d'un litre d'aigua a 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Taula 4.20 Quantitat de suro estimada per a la disminució de la concentració d'HAPs en un litre d'aigua (de 50 a 0.1 µg L⁻¹).

HAPs		Freundlich		Langmuir	
		Isoterma	Suro (g L ⁻¹)	Isoterma	Suro (g L ⁻¹)
Baix pes molecular	ACE	$q = 4C_{eq}^{1/1.1}$	114	$q = 0.080 \cdot 46 \cdot C_{eq} / (1 + 0.080 \cdot C_{eq})$	105
	FLU	$q = 7C_{eq}^{1/1.1}$	54	$q = 2.08 \cdot 59 \cdot C_{eq} / (1 + 2.08 \cdot C_{eq})$	8
	FEN	$q = 11C_{eq}^{1/1.2}$	30	$q = 0.55 \cdot 32 \cdot C_{eq} / (1 + 0.55 \cdot C_{eq})$	36
	ANT	$q = 8C_{eq}^{1/1.4}$	33	$q = 0.66 \cdot 26 \cdot C_{eq} / (1 + 0.66 \cdot C_{eq})$	39
	PIR	$q = 13C_{eq}^{1/1.3}$	24	$q = 0.93 \cdot 26 \cdot C_{eq} / (1 + 0.93 \cdot C_{eq})$	30
Alt pes molecular	BaA	$q = 18C_{eq}^{1/1.2}$	19	$q = 0.96 \cdot 32 \cdot C_{eq} / (1 + 0.96 \cdot C_{eq})$	24
	CRI	$q = 6C_{eq}^{1/1.4}$	45	$q = 0.56 \cdot 23 \cdot C_{eq} / (1 + 0.56 \cdot C_{eq})$	50
	BbF	$q = 8C_{eq}^{1/1.6}$	27	$q = 0.79 \cdot 28 \cdot C_{eq} / (1 + 0.79 \cdot C_{eq})$	31
	BkF	$q = 6C_{eq}^{1/1.5}$	37	$q = 0.70 \cdot 21 \cdot C_{eq} / (1 + 0.70 \cdot C_{eq})$	46
	BaP	$q = 8C_{eq}^{1/1.5}$	29	$q = 1.03 \cdot 21 \cdot C_{eq} / (1 + 1.03 \cdot C_{eq})$	34
	IND	$q = 9C_{eq}^{1/1.6}$	23	$q = 1.33 \cdot 20 \cdot C_{eq} / (1 + 1.33 \cdot C_{eq})$	31
	DbA	$q = 3C_{eq}^{1/1.6}$	68	$q = 0.49 \cdot 16 \cdot C_{eq} / (1 + 0.49 \cdot C_{eq})$	78
	BgP	$q = 7C_{eq}^{1/1.4}$	40	$q = 0.66 \cdot 23 \cdot C_{eq} / (1 + 0.66 \cdot C_{eq})$	44

Segons els resultats obtinguts, la quantitat de suro necessària és de 7 a 15 vegades inferior a la quantitat de leonardites (Zeledón-Toruño *et al.* 2007), entre 3 i 5 vegades inferior a la quantitat de fibres de fusta (Huang *et al.* 2006) i entre 2 i 4 vegades superior a la quantitat de carbó actiu (Dowaidar *et al.* 2007).

El coeficient de distribució (K_d) és un paràmetre que estima la distribució de l'adsorbat entre el biosorbent i la fase líquida (Chen *et al.* 2011) i és un bon indicador de la capacitat de biosorció. Els K_d obtinguts per cadascun dels HAPs es presenten a la taula 4.21.

Taula 4.21 Coeficients de distribució (K_d) de cadascun dels HAPs aplicant suro com a biosorbent.

	HAPs	K_d ($L g^{-1}$)	r^2
Baix pes molecular	ACE	2.7	1.00
	FLU	7.1	1.00
	FEN	12.6	1.00
	ANT	17.4	1.00
	PIR	24.2	0.99
Alt pes molecular	BaA	6.9	1.00
	CRI	4.8	0.98
	BbF	8.5	1.00
	BkF	4.0	0.97
	BaP	6.0	0.99
	IND	2.6	0.98
	DbA	1.4	0.96
	BgP	4.6	0.98

El valors de K_d més elevats es donen en el PIR (24.2 ($L g^{-1}$), ANT (17.4 ($L g^{-1}$) i FEN (12.6 ($L g^{-1}$), coincidint amb els coeficients d'adsorció de Freundlich més elevats presentats anteriorment (18, 13 i 11 ($(\mu g g^{-1})/(\mu g L^{-1})^{1/n}$), respectivament). En general, aquest valor és superior en els HAPs de baix pes molecular (de 2.7 a 24.2 $L g^{-1}$) respecte els d'alt pes molecular (1.4 a 8.5 $L g^{-1}$).

Tal i com s'ha comentat anteriorment, el K_d és un bon indicador de la capacitat de biosorció. Malgrat que és difícil comparar els valors de K_d obtinguts amb els descrits, ja que s'han obtingut en diferents condicions experimentals, a la taula 4.22 es presenten els valors d'aquest paràmetre per altres adsorbents.

Taula 4.22 Comparació dels coeficients de distribució (K_d) del PIR i FEN ($L g^{-1}$) descrits en altres estudis, respecte als obtinguts en aquest estudi.

	SORBENT	K_d PIR	K_d FEN	FONT
Biosorbents	Escorça de suro	24.2	12.6	Aquest estudi
	Escorça de pi	21.2	3.4-5.4	Li <i>et al.</i> 2010 Xi i Chen <i>et al.</i> 2014
	Bagàs de canya de sucre	0.02		Crisafully <i>et al.</i> 2008
	Closca de coco verd	0.03		
	Quitina	0.02		
	Quitosan	0.01		
	Cel·lulosa	0.24	0.17-0.95	Salloum <i>et al.</i> 2002 Jonker <i>et al.</i> 2008
	Algues		13.6	Salloum <i>et al.</i> 2002
	Lignina		10.6	Salloum <i>et al.</i> 2002
	Fibra de fusta	12-14.4	3.9-4.7	Huang <i>et al.</i> 2006
	Fulles de te		3.3-3.4	Lin <i>et al.</i> 2007
	Fusta de bambú		2.9	Xi i Chen <i>et al.</i> 2014
	Fusta de pi		6.7	
	Fulla de pi		6.4	
Biosorbents modificats	Escorça de pi hidrolitzada	90.1	16.9	Li <i>et al.</i> 2010
	Fibres de fusta hidrolitzades a baixa temperatura	25.4 - 31.1	10.8-14	Huang <i>et al.</i> 2006
	Fibres de fusta hidrolitzades a alta temperatura	17-214	42.6-57.5	
Sorbents sintètics	Organobentonites		11.5-43.4	Chen i Zhu, 2001
	Carbó natural		49.4-1995.2	James <i>et al.</i> 2005
	Carbó actiu		501.2-794.3	

Tenint en compte el que s'ha comentat prèviament, podem observar que en el cas del PIR, el K_d del suro ($24.2 L g^{-1}$) obtingut és lleugerament superior al de l'escorça de pi ($21.2 L g^{-1}$) i la fibra de fusta ($12-14.4 L g^{-1}$), i superior al d'altres biosorbents com la cel·lulosa ($0.24 L g^{-1}$), la closca de coco verd ($0.03 L g^{-1}$), el bagàs de canya de sucre, la quitina ($0.02 L g^{-1}$) i el quitosan ($0.01 L g^{-1}$). Els K_d del PIR dels biosorbents modificats (de 17 a 214 $L g^{-1}$) són superiors als obtinguts en el cas del suro.

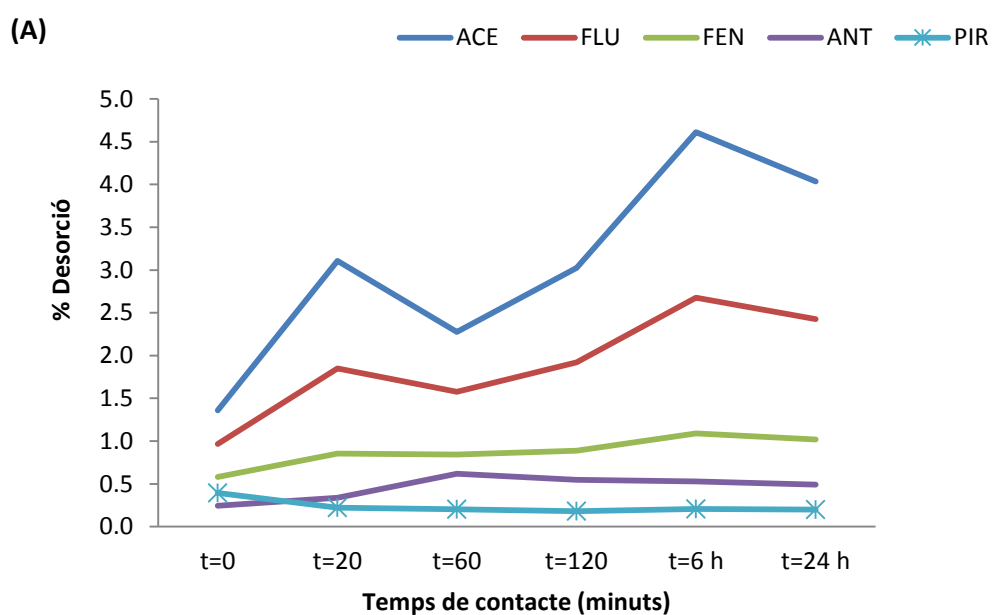
En el cas del FEN, el K_d del suro ($12.6 L g^{-1}$) obtingut s'assembla als descrits en algunes algues ($13.6 L g^{-1}$) i la lignina ($10.6 L g^{-1}$), i és superior al descrit en altres biosorbents com la fusta ($2.9-6.7 L g^{-1}$) i les fulles ($3.3-6.4 L g^{-1}$). Els K_d del FEN dels

biosorbents modificats (de 10.8 a 57.5 L g⁻¹) i adsorbents sintètics (de 11.5 a 1995.2 L g⁻¹) són superiors als obtinguts en el cas del suro.

En estudis recents, evidencien que el suro també és un bon biosorbent de pesticides de caràcter hidrofòbic com el clorpirifos (logKow > 4) i, en canvi, no és adequat per retenir pesticides de caràcter hidròfil com el metoxil i oxamil (logKow < 2) (Olivella *et al.* 2015).

Temps d'equilibri de desorció

Els percentatges de desorció, o percentatges d'HAPs que es desorbeixen en relació amb la quantitat de cadascun d'ells adsorbida prèviament per a cada temps de contacte establert, es presenta a la figura 4.16.



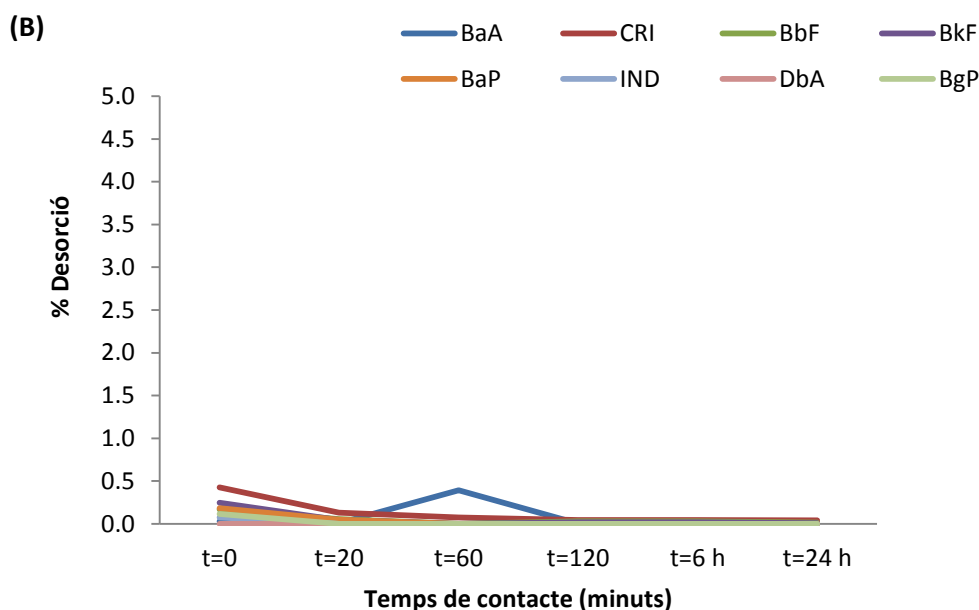


Figura 4.16 Efecte del temps de contacte en la desorció d'HAPs de baix pes molecular (A) i d'alt pes molecular (B).

Els resultats obtinguts mostren percentatges de desorció inferiors al 4.6%. Els percentatges de desorció més elevats s'han donat en els HAPs de baix pes molecular (de 0.2 a 4.6%) respecte als d'alt pes molecular (de 0.0 a 0.4%) (figura 4.16). A les 6 hores, s'han assolit els percentatges de desorció més elevats, pel que s'ha pres com a temps d'equilibri de desorció.

Isotermes de desorció i modelització

Les isotermes de desorció representen la quantitat de contaminant que es manté adsorbit en el suro en funció de la concentració de contaminant que hi ha en la solució un cop assolit l'equilibri de desorció. El coeficient d'histèresi (H) proporciona informació sobre la irreversibilitat de l'adsorció. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 4.23.

Taula 4.23 Paràmetres de sorció de Freundlich, coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms de desorció experimentals i coeficient d'histèresi (n=3).

	HAPs	$K_{FD} \pm \text{desv. est}$ $([(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n})$	$n_D \pm \text{desv. est}$	r^2	H
Baix pes molecular	ACE	10±5	0.90±0.31	1.0	1.2
	FLU	33±20	0.96±0.23	1.0	1.2
	FEN	54±5	0.96±0.02	1.0	1.3
	ANT	101±18	0.88±0.07	1.0	1.5
	PIR	255±12	0.95±0.02	1.0	1.3
Alt pes molecular	BaA	137±21	1.00±0.04	0.7	1.4
	CRI	150±43	0.84±0.09	1.0	1.6
	BbF	375±32	0.83±0.01	1.0	1.9
	BkF	232±23	0.88±0.01	1.0	1.7
	BaP	378±27	0.87±0.00	1.0	1.7
	IND	352±20	1.2±0.12	1.0	1.3
	DbA	395±30	1.2±0.12	1.0	1.3
	BgP	177±8	1.3±0.02	1.0	1.1

D'acord amb els valors de r^2 obtinguts, el model de Freundlich reproduïx molt bé els resultats experimentals. El coeficient de desorció de Freundlich (K_{FD}) representa la quantitat d'HAPs adsorbits inicialment, que no s'han desorbit després del temps d'equilibri de desorció, de manera que com a major és el valor de K_{FD} menor desorció dels HAPs. Els valors de K_{FD} són més elevats en els HAPs d'alt pes molecular (de 137 a 395 $[(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n}$) respecte als de baix pes molecular (de 10 a 255 $[(\mu\text{g g}^{-1})/(\mu\text{g L}^{-1})]^{1/n}$), possiblement degut al seu caràcter hidrofòbic.

Els coeficients d'histèresi han presentat uns valors de 1.1 a 1.9 indicant que la desorció dels HAPs de la matriu del suro és difícil, pel que la sorció és irreversible i per tant, les interaccions químiques juguen un paper important. Tanmateix, no s'ha d'ignorar la importància de les interaccions físiques. El suro té una mitjana de diàmetre de porus de 2.68 μm (Fiol, 2005): els macroporus (diàmetre de porus > 50 nm) cobreixen una superfície de 26.16 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ i els microporus (diàmetre de porus < 2 nm) i mesoporus (diàmetre de porus entre 2 i 50 nm) cobreixen una superfície de 25.97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Olivella *et al.* 2013). No obstant, segons Rosa i Pereira (1994), els porus són inaccessibles a les molècules presents a les solucions.

Els valors d'histèresi obtinguts són lleugerament superiors als descrits en l'estudi del suro com a biosorbent del pesticida bifentrina quan el diàmetre de partícula és de 3 a 4

mm (0.89) i inferiors quan el diàmetre de partícula és de 1 a 2 mm (3.59) (Domingues *et al.* 2005).

4.2.3 COMPARACIÓ DE L'AFINITAT PER LA SORCIÓ D'HAPs DE *QUERCUS SUBER* I *QUERCUS CERRIS*

En aquest apartat, s'ha avaluat la capacitat de sorció d'HAPs de *Q. cerris* i s'ha comparat amb els resultats obtinguts en el cas de *Q. suber*. Per a dur a terme aquest objectiu, s'ha realitzat l'anàlisi elemental, la determinació dels grups àcids superficials i els assaigs en discontinu. Igualment, s'ha avaluat la toxicitat d'una solució en contacte amb mostres de *Q. suber* i *Q. cerris*, mitjançant la realització d'un bioassaig de toxicitat (Microtox®). L'objectiu d'aquesta última tasca ha estat avaluar si aquests materials generen compostos tòxics quan estan en contacte amb l'aigua.

4.2.3.1 Anàlisi elemental i grups àcids superficials

L'anàlisi elemental i el contingut de grups àcids superficials de les mostres de *Q. cerris*, s'ha determinat a partir dels mateixos mètodes descrits per les mostres de *Q. suber*. En el cas de l'anàlisi elemental, també s'han obtingut els radis atòmics H/C i O/C per tal de mesurar l'aromaticitat i polaritat de les mostres, respectivament (taula 4.24).

Els resultats obtinguts per les dos espècies es presenten a les taules 4.24 i 4.25. En el cas de *Q. suber*, corresponen als resultats presentats anteriorment.

Taula 4.24 Anàlisi elemental de les mostres de *Q. suber* (presentats anteriorment) i *Q. cerris*. Mitjana de les dos rèpliques.

	<i>Quercus suber</i>	<i>Quercus cerris</i>
C (%)	61.0	50.7
H (%)	8.7	7.3
N (%)	< LD ¹	< LD ¹
S (%)	< LD ¹	< LD ¹
O/C	0.37	0.62
H/C	1.70	1.73

¹ El límit de detecció de l'equip pel carboni, hidrogen, nitrogen i sofre és de 0.72%, 0.20%, 1.20% i 0.44%, respectivament.

El contingut de carboni és superior en les mostres de *Q. suber* (61.0%) respecte les mostres de *Q. cerris* (50.7%). El contingut d'hidrogen és lleugerament superior en la mostra de *Q. suber* (8.7%) respecte *Q. cerris* (7.3%). El contingut de nitrogen i sofre és inferior al límit de detecció (1.20% i 0.44%, respectivament) en les dos mostres. Els

diferents valors obtinguts en l'anàlisi elemental estan relacionats amb la composició química de les mostres.

Pel que fa als radis atòmics, la relació O/C, o polaritat, és superior en la mostra de *Q. cerris* (0.62) respecte la mostra de *Q. suber* (0.37).

La proporció H/C és un indicatiu de la aromaticitat, o caràcter alifàtic d'un material: com major és la proporció H/C menor aromaticitat. Aquest paràmetre s'ha de tenir en compte perquè la capacitat de sorció dels biosorbents per contaminants hidrofòbics està regulada principalment per la fracció aromàtica i alifàtica (Lin *et al.* 2007). Els valors H/C obtinguts en les dos mostres són semblants (1.70 per *Q. suber* i 1.73 per *Q. cerris*) i inferiors als descrits per a la lignina comercial (0.8) pel que, les dos mostres es presenten com un material amb una fracció alifàtica majoritària, possiblement deguda a la presència de suberina (component de caràcter alifàtic).

Taula 4.25 Grups àcids superficials (mmol g⁻¹) de les mostres de *Q. suber* (presentats anteriorment) i *Q. cerris*. Mitjana de les dos rèpliques.

	<i>Quercus suber</i>	<i>Quercus cerris</i>
Tots els grups	1.88	1.55
Carboxílics forts	0.73	0.85
Carboxílics febles	0.23	0.68
Grups fenòlics	0.91	0.019

D'acord amb els resultats obtinguts, la mostra de suro (*Q. suber*) és la que ha presentat un major contingut de grups àcids superficials (1.88 mmol g⁻¹) respecte la mostra *Q. cerris* (1.55 mmol g⁻¹).

Els resultats indiquen que els grups dominants en el cas de *Q. suber* són els fenòlics (0.91 mmol g⁻¹) mentre que, en el cas de *Q. cerris*, són els carboxílics forts (0.85 mmol g⁻¹) sent els fenòlics els minoritaris (0.019 mmol g⁻¹). La presència d'un elevat contingut de grups carboxílics forts està relacionat amb l'elevat contingut d'holocel·lulosa present en *Q. cerris* (16.5%) (Şen *et al.* 2010) respecte *Q. suber* (5.0). La presència de grups àcids fenòlics pot ser deguda al contingut de lignina i extractius.

El contingut de grups àcids superficials obtingut en les mostres de *Q. cerris* (1.55 mmol g⁻¹) és semblant al descrit per altres materials d'origen vegetal com la pell de mango (1.38 mmol g⁻¹) (Elizalde-González i Hernández-Montoya, 2007), rapa de raïm (1.2 - 1.73 mmol g⁻¹), marro de cafè (1.69 mmol g⁻¹) (Pujol *et al.* 2013a) i, inferiors als descrits en les llavors de mango (3.15 mmol g⁻¹) (Elizalde-González i Hernández-Montoya, 2007).

4.2.3.2 Assaigs en discontinu: Isotermes d'adsorció i desorció dels HAPs per *Q. cerris*

Isotermes d'adsorció i modelització

Tal i com s'ha comentat anteriorment, les isotermes d'adsorció són gràfics on es representa la quantitat de contaminant adsorbit per unitat de massa d'adsorbent (q_e o capacitat d'adsorció) en funció de la concentració de contaminant que hi ha en la solució en l'equilibri (C_{eq}). La metodologia aplicada és la mateixa que en el cas de les mostres de suro (*Q. suber*).

Les isotermes d'adsorció per a *Q. cerris* obtingudes per a cada HAPs es presenten a la figura 4.17.

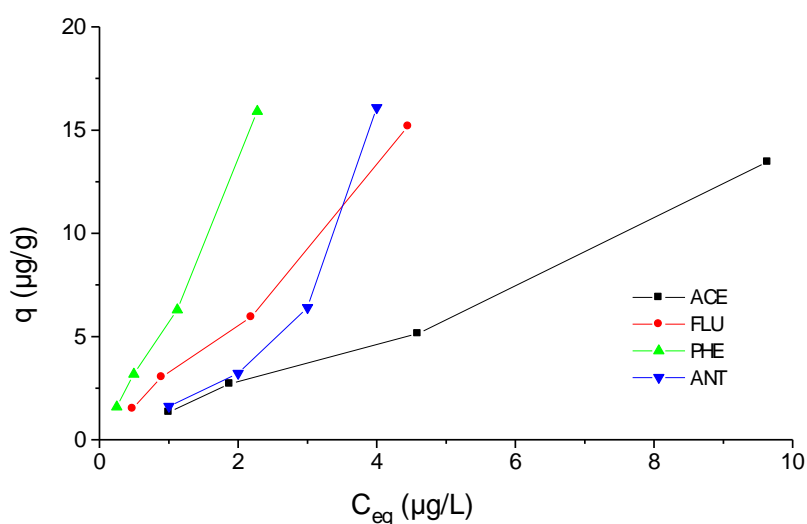


Figura 4.17 Isotermes de sorció dels HAPs de baix pes molecular en el cas de *Q. cerris*.

Les isotermes d'adsorció proporcionen informació sobre el procés de biosorció en funció de la forma que presenten. D'acord amb la classificació de Giles (Giles *et al.* 1960), les isotermes obtingudes pels HAPs de baix pes molecular corresponen a les de tipus C o de partició constant que indiquen que l'adsorbat presenta molta afinitat per l'adsorbent, més que pel solvent. Les isotermes de tipus C s'han descrit en l'adsorció de pesticides (Iglesias-Jiménez *et al.* 1997, Rodríguez-Cruz *et al.* 2007), fenols (Ahmazuzzaman i Sharma, 2005) i clorofenols (Severtson i Banerjee, 1996) per altres biosorbents com la fusta.

Els valors obtinguts pel que fa als paràmetres d'adsorció i els obtinguts a partir del model de Freundlich es presenten a la taula 4.26.

Taula 4.26 Paràmetres de sorció de Freundlich i coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms d'adsorció experimentals (n=3).

	HAPs	K_d (L g ⁻¹)	%Eliminació	$K_F \pm \text{desv. est}$ ((($\mu\text{g g}^{-1}$)/($\mu\text{g L}^{-1}$) ^{1/n})	$n \pm \text{desv. est}$	r^2
Baix pes molecular	ACE	1.3	80	1.3±0.1	1.03±0.02	0.98
	FLU	3.1	90	3.3±0.2	1.01±0.02	0.99
	FEN	6.3	95	6.8±0.6	0.98±0.03	0.99
	ANT	9.1	96	8.9±0.9	1.02±0.02	0.99

D'acord amb els valors de r^2 obtinguts, el model de Freundlich reproduïx molt bé els resultats experimentals. El coeficient d'adsorció de Freundlich (K_F) és més elevat en l'ANT (8.9 (($\mu\text{g g}^{-1}$)/($\mu\text{g L}^{-1}$))^{1/n}) respecte el FEN, FLU i ACE (6.8, 3.3 i 1.3 (($\mu\text{g g}^{-1}$)/($\mu\text{g L}^{-1}$))^{1/n}), respectivament. En el cas del suro, els coeficients d'adsorció de Freundlich pels HAPs de baix pes molecular són generalment superiors (de 4 a 13 (($\mu\text{g g}^{-1}$)/($\mu\text{g L}^{-1}$))^{1/n}) respecte les mostres de *Q. cerris*, pel que presenten major capacitat d'adsorció per aquest tipus de contaminants.

Els valors de n obtinguts van de 0.98 a 1.03 pel que el procés de biosorció és favorable. En el cas de $1/n$ presenta valors de 0.97 a 1.0 indicant que les dades d'adsorció són més o menys lineals (Pignatello *et al.* 2006), a diferència de les obtingudes per *Q. suber*. En el cas de *Q. cerris* doncs, el coeficient d'adsorció de Freundlich (K_F) és més o menys igual al coeficient d'adsorció (K_d). A més a més, valors de $1/n$ elevats es relacionen amb capacitats d'adsorció altes a concentracions d'equilibri altes, donat que si els valors de $1/n$ haguessin sigut inferiors a 0.5, indicaria que la concentració d'adsorbat en l'equilibri gairebé no afecta la capacitat d'adsorció.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, el coeficient de distribució (K_d) és un paràmetre que estima la distribució de l'adsorbat entre el biosorbent i la fase líquida (Chen *et al.* 2011) i és un bon indicador de la capacitat de biosorció. Els valors de K_d més elevats es donen en l'ANT (9.1 (L g⁻¹)) i el FEN (6.3 (L g⁻¹)) i incrementa a mesura que incrementa el coeficient d'adsorció de Freundlich, igual que en el cas de *Q. suber*.

En el cas del FEN, el coeficient de distribució obtingut per *Q. cerris* (6.3 L g⁻¹) s'assembla als descrits en el cas de la fusta i la fulla de pi (6.7 i 6.4 L g⁻¹, respectivament), és superior al descrit per a la cel·lulosa (0.17-0.95 L g⁻¹), fusta de bambú (2.9 L g⁻¹), fulla de té (3.3-3.4 L g⁻¹) i fibra de fusta (3.9-4.7 L g⁻¹) i és inferior al descrit pel suro (*Q. suber*) (12.6 L g⁻¹) o la lignina (10.6 L g⁻¹). Els coeficients de distribució del FEN dels sorbents modificats (de 10.8 a 57.5 L g⁻¹) i els sintètics (de 11.5 a 1995.2 L g⁻¹) són superiors als obtinguts en el cas de *Q. cerris*.

Els paràmetres obtinguts de les isoterms de Freundlich proporcionen informació sobre la idoneïtat de l'adsorbent per a la descontaminació d'aigües. A partir de les equacions d'aquests models, es possible calcular la quantitat d'adsorbent necessària per a reduir la concentració inicial d'HAPs fins a una concentració final determinada. En aquest cas, s'ha calculat la quantitat de *Q. cerris* necessària per reduir 50 µg L⁻¹ d'HAPs d'un litre d'aigua a 0.1 µg L⁻¹ (taula 4.27).

Taula 4.27 Quantitat de *Q. cerris* (g L⁻¹) estimada per a la disminució de la concentració d'HAPs en un litre d'aigua (de 50 a 0.1 µg L⁻¹) i comparació amb altres adsorbents (g L⁻¹).

HAPs	<i>Quercus cerris</i>	<i>Quercus suber</i>	Fibra de fusta (Huang <i>et al.</i> 2006)	Leonardita (Zeledón <i>et al.</i> 2007)
ACE	334	80		
FLU	153	39		218
FEN	82	22	166	
ANT	54	20		

La quantitat de *Q. cerris* necessària per a reduir una concentració d'HAPs de baix pes molecular de 50 a 0.1 µg L⁻¹ va de 54 a 334 g L⁻¹.

Tenint en compte que és difícil la comparació dels valors obtinguts en aquest estudi amb els descrits per altres, degut a les diferències en les condicions experimentals, podem dir que la quantitat de *Q. cerris* necessària és 1.4 vegades inferior a la quantitat de leonardites (Zeledón-Toruño *et al.* 2007), 2 vegades inferior a la quantitat de fibres de fusta (Huang *et al.* 2006) i entre 3 i 4 vegades superior a la quantitat de *Q. suber*.

D'acord amb els resultats obtinguts, l'escorça de *Q. cerris* és un potencial biosorbent per a l'eliminació d'HAPs presents en l'aigua, tot i que *Q. suber* presenta una capacitat d'eliminació superior.

Isoterms de desorció i modelització

Les isoterms de desorció s'han obtingut per tal d'avaluar el grau de reversibilitat del procés de sorció. La metodologia aplicada és la mateixa que en el cas de les mostres de suro (*Q. suber*).

Els valors obtinguts pels paràmetres de desorció i els obtinguts a partir del model de Freundlich es presenten a la taula 4.28.

Taula 4.28 Paràmetres de sorció de Freundlich i coeficients de correlació pels HAPs avaluats, determinats a partir de les isoterms de desorció experimentals (n=3).

	HAPs	$K_{FD} \pm \text{desv. est}$ ((($\mu\text{g g}^{-1}$)/($\mu\text{g L}^{-1}$)) ^{1/n})	$n_D \pm \text{desv. est}$	r^2	% Eliminació
Baix pes molecular	ACE	33±4	1.02±0.01	0.98	0.99
	FLU	23±1	0.96±0.02	1.00	1.53
	FEN	77±4	1.02±0.05	1.00	0.41
	ANT	97±5	1.08±0.05	1.00	0.27

D'acord amb els valors de r^2 obtinguts, el model de Freundlich reproduïx molt bé els resultats experimentals. El coeficient de desorció de Freundlich (K_{FD}) és més elevat en l'ANT i FEN (97 i 77 (($\mu\text{g g}^{-1}$)/($\mu\text{g L}^{-1}$))^{1/n}, respectivament) respecte el FLU i ACE (23 i 33 (($\mu\text{g g}^{-1}$)/($\mu\text{g L}^{-1}$))^{1/n}, respectivament). Igual que en el cas de *Q. suber*, el K_{FD} són més elevats a mesura que incrementa el pes molecular de l'HAP, possiblement degut al seu caràcter hidrofòbic. Després de 6 hores, s'han obtingut percentatges de desorció inferiors al 2%.

En el cas del suro (*Q. suber*), els coeficients de desorció de Freundlich pels HAPs de baix pes molecular són generalment superiors (de 4 a 13 (($\mu\text{g g}^{-1}$)/($\mu\text{g L}^{-1}$))^{1/n}) respecte les mostres de *Q. cerris*, pel que en el cas del suro, el procés de sorció d'HAPs és més irreversible.

L'estudi de la capacitat de sorció d'HAPs presents en l'aigua de *Q. cerris* comparat amb les mostres de suro (*Q. suber*) ha evidenciat que *Q. cerris* presenta uns elevats percentatges d'eliminació (80-96%) i que la quantitat de *Q. cerris* necessària per a la seva aplicació en un procés de descontaminació és de 3 a 4 vegades superior a la quantitat de *Q. suber*.

4.2.3.3 Bioassaig de toxicitat

L'assaig Microtox® es basa en motoritzar canvis en les emissions de llum natural del bacteri luminescent *Vibrio fischeri*. Tot i que aquest assaig no és usual alhora d'avaluar la capacitat de sorció d'un biosorbent, en el cas del suro, és important perquè al posar en contacte aquest material amb una solució aquosa es dona un procés d'extracció on s'alliberen alguns compostos.

La reacció de bioluminescència bacteriana està relacionada amb el sistema de transport d'electrons que es dona durant la respiració cel·lular i, que és indicatiu de l'estat metabòlic de la cèl·lula: una disminució de la bioluminescència indica una disminució de la respiració cel·lular. La presència de contaminants en el medi afecta la respiració cel·lular alterant la síntesis de proteïnes i lípids i modificant doncs, el nivell d'emissió de luminescència (García, 2004). En presència de contaminants, la

bioluminescència natural de *Vibrio fischeri* disminueix i la toxicitat d'expressa com a concentració efectiva al 50 (CE₅₀) o concentració d'agent contaminant que produeix una reducció del 50% de l'emissió de llum inicial.

L'emissió de llum per *Vibrio fischeri* després de 5 i 15 minuts de contacte amb la mostra més concentrada, tant per *Q. cerris* com *Q. suber*, ha disminuït un 25%. Aquest valor és el mateix que s'ha observat amb la solució control. Així doncs, tant la mostra de *Q. suber* com la mostra de *Q. cerris* no es consideren tòxiques pel bacteri *Vibrio fischeri* (i no té valor de CE₅₀).

La utilització d'aquests materials com a biosorbents no suposa un toxicitat addicional en el procés de tractament d'aigües que contenen HAPs.

4.2.4 ASSAIGS EN CONTINU

Els assaigs en continu, o proves amb columna a escala laboratori, permeten determinar alguns paràmetres que poden afectar el procés de sorció quan s'aplica a escala industrial.

L'objectiu d'aquests assaigs és l'elaboració d'un model d'utilitat per tal de protegir el fet que el suro és un bon biosorbent d'HAPs presents en l'aigua. Els assaigs en continu han permès obtenir els paràmetres de capacitat d'adsorció d'un filtre de suro contingut en una columna.

En aquest estudi, les columnes s'han emplenat amb suro i s'hi ha fet passar a través d'elles solucions de fenantrè a una concentració determinada. El resultat ha estat l'obtenció de les corbes de trencament: una corba on s'ha arribat a la saturació del material i dos obtingudes fins que el volum de trencament (V_T), o volum que passa per la columna fins que la concentració de l'analit en l'efluent arriba al 5% de la concentració inicial.

La metodologia i els resultats obtinguts en aquest estudi s'han registrat com a model d'utilitat titulat: "Filtro para descontaminación de aguas" (numero de publicació: 1 078 645/ numero de sol·licitud: 201330061) (annex 1). Per contra, a nivell pràctic i alhora de plantejar la utilització del suro com a biosorbent d'aigües d'escorrentia, s'ha optat per a la utilització d'un reactor, ja que és una opció més viable.

Abans de l'obtenció de les corbes de trencament, s'ha analitzat el carboni orgànic total (COT) de l'aigua recollida durant el condicionament de la columna de suro. Basant-nos amb els criteris d'abocament, podem considerar que un valor de COT inferior a 50 mg C L⁻¹ és acceptable. El valor obtingut en aquest estudi és 37.3 mg C L⁻¹ i per tant, inferior al valor acceptable establert.

Obtenció de la corba de trencament

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la corba de trencament representa el comportament de la columna de llit fix des de el punt de vista de la quantitat de contaminant, en aquest cas fenantrè, que es pot retenir, i que s'expressa com el coeficient entre la concentració de fenantrè en la sortida i l'entrada de l'efluent (C/C_0) en funció del volum d'efluent.

Generalment, quan la concentració d'adsorbat en l'efluent supera el límit permès, la columna s'hauria de canviar i/o regenerar. Tot i això, en els assaigs a escala laboratori pot ser interessant saturar completament la columna (mantenir-la en funcionament fins que la concentració d'adsorbat en l'efluent sigui la mateixa que la concentració inicial) per tal de poder obtenir més informació sobre els factors que afecten el rendiment del procés (Aksu, 2005).

La corba de trencament obtinguda fins a la saturació del suro ($C/C_0 = 1$) es presenta a la figura 4.18.

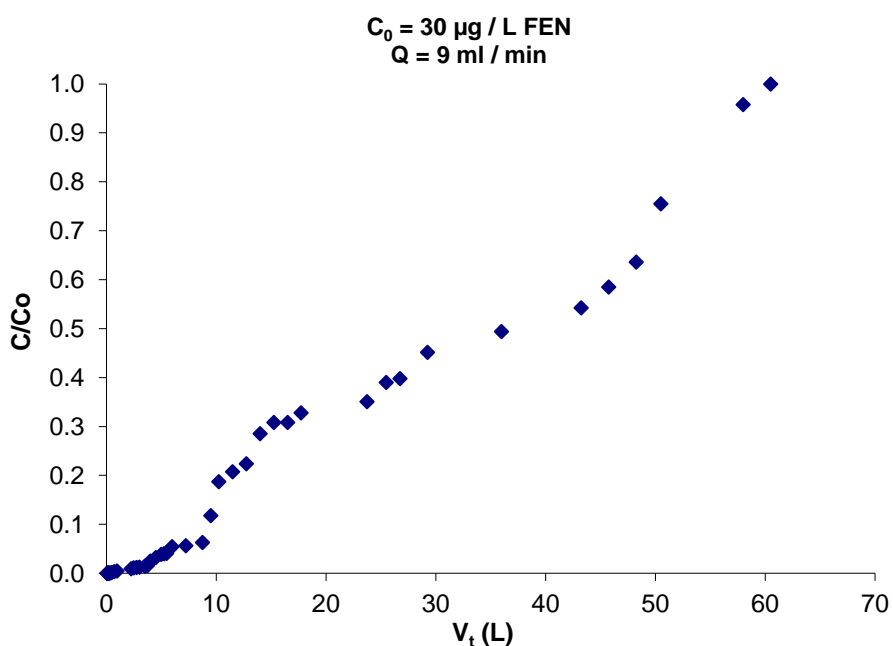


Figura 4.18 Corba de trencament obtinguda a una concentració inicial de FEN de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ i un caudal de 9 mL min^{-1} fins a la saturació del suro.

Els paràmetres obtinguts a partir de la corba de trencament es mostren a la taula 4.29.

Taula 4.29 Paràmetres obtinguts a partir de la corba de trencament ($C_0 = 30 \mu\text{g L}^{-1}$ i $Q = 9 \text{ mL min}^{-1}$).

	V_T (L)	V_e (L)	$q_{\text{màx}}$ (mg)	m_{FEN} (mg)
$C_0 = 30 \mu\text{g L}^{-1}$ $Q = 9 \text{ mL min}^{-1}$	7.03	66.9	0.3	2

V_T : volum de trencament a $C/C_0 = 0.05$; V_e : volum d'efluent; q_{total} : capacitat màxima de la columna; m_{FEN} : quantitat total de FEN.

La posició general de la corba de trencament al llarg de l'eix del volum d'efluent (o del temps), depèn de la capacitat d'adsorció de la columna respecte la quantitat de solut afegit (Chu, 2003). El volum de trencament (V_T) obtingut en el suro (7.03 L) és superior al descrit en el cas de l'ús de fibres de cel·lulosa modificades com a biosorbent en la sorció d'herbicides com el 2-naftol (1.2 L), 1-clorofenol (1.5 L), linuron (0.7 L), atrazina (0.10 L) i metalaxil (0.07L), a unes concentracions inicials de $432 \mu\text{g L}^{-1}$, $146 \mu\text{g L}^{-1}$, $159 \mu\text{g L}^{-1}$, $64 \mu\text{g L}^{-1}$ i $61 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament i un cabal de 10 mL min^{-1} . Cal tenir en compte que, tot i que les concentracions inicials són superiors a les utilitzades en aquest estudi, la quantitat de biosorbent (o fibres de cel·lulosa modificades) és 3 g (Alila i Boufi 2009) mentre que, en el cas del suro, la columna conté 0.55 g. L'acumulació d'adsorbat en la columna depèn majoritàriament de la quantitat de biosorbent que hi ha a l'interior de la columna: com més quantitat, més superfície d'adsorció i per tant, major és el nombre de llocs d'unió entre l'adsorbent i l'adsorbat (Vijayaraghavan *et al.* 2004). La quantitat total de FEN que ha passat per la columna és de 2 mg i la capacitat màxima de la columna ($q_{\text{màx}}$) o quantitat de FEN retingut en la columna és de 0.3 mg.

Pel que fa a la capacitat d'adsorció del suro (o q_e) és $545 \mu\text{g g}^{-1}$ i la concentració de FEN que roman en la solució un cop s'ha assolit l'equilibri, C_e , és $25.41 \mu\text{g L}^{-1}$. Aquesta capacitat d'adsorció del suro és superior a la descrita en el cas de l'ús de fibres de fusta com adsorbent a una concentració inicial de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de PIR ($74 \mu\text{g g}^{-1}$), ANT ($67 \mu\text{g g}^{-1}$) i FLU ($25.5 \mu\text{g g}^{-1}$) (Boving i Zhang, 2004).

Un dels factors que afecta el procés d'adsorció en continu és la concentració inicial d'adsorbat. Les corbes de trencament obtingudes a partir de dos concentracions inicials de FEN (5 i $30 \mu\text{g L}^{-1}$) i mateix cabal (9 mL min^{-1}) fins a un valor de C/C_0 de 0.05, o fins que la concentració d'adsorbent en l'efluent arriba al 5% de la concentració inicial (Aloulou *et al.* 2006), es presenten a la figura 4.19.

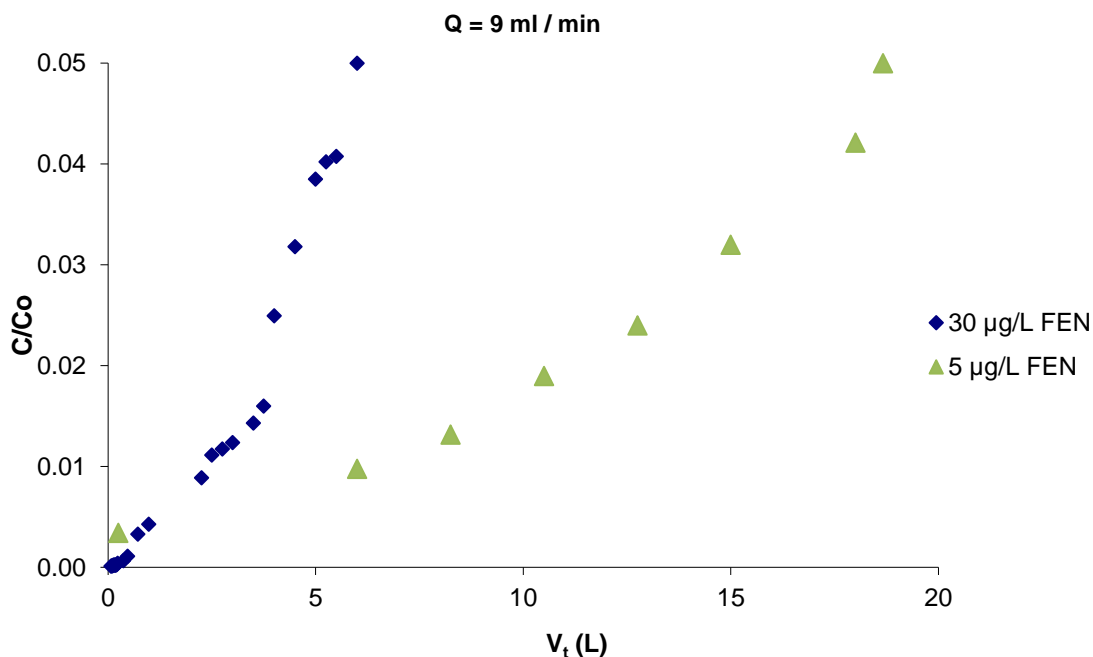


Figura 4.19 Corbes de trencament obtingudes a una concentració inicial de FEN de 5 i 30 µg L⁻¹ i un cabal de 9 mL min⁻¹ fins un valor de C/C_0 de 0.05.

El volum de trencament (V_T) obtingut de la corba a una concentració inicial de FEN superior (30 µg L⁻¹) és 6 L, inferior al obtingut de la corba a una concentració inicial de FEN inferior (5 µg L⁻¹), que és 18.7 L. Tot i això, en el cas d'haver obtingut tots els valors de la corba de trencament a concentració inicial de FEN 5 µg L⁻¹, el més probable és observar una capacitat d'adsorció (q_e) inferior respecte a la obtinguda a 30 µg L⁻¹ de FEN, degut al gradient de concentració que es crea. El gradient de concentració d'adsorbat que hi ha entre el biosorbent i la solució contaminada inicialment és la força impulsora del procés d'adsorció: com més gran és la concentració d'adsorbat inicial més adsorció (Aloulou *et al.* 2006).

Un altre factor que pot afectar el procés d'adsorció en continu és el diàmetre de partícula de l'adsorbent. En aquest cas, s'han obtingut corbes de trencament a partir de dos diàmetres de partícula de suro (0.5 i 2.8-5.6 mm) a la mateixa concentració inicial de FEN (30 µg L⁻¹) i cabal (9 mL min⁻¹) fins a un valor de C/C_0 de 0.05 (Aloulou *et al.* 2006). Les corbes de trencament es presenten a la figura 4.20.

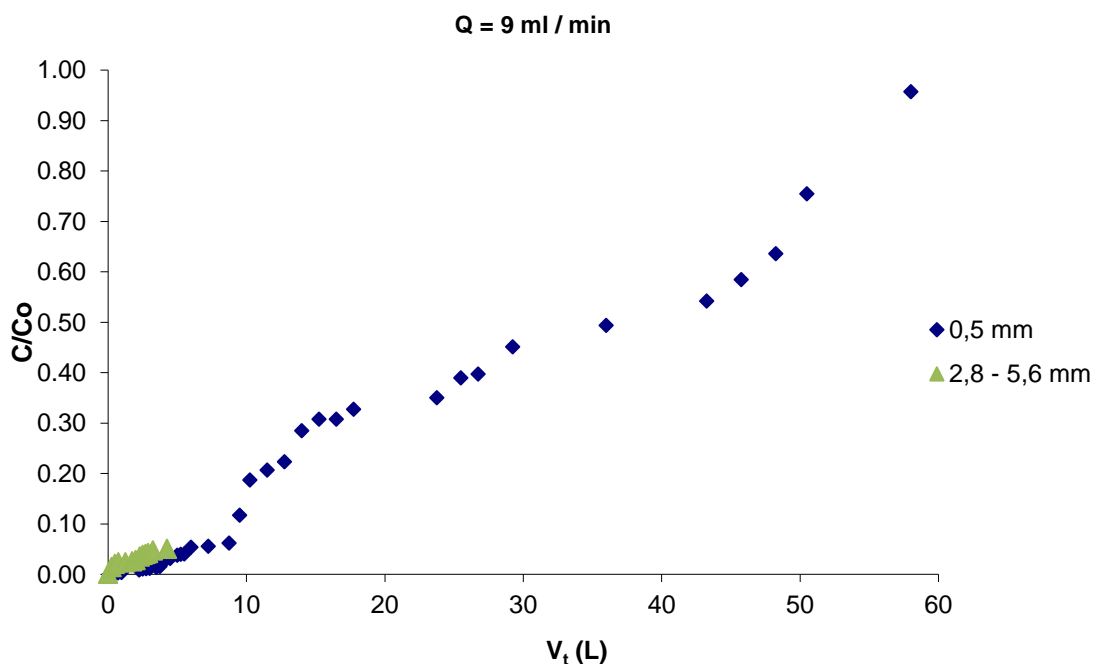


Figura 4.20 Corbes de trencament obtingudes utilitzant suro amb 0.5 mm i 2.8-5.6 mm de diàmetre de partícula, una concentració inicial de FEN de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ i un cabal de 9 mL min^{-1} fins a un valor de C/C_0 de 0.05 en el cas de 2.8-5.6 mm i fins a un valor de 1 en el cas de 0.5 mm.

Tot i que l'inici de les corbes és semblant, en el cas d'haver obtingut tots els valors de la corba de trencament a diàmetre de partícula 2.8-5.6 mm, el més probable seria observar una capacitat d'adsorció (q_e) inferior respecte a la obtinguda a 0.5 mm. El procés de sorció està directament relacionat amb el diàmetre de partícula de l'adsorbat (o suro) donat que és la superfície on es dona el procés. La capacitat de sorció augmenta a mesura que incrementa la superfície de les partícules de adsorbent (Chu i Chen, 2002).

Els assaigs amb columna han servit per obtenir el model d'utilitat, o document per a protegir el fet que el suro és un bon biosorbent d'HAPs, donat que ens proporciona uns paràmetres específics de la columna (alçada, diàmetre i capacitat de sorció) en forma de filtre de sorció. Un cop protegit "el filtre de suro per a la sorció d'HAPs", alhora de plantejar-nos la utilització del suro com a biosorbent d'aigües d'escorrentia, a nivell pràctic, s'ha optat per realitzar les següents proves en un reactor. Cal tenir en compte que el règim de precipitacions és molt variable, i per tant, difícil de dissenyar un estudi de columna pels diferents escenaris de pluja. S'ha considerat doncs, que els assaigs amb el reactor és la forma més eficient i viable de tractar l'aigua d'escorrentia que conté HAPs, amb suro.

4.2.5 PAPER DELS DIFERENTS BIOPOLÍMERS DEL SURO EN LA SORCIÓ DE FENANTRÈ

Hi ha diversos estudis que avaluen i verifiquen la capacitat de sorció d'HAPs d'alguns biosorbents (Boving i Zhang, 2004; Huang *et al.* 2006; Wang *et al.* 2006; Wang i Xing, 2007). En aquests estudis es descriu l'existència d'una correlació positiva entre la sorció de contaminants hidròfobs i el contingut de lignina dels biosorbents. Així doncs, la presència de lignina està relacionada amb capacitats de sorció elevades.

Hi ha menys informació sobre els mecanismes de sorció implicats i les interaccions que es donen. El paper dels diferents biopolímers, les interaccions que s'estableixen durant el procés de sorció i l'avaluació del comportament dels HAPs en l'ambient són paràmetres que s'han de tenir en compte alhora implementar un sistema de descontaminació.

Els resultats obtinguts en els apartats anteriors han evidenciat la bona afinitat del suro per adsorbir HAPs. L'objectiu d'aquest apartat és investigar el mecanisme de sorció d'HAPs en la matriu de suro i concretament, conèixer el paper dels diferents biopolímers com la suberina, lignina i l'holocel·lulosa i els extractius en la sorció dels HAPs. Per a dur a terme aquesta tasca, s'han integrat dues tècniques: l'anàlisi estadístic multivariant o anàlisi multivariant de correspondències múltiples (ACM) i la modelització molecular.

L'ACM ens ha permès obtenir correlacions entre la capacitat de sorció mesurada com a carboni normalitzat (K_{oc}) i algunes de les propietats del suro: polaritat, grups àcids superficials, % d'extractius en diclorometà (o fracció apolar), % d'extractius en etanol i aigua (o fracció polar), % suberina, % lignina i % holocel·lulosa. La modelització molecular ens ha permès elucidar les interaccions que tenen lloc en la sorció fenantrè-suro.

Les dades analitzades per l'ACM es presenten a la taula 4.30.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Taula 4.30 Paràmetres de sorció: coeficients de sorció (K_d i K_{oc}), anàlisi elemental, composició química i grups àcids superficials de les mostres de suro de diferent origen geogràfic i capa vegetal.

	EXT_4 S	EXT_4 E	EXT_6 V	EXT_6 E	CMANCH_1 V	CMANCH_1 E	TOL_1 S	TOL_1 E	POR_1 S	POR_1 E
Sorció										
K_d (L g ⁻¹)	12.3	10.4	21.1	29.4	16.2	26.6	9.8	7.5	12.2	14.2
r^2	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	0.98	0.99	1.00	1.00	1.00
K_{oc} (L g ⁻¹)	19.4	17.8	33.7	49.2	25.9	50.6	17.3	14.5	20.9	27.1
Anàlisi elemental (%)										
C (%)	63.1	58.4	60.2	59.7	62.5	52.6	56.8	51.5	58.5	52.5
H (%)	8.0	7.2	7.5	7.3	9.0	6.6	7.1	6.6	7.4	6.8
N (%)	2.1	1.6	3.1	2.0	nd ¹	1.2	nd ¹	nd ¹	1.3	nd ¹
S (%)	nd ¹	nd ¹	nd ¹	nd ¹	nd ¹	nd	nd ¹	nd ¹	nd ¹	nd ¹
O (%)	26.8	32.8	29.3	31.0	28.4	39.6	36.1	42.0	32.9	40.7
H/C	1.52	1.47	1.49	1.47	1.73	1.51	1.50	1.53	1.51	1.55
IP: (O+N)/C	0.34	0.44	0.34	0.42	0.34	0.59	0.48	0.61	0.44	0.58
Composició química (%)										
Extr. diclormetà										
Extr. Etanol+Aigua	5.2	1.8	2.0	1.1	1.3	1.6	2.7	2.1	2.7	1.6
Suberina	10.1	8.9	10.3	14.4	14.6	11.9	11.5	10.0	15.0	9.6
Lignina	38.2	22.7	33.5	21.1	53.1	33.8	39.1	32.0	41.3	40.7
Holocel·lulosa	13.4	17.4	30.1	25.6	15.4	23.1	21.9	21.0	13.4	23.0
	15.1	33.6	2.3	10.1	6.6	12.6	10.2	15.0	7.4	8.6
Grups àcids superficials (mmol g ⁻¹)										
Tots els grups	1.5	1.4	1.3	1.6	1.11	1.57	1.67	1.80	1.59	1.42
Carboxílics forts	0.3	0.2	0.2	0.2	0.06	0.19	0.34	0.17	0.16	0.20
Carboxílics febles	0.4	0.0	0.4	0.3	0.37	0.79	0.55	0.58	0.44	0.75
Grups fenòlics	1.1	1.4	1.0	1.3	0.75	0.78	1.13	1.21	1.15	0.68

¹nd o inferior al límit de detecció.

S'han realitzat dos ACM, el primer per a determinar la possible relació entre la capacitat d'adsorció del carboni normalitzat (K_{oc}) amb l'índex de polaritat i els grups àcids superficials. El segon, s'ha realitzat per a determinar la possible relació entre la capacitat d'adsorció del carboni normalitzat (K_{oc}) amb els compostos químics del suro. Els resultats obtinguts es mostren a la figura 4.21.

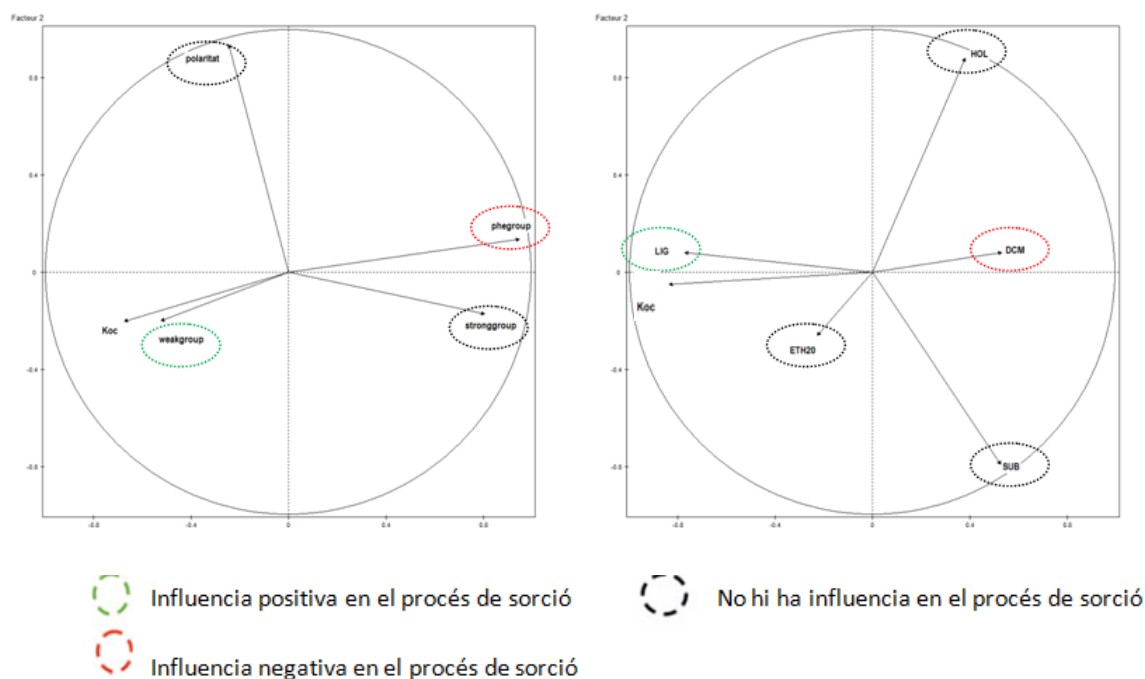


Figura 4.21 Anàlisi multivariant de correspondències múltiples (ACM) per tal de valorar: la relació entre la capacitat d'adsorció del carboni normalitzat (K_{oc}), l'índex de polaritat (polaritat) i els grups àcids superficials (phegroup i strongrup) (A); i la relació entre K_{oc} i els compostos químics del suro com DMC (%extractius en diclorometà), EtOH+H₂O (% extractius en etanol i aigua), SUB (% de suberina), LIG (% de lignina) i HOL (% d'holocel·lulosa) (B).

D'acord amb els resultats obtinguts, hi ha una forta correlació positiva entre K_{oc} i el contingut de lignina i una correlació positiva amb els grups carboxílics febles. Per altra banda, s'observa una correlació negativa entre K_{oc} i els grups fenòlics i el contingut d'extractius extrets amb diclorometà. No s'ha observat cap relació significativa entre K_{oc} i la polaritat, el contingut de suberina, holocel·lulosa, extractius fenòlics (extractius en etanol i aigua) i grups carboxílics forts.

En aquest estudi s'ha evidenciat que la lignina és un dels principals responsables de la sorció del fenantrè. L'afinitat d'aquest biopolímer per a l'adsorció d'HAPs ja s'ha descrit en altres estudis. Villaescusa *et al.* (2011), evidencia que aquest biopolímer també és el responsable de la sorció de paracetamol a partir de mostres de suro. Wang i Xing (2007), observen aquesta capacitat de la lignina a partir d'estudis de sorció que comparen dos biosobents amb diferent contingut de lignina, la quitina i la cel·lulosa.

Tot i que el suro té un elevat contingut de lignina (de 13.4 a 30.1%), hi ha altres espècies vegetals amb un elevat contingut d'aquest biopolímer com *Eucalyptus globulus* (24.7%) (Esteves *et al.* 2008), *Miscanthus x giganteus* (21.7%) (Villaverde *et al.* 2010) o *Betula pendula* (9%) (Pinto *et al.* 2009). El major avantatge de l'ús del suro recau en el fet que es tracta d'un subproducte forestal derivat d'una activitat sostenible. A partir dels resultats obtinguts de l'ACM, s'ha determinat que la suberina o component majoritari del suro, semblaria que no té un paper important en el procés de sorció del fenantrè. Tanmateix, cal tenir en compte que l'ACM obtingut s'ha realitzat sobre un nombre d'individus reduït.

Li i Chen (2009), suggereixen que la suberina present en els teixits d'alguns biosorbents (en les arrels) juguen un paper important en l'adsorció del fenantrè, més que els extractius. Estudis recents mostren que la suberina aïllada de suro, mostra més afinitat per adsorbir pesticides de caràcter aromàtic com el isoproturon a partir d'interaccions de tipus de Van der Waals i ponts d'hidrogen, que pesticides de caràcter alifàtic (Olivella *et al.* 2015).

La capacitat d'adsorció d'un biosorbent també depèn de l'accessibilitat dels biopolímers als adsorbats i de la disposició d'aquests biopolímers en la paret cel·lular del suro. La lignina i els polisacàrids (holocel·lulosa) es troben a la paret cel·lular primària i són més accessibles, mentre que, la suberina i alguns extractius apolars (o extrets amb diclorometà) es troben en la paret secundària (Pereira 1988). Cal tenir en compte també, que a l'interior de les cèl·lules de suro hi ha gas que impedeix l'accés dels adsorbats (Rosa i Pereira, 1994). En el cas dels extractius fenòlics, a diferència de la fusta on la seva localització és coneguda, en el suro està poc estudiada i no està ben definida.

Finalment, podem concloure que la lignina present en la paret cel·lular primària del suro és la principal responsable de l'adsorció del fenantrè, mentre que, la presència d'extractius apolars semblaria dificultar aquest procés. La correlació negativa obtinguda entre els extractius en diclorometà i la K_{oc} podria ser deguda a la presència de grups carboxílics desprotonats que formen clústers amb l'aigua i prevenen l'accés de les molècules als anells aromàtics de la lignina. Tal i com s'ha comentat anteriorment, el pH sobre el que es realitza la sorció està per sobre el punt de càrrega zero del suro, pel que la superfície d'aquest material està carregada negativament sobretot per la desprotonació dels grups carboxílics.

L'absència de correlació entre la capacitat de sorció i els extractius fenòlics (o extrets amb etanol i aigua) i la correlació negativa amb els grups fenòlics, semblaria indicar que la majoria dels grups fenòlics corresponen a restes de lignina, i que els extractius

fenòlics estan a les parets més internes de la paret cel·lular, de manera que resulten inaccessibles pel procés de sorció.

Si es tenen en compte els resultats de desorció obtinguts anteriorment, la irreversibilitat descrita pel procés d'adsorció d'HAPs, suggereix la importància de les interaccions químiques. Tanmateix, el fet que tant el model de Freundlich com el de Langmuir han donat coeficients de correlació elevats indica que no s'han de menysprear les interaccions físiques. Tal i com s'ha comentat anteriorment, el suro és un material format per porus amb una mitjana de diàmetre d'aproximadament 2.68 μm (Fiol, 2005) o macroporus (diàmetre de porus > 50 nm). Al mateix temps, cal considerar que les dimensions calculades pel fenantrè (1.13x0.76x1.14 nm) (Olivella *et al.* 2013) són de l'ordre dels microporus (diàmetre de porus entre 0.7 i 2 nm) i mesoporus (diàmetre de porus entre 2 i 50 nm), manifestant la importància de la presència d'aquests porus per la sorció física del fenantrè. Per contra, també s'ha de considerar que semblaria que aquests porus són inaccessibles als contaminants presents en una solució aquosa (Rosa i Pereira 1994).

Per tal de comprendre millor la interacció entre la lignina i el fenantrè a nivell molecular, Olivella *et al.* (2013) utilitzen un programa de modelització molecular (AMBER3) simulant una contaminació aquosa de fenantrè.

Basant-se amb el model de lignina proposat per Marques (1998), es va seleccionar el sector d'aquest model que presentava les principals connexions i grups funcionals presents en aquesta biomacromolècula (figura 4.22). Malgrat que es podrien haver triat molts altres sectors, es va considerar que aquest era el més representatiu per obtenir informació de les interaccions que es poden generar amb el fenantrè en una solució aquosa polar com l'aigua.

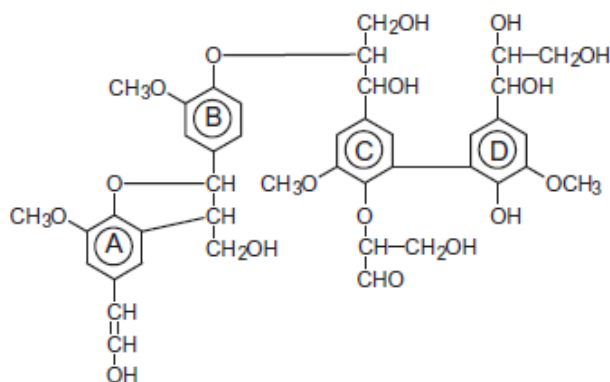


Figura 4.22 Sector de la lignina seleccionat per l'aplicació del programa de modelització molecular (Olivella *et al.* 2013).

A la figura 4.23 es representen les possibles interaccions del fenantrè amb el sector de la lignina esmentada, considerant els càlculs amb el model. Aquest model té en compte la mínima energia de conformació.

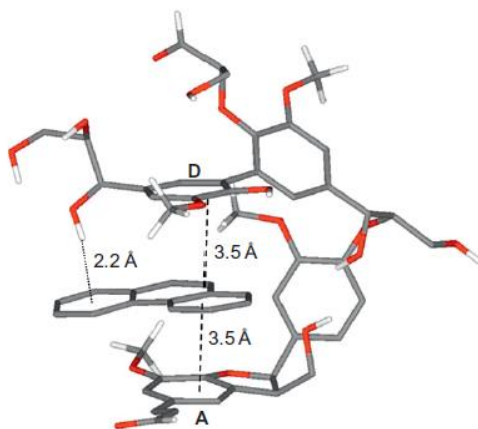


Figura 4.23 Interacció del fenantrè amb una secció de la lignina tenint en compte la mínima energia de conformació (Olivella *et al.* 2013).

Tal i com s'observa en la figura 4.23, les principals interaccions involucrades són de caràcter hidrofòbic, on la molècula de fenantrè es troba allotjada en un sector de la lignina que dona lloc a una posició "cara a cara" entre els grups aromàtics externs de la lignina (A i D) i l'anell aromàtic del fenantrè, via interaccions π - π (distància mitja interplanar 3.5 Å). En canvi les interaccions H (OH lignina)- π (anell aromàtic del fenantrè) (distància mitja interplanar 2.2 Å) són de caràcter hidròfil, ja que el grup OH competeix amb grups alcoholics presents en les molècules d'aigua. Aquestes interaccions es poden veure afectades per la presència de molècules d'aigua al voltant perquè es poden formar clústers d'aigua que inhibirien les interaccions hidrofòbiques. De fet, això està demostrat per la correlació negativa obtinguda entre la K_{oc} i els grups fenòlics.

Per tal d'entendre el mecanisme de sorció que té lloc entre el biosorbent (suro) i el sorbat (fenantrè), cal remarcar que la superfície del suro durant el procés de sorció (que presenta un pH d'aproximadament 6) està carregada negativament, tal i com s'evidencia a partir del punt de càrrega zero del suro (pH_{pzc} de 3.7 a 4.4). Aquesta càrrega negativa es deguda a la presència de grups carboxílics desprotonats (pK_a de 3 a 6) mentre que, els grups fenòlics (pK_a de 9.5 a 10.5) semblaria que no contribueixen.

Així doncs, tenint en compte la càrrega superficial, les interaccions que es proposen en el cas del suro com a biosorbent d'HAPs en l'aigua, per ordre d'importància són:

- Interaccions π - π (3.5 Å), o interacció molecular no covalent entre un compost π donador, com els HAPs, i un compost π acceptor, com l'anell aromàtic de la lignina (Keiluweit i Kleber, 2009). Aquest tipus d'interaccions s'han descrit en altres estudis on es dona un procés de sorció per a l'eliminació de productes farmacèutics utilitzant carbó actiu (Mestre *et al.* 2009) i residus vegetals (Villaescusa *et al.* 2011).
- Interaccions anió- π (2.2 Å), o interacció molecular no covalent entre els grups carboxílics desprotonats (-COO⁻) descrits en la fracció apolar (o extractius en diclorometà), com a donador d'electrons, i els anells aromàtics dels HAPs, com acceptors (Keiluweit i Kleber, 2009).

4.3 ESTUDI DEL SURO COM A BIOSORBENT D'HAPs PRESENTS EN L'AIGUA D'ESCORRENTIA AMB UN REACTOR EN AGITACIÓ CONTINUA

L'objectiu general d'aquest estudi és avaluar la capacitat del suro per eliminar HAPs presents en l'aigua d'escorrentia i valorar la seva possible reutilització en la indústria surera. En aquest cas, s'ha valorat la possibilitat de reutilitzar-la per a la bullida de les planxes de suro.

Per assolir aquest objectiu, s'han dut a terme tres tasques: control de qualitat d'una solució aquosa en contacte amb el suro, estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb una solució aquosa i estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb aigua d'escorrentia fortificada. Els objectius específics de cada tasca i les condicions aplicades (tipus de mostra i concentracions d'HAPs) es mostren a la taula 4.31.

Taula 4.31 Objectius i condicions d'assaig de l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia.

OBJECTIUS		MOSTR A	HAP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
CONTROL DE QUALITAT D'UNA SOLUCIÓ AQUOSA EN CONTACTE AMB EL SURO (AIGUA SENSE HAPs)	Valorar si el suro en contacte amb aigua Milli-Q no altera els paràmetres establerts en la legislació vigent ¹ .	BROK_1 SURO_1 SURO_2 sense rentar i rentades	--
ESTUDI DE LA CAPACITAT DE DESCONTAMINACIÓ DEL SURO EN CONTACTE AMB UNA SOLUCIÓ AQUOSA: AIGUA MILLI-Q FORTIFICADA AMB UNA MESCLA D'HAPs	1. Valorar si la solució fortificada amb HAPs i tractada amb el suro compleix els paràmetres establerts en la legislació vigent ¹ . 2. Determinar la capacitat d'eliminació d'HAPs de les mostres de suro en aigua Milli-Q fortificada. A partir dels resultats obtinguts s'escolliran les millors condicions per a la realització de l'estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb aigua d'escorrentia.	BROK_1 SURO_1 SURO_2 rentades	0.02 2 20
ESTUDI DE LA CAPACITAT DE DESCONTAMINACIÓ DEL SURO EN CONTACTE AMB UNA SOLUCIÓ AQUOSA: AIGUA D'ESCORRENTIA FORTIFICADA AMB UNA MESCLA D'HAPs	1. Comprovar si l'aigua d'escorrentia compleix amb els paràmetres establerts per a la seva utilització com aigua de bullida de les planxes de suro (Systemcode). 2. Valorar si l'aigua d'escorrentia fortificada amb HAPs i tractada amb el suro, compleix els paràmetres establerts en la legislació ¹ . 3. Determinar la capacitat del suro per eliminar HAPs presents en l'aigua d'escorrentia. 4. Avaluar l'efecte de la terbolesa, en la capacitat de descontaminació del suro. 5. Avaluar l'efecte de la concentració d'HAPs present l'aigua d'escorrentia, en la capacitat de descontaminació del suro. Es pretén simular les fluctuacions de les concentracions d'HAPs que es poden donar en l'aigua d'escorrentia degut als diferents episodis de pluja.	BROK_1 rentada	2

¹ En el Real Decret 1620/2007 per a la reutilització d'aigües depurades i en el Real Decret 509/1996 pel tractament d'aigües residuals urbanes.

4.3.1 CONTROL DE QUALITAT D'UNA SOLUCIÓ AQUOSA EN CONTACTE AMB EL SURO (AIGUA SENSE HAPs)

En primer lloc, abans de posar les mostres de suro en contacte amb una solució aquosa fortificada amb HAPs, s'ha controlat la qualitat de l'aigua Milli-Q després de 24 hores en contacte amb les mostres de suro.

Aquest control s'ha dut a terme per tal de valorar la necessitat d'incorporar un procés de rentat de les mostres de suro abans del procés de sorció i per avaluar la qualitat de l'aigua després d'estar en contacte amb el suro.

Els paràmetres analitzats han estat: pH, conductivitat, contingut de polifenols, sòlids en suspensió (SS), terbolesa i demanda química d'oxigen (DQO) de l'aigua Milli-Q en contacte amb les mostres de suro, rentades i sense rentar, a diferents temps d'operació.

pH

El pH de les mostres, rentades i sense rentar, al principi i a les 24 hores de l'assaig, no presenta canvis importants: el pH de les mostres rentades al inici i al final de l'assaig és 8.3 i 7.8 i en les mostres sense rentar és 6.8 a 6.3, respectivament.

Pel que fa al tipus de mostra, els valors de pH de la solució aquosa en contacte amb els tres tipus de mostra, després de 24 hores de contacte, es mostra a la figura 4.24.

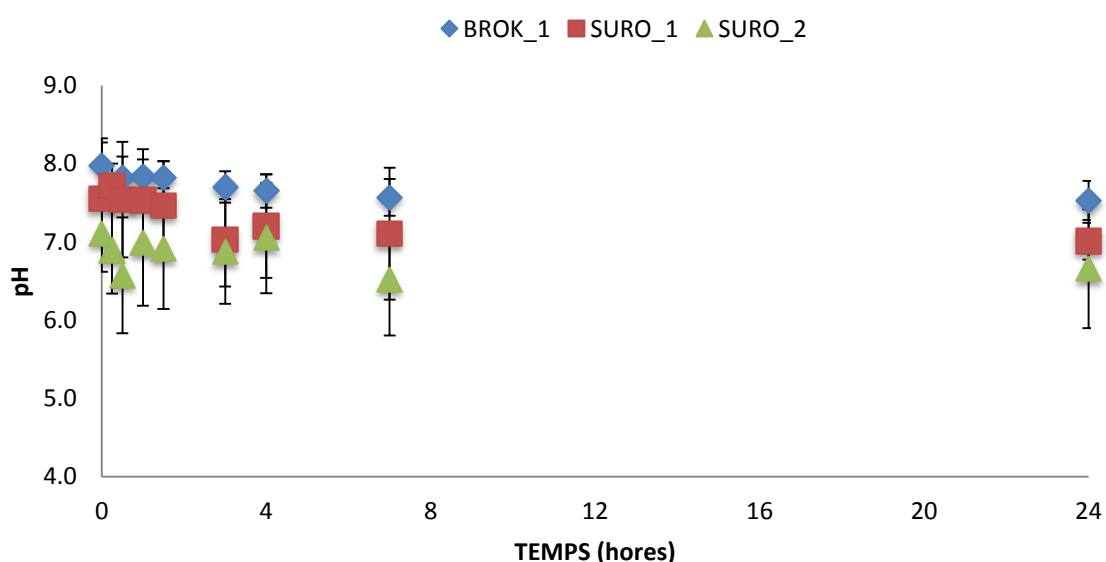


Figura 4.24 Evolució del pH de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per les mostres rentades i sense rentar (n=4).

Les mostres de suro en contacte amb l'aigua Milli-Q en agitació constant no afecten el pH de la solució. El pH inicial i a les 24 hores és 8 i 7.5 per a la mostra BROK_1; 7.6 i 7 per a la mostra SURO_1; i 7.1 i 6.7 per a la mostra SURO_2, respectivament (figura 4.24).

Conductivitat

La conductivitat de les mostres, rentades i sense rentar, al principi i a les 24 hores de l'assaig, no presenta canvis importants: la conductivitat de les mostres rentades al inici i al final de l'assaig és 37 i 89 $\mu\text{S cm}^{-1}$ i en les mostres sense rentar és 10 i 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivament.

Pel que fa al tipus de mostra, la conductivitat de la solució aquosa en contacte amb els tres tipus de mostra, després de 24 hores de contacte, es mostra a la figura 4.25.

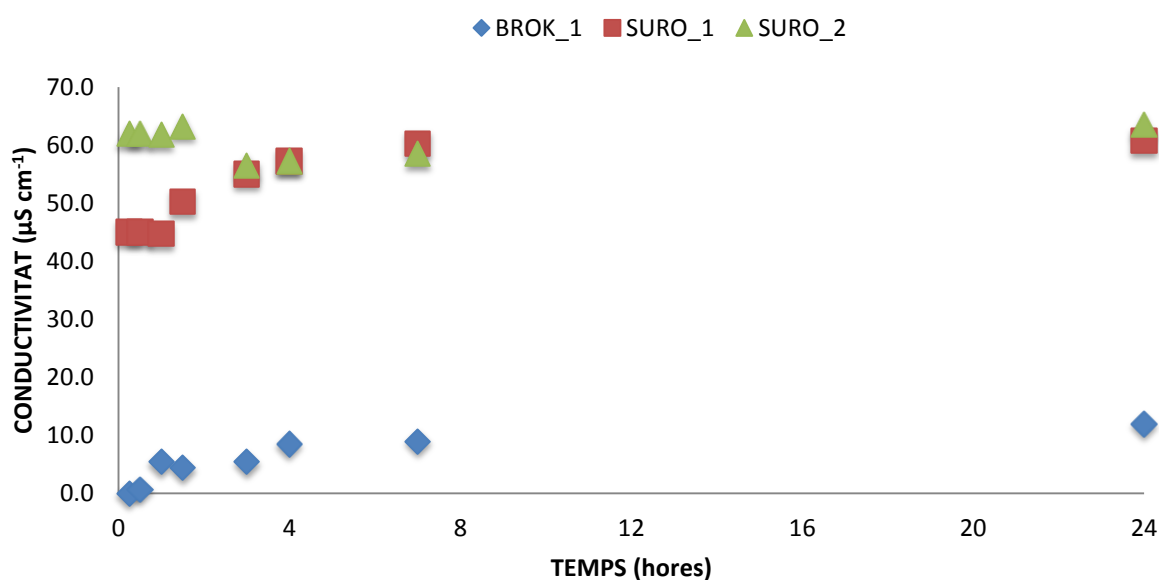


Figura 4.25 Evolució de la conductivitat ($\mu\text{S cm}^{-1}$) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per les mostres rentades i sense rentar ($n=4$).

Les mostres de suro en contacte amb l'aigua Milli-Q en agitació constant no afecten la conductivitat de la solució. La conductivitat inicial i a les 24 hores és de 0.0 i 12.0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ per a la mostra BROK_1; 15.0 i 60.8 $\mu\text{S cm}^{-1}$ per a la mostra SURO_1; i 62.0 i 63.5 $\mu\text{S cm}^{-1}$ per a la mostra SURO_2, respectivament (figura 4.25).

Contingut de polifenols

El contingut de polifenols de la solució aquosa en contacte amb els tres tipus de mostra, després de 1 minut i 24 hores de contacte, es mostra a la taula 4.32.

Taula 4.32 Contingut de polifenols (mg L^{-1}) de la solució aquosa després d'1 minut i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra rentades i sense rentar. Mitjana de les dos rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

	1 min		24 hores	
CONTROL	0.0		0.0	
	SENSE RENTAR		RENTAT	
	1 min	24 hores	1 min	24 hores
BROK_1	2.3 (0.2)	43.5 (8.1)	3.8 (0.0)	8.9 (0.0)
SURO_1	8.0 (8.6)	36.2 (9.8)	4.3 (0.0)	6.3 (0.0)
SURO_2	2.5 (1.7)	12.8 (0.3)	2.3 (0.0)	2.8 (0.0)

Les mostres de suro en contacte amb l'aigua Milli-Q en agitació constant afecten el contingut de polifenols donat que, en el control sense suro, no s'han detectat polifenols (0.0 mg L^{-1}). Aquest paràmetre augmenta amb el temps de contacte.

El contingut de polifenols és superior a les mostres sense rentar (de 12.7 a 43.5 mg L^{-1}) respecte les mostres rentades (de 2.3 a 8.9 mg L^{-1}), a les 24 hores de contacte. Així doncs, el procés previ de rentat de les mostres de suro afavoreix l'extracció dels polifenols o extractius polars del suro.

No obstant, diversos autors constaten que aquests polifenols no tenen un caràcter tòxic, sinó antioxidant (Conde *et al.* 1997, 1998, Santos 2010). Així doncs, la seva presència no afecta la toxicitat de l'aigua tractada. Santos *et al.* (2010), avaluen la capacitat antioxidant de les mostres de suro a partir de l'assaig amb 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) i el càlcul de la quantitat d'extracte de suro necessari per a reduir el 50% de la concentració inicial de DPPH (CI_{50}). En aquest estudi, conclouen que els valor CI_{50} obtinguts pels extractes de suro són semblats als obtinguts per l'àcid ascòrbic i superiors als obtinguts pel 3,5-di-tert-4-butilhidroxitoluè (BHT), dos compostos amb activitat antioxidant contrastada.

Tanmateix Santos *et al.* (2010), obtenen un contingut de polifenols en mostres de suro de 2.4 a $10.6 \text{ g d'equivalents d'àcid gàl·lic kg}^{-1}$ de suro, després de successives extraccions amb solvents tan apolars com polars. En aquest estudi, s'han obtingut de $4.3 \text{ a } 14.5 \pm 12.7 \text{ g d'equivalents d'àcid gàl·lic kg}^{-1}$ de suro, a partir d'una extracció amb aigua Milli-Q. Aquests polifenols corresponen a compostos com: l'àcid el·làgic, àcid gàl·lic i àcid protocatechuic, principalment.

Aquests resultats són semblants als descrits en altres espècies vegetals com l'escorça externa de *Betula pendula* ($2 \pm 0.1 \text{ g d'equivalents d'àcid gàl·lic kg}^{-1}$) o les fulles de *Pinus silvestris* ($17.5 \pm 0.2 \text{ g d'equivalents d'àcid gàl·lic kg}^{-1}$). Igualment són semblants als descrits per algunes plantes medicinals com la flor de camamilla *Matricaria*

chamomilla (9.1 ± 0.8 g d'equivalents d'àcid gàl·lic kg^{-1}) o el timó *Thymus vulgaris* (17.1 g d'equivalents d'àcid gàl·lic kg^{-1}) (Kähkönen *et al.* 1999).

La taula 4.32 també mostra diferències pel que fa al contingut de polifenols en funció del tipus de mostra, tal i com es pot veure a la figura 4.26.

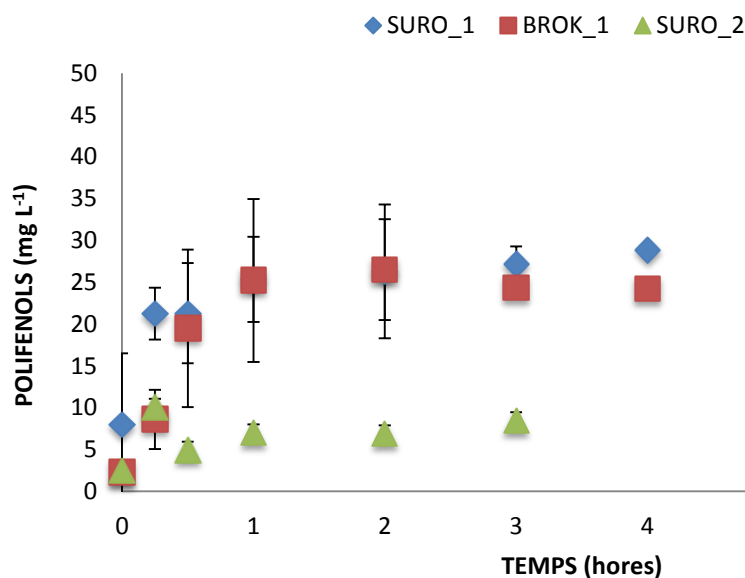


Figura 4.26 Evolució del contingut de polifenols (mg L^{-1}) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro sense rentar durant 7 hores. Mitjana de les dos rèpliques ($n=2$).

L'extracció dels polifenols per l'agitació constant de les mostres de suro en contacte amb la solució aquosa va incrementant al llarg del temps de contacte, fins que s'estabilitza aproximadament a les 7 hores. Pel que fa al contingut de polifenols de les mostres sense rentar, a les 7 hores d'agitació, és superior en la mostra BROK_1 (40.3 mg L^{-1}) respecte la mostra SURO_1 (32.6 mg L^{-1}) i SURO_2 (11.4 mg L^{-1}).

Així doncs, la mostra de suro pelegrí o suro de primera extracció (BROK_1) presenta un contingut de polifenols superior a les mostres que corresponen a suro de reproducció o suro de segona i successives extraccions (SURO_1 i SURO_2). Pel que fa al diàmetre de partícula, la mostra de diàmetre més petit (SURO_1) allibera més polifenols que la mostra de diàmetre més gran (SURO_2) degut a que presenta una àrea superficial més gran.

En aquest cas, l'aplicació o no d'un procés de rentat, el temps de contacte, el tipus de mostra i el seu diàmetre de partícula, són paràmetres que afectem el contingut de polifenols.

Terbolesa

La terbolesa de la solució aquosa, en contacte amb els tres tipus mostra, després de 6 i 24 hores de contacte, es mostren a la taula 4.33.

Taula 4.33 Terbolesa (UNT) de la solució aquosa després de 6 i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra. Mitjana de les dos rèpliques i desviació estàndard entre parèntesis.

	6 hores		24 hores	
CONTROL	0.0		0.0	
	SENSE RENTAR		RENTAT	
	6 hores	24 hores	36 hores	24 hores
BROK_1	4.7 (2.5)	15.1 (12.5)	2.4 (1.3)	10.4 (10.2)
SURO_1	7.8 (0.9)	15.4 (2.2)	1.5 (0.8)	7.1 (1.9)
SURO_2	10.9 (8.5)	20.8 (11.4)	2.9 (7.2)	3.1 (10.2)

Les mostres de suro en contacte amb l'aigua Milli-Q en agitació constant afecten la terbolesa perquè el control sense suro (0.0 UNT) ha presentat una terbolesa inferior a totes les mostres (de 3.1 a 20.8 UNT), després de 24 hores de contacte. Aquest paràmetre augmenta amb el temps de contacte.

La terbolesa és superior a les mostres sense rentar (de 15.1 a 20.8 UNT) respecte les mostres rentades (de 3.1 a 10.4 UNT), a les 24 hores de contacte. Així doncs, el procés de rentat de les mostres de suro disminueix la terbolesa.

Pel que fa al tipus de mostra i en el cas de les mostres rentades, la mostra BROK_1 (10.4 UNT) presenta una terbolesa superior a SURO_1 (7.1 UNT) i SURO_2 (3.1 UNT), respectivament.

La terbolesa és una mesura de l'enterboliment de l'aigua i pot ser causada per la presència de partícules en suspensió. Les mostres de suro contenen partícules de pols que es generen durant el procés de trituració i que no es separen durant el tamisat de les mostres. Aquesta pols es pot alliberar quan el suro es posa en contacte amb una solució aquosa en agitació, per aquest motiu, les mostres rentades presenten valors de terbolesa inferiors.

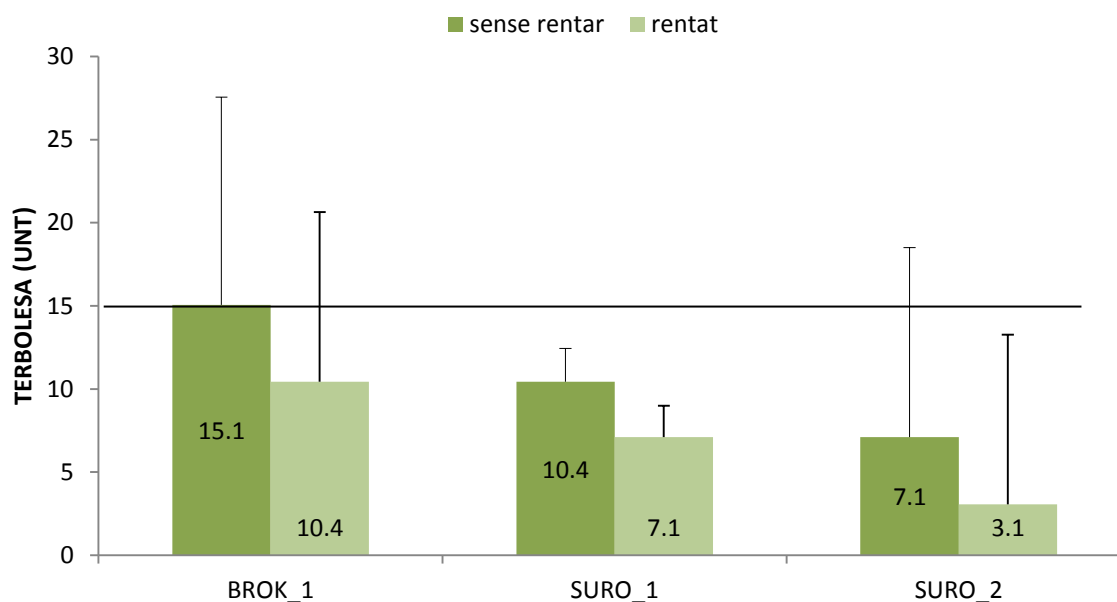
La mostra BROK_1 és la que allibera major contingut de pols donat que presenta uns valors de terbolesa superiors, tan si la mostra està rentada, com si no. Això pot ser degut a la naturalesa de la mostra, perquè es tracta de suro pelegrí, i al diàmetre de partícula (2-3mm). Aquests dos factors podrien estar relacionats amb la presència d'un major nombre de porus respecte les altres dos mostres.

En el cas de la terbolesa, els sòlids en suspensió i la DQO, s'han pres com a valors màxims admissibles (VMAs) els establerts en el Real Decret 1620/2007 per a la reutilització d'aigües depurades i en el Real Decret 509/1996 per al tractament d'aigües residuals urbanes (taula 4.34).

Taula 4.34 Valors màxims admissibles establerts en el Real Decret 1620/2007 i el Real Decret 509/1996.

	TERBOLESA (UNT)	SÒLIDS EN SUSPENSÍO (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹ O ₂)
RD 1620/2007			
ÚS INDUSTRIAL	15	35	-
RD 509/1996			
EN GENERAL	-	35	125

A la figura 4.25 es presenten els resultats de terbolesa dels tres tipus de mostra, sense rentar i rentades, a les 24 hores, i el VMA d'aquest paràmetre d'acord amb el RD 1620/2007 per a la reutilització de l'aigua per a ús industrial.

**Figura 4.27** Terbolesa (UNT) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro, rentades i sense rentar durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques. La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007.

Excepte la mostra BROK_1 sense rentar, a les 24 hores (15.1 UNT) totes les mostres compleixen el VMA establert per el RD 1620/2007 (figura 4.27).

Sòlids en suspensió

Els sòlids en suspensió (SS) de la solució aquosa en contacte amb els tres tipus mostra, després de 24 hores de contacte, es mostren a la figura 4.28.

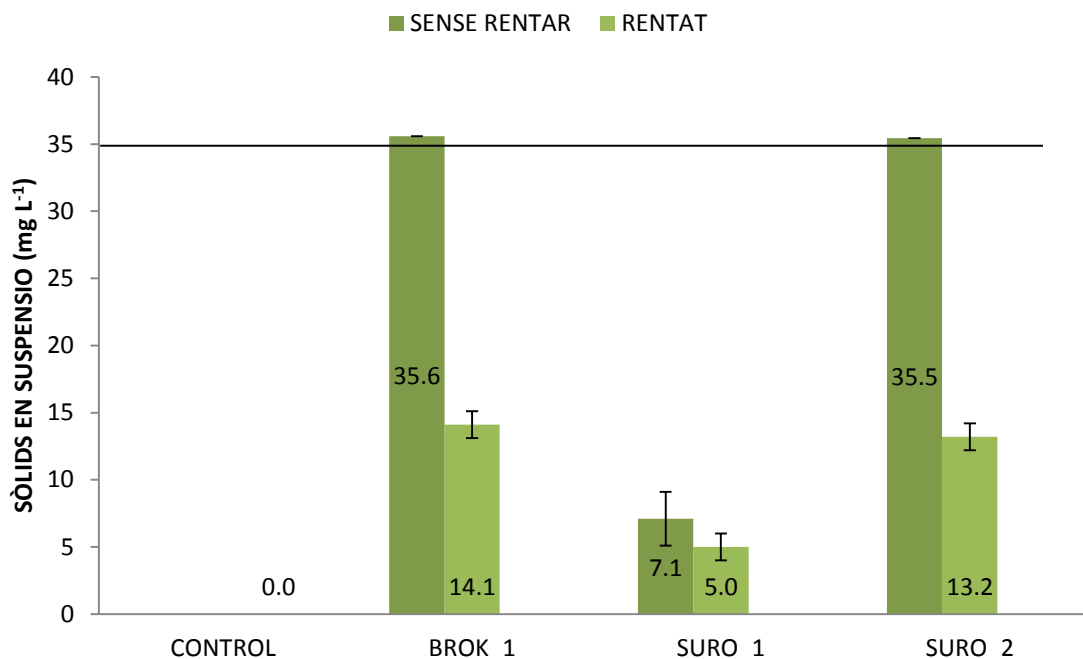


Figura 4.28 Sòlids en suspensió (mg L^{-1}) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques. La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007 i el RD 509/1996.

Les mostres de suro en contacte amb l'aigua Milli-Q en agitació constant afecten els SS donat que el control sense suro (0.0 mg L^{-1}) ha presentat un valor inferior a la resta de mostres (de 5.0 a 35.6 mg L^{-1}), a les 24 hores d'agitació. Hi ha dos mostres que no compleixen la normativa, BROK_1 "sense rentar" (35.6 g L^{-1}) i SURO_2 "sense rentar" (35.5 g L^{-1}).

S'han detectat més SS en les mostres sense rentar (de 7.1 a 35.5 g L^{-1}) respecte les mostres rentades (de 5.0 a 14.1 g L^{-1}), a les 24 hores de contacte. Igual que en el cas de la terbolesa, el procés de rentat de les mostres de suro disminueix els SS de la solució aquosa.

Pel que fa al tipus de mostra i en el cas de les mostres rentades, la mostra BROK_1 (14.1 mg L^{-1}) presenta un contingut de SS superior a SURO_2 (13.2 mg L^{-1}) i SURO_1 (5.0 mg L^{-1}), respectivament. Igual que en el cas de la terbolesa, la mostra BROK_1 és la que allibera major contingut de pols perquè presenta uns valors de terbolesa i SS superiors, tan si la mostra està rentada com si no. Tal i com s'ha comentat anteriorment, això pot ser degut a la naturalesa de la mostra, donat que es tracta de suro pelegrí, i al diàmetre de partícula ($2\text{-}3\text{mm}$).

Demanda química d'oxigen

La demanda química d'oxigen (DQO) de la solució aquosa en contacte amb els tres tipus mostra, després de 24 hores de contacte, es mostra a la figura 4.29.

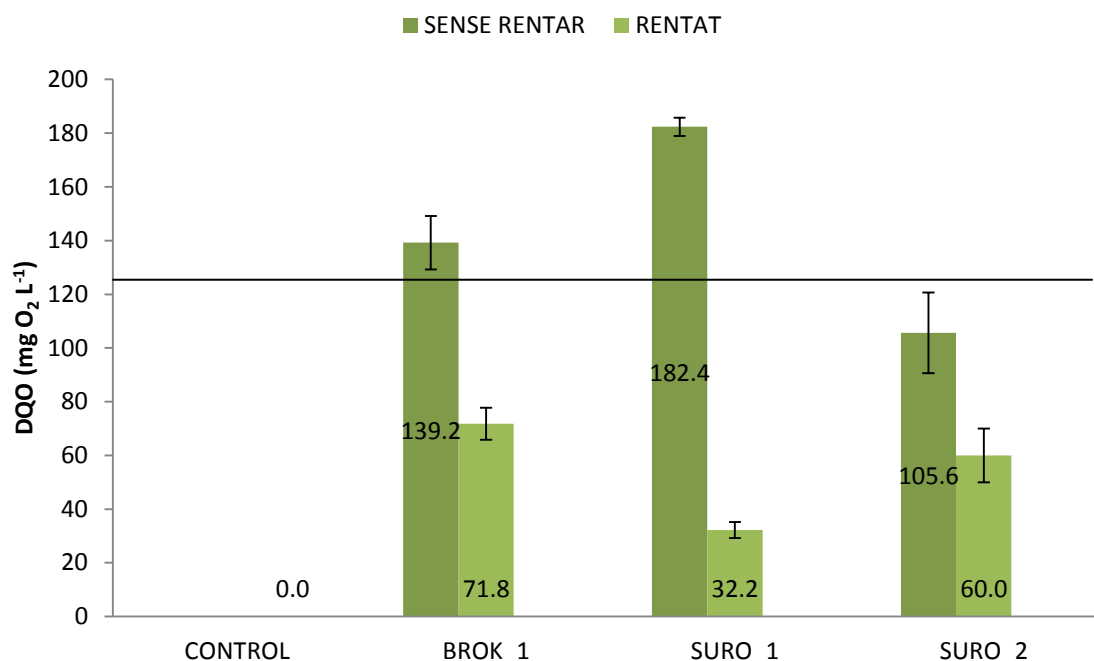


Figura 4.29 DQO (mg O₂ L⁻¹) de la solució aquosa en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques. La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 509/1996.

Les mostres de suro en contacte amb l'aigua Milli-Q en agitació constant afecten la DQO perquè el control o mostra sense suro (0 mg O₂ l⁻¹) ha presentat una DQO inferior a la resta de mostres (de 32.2 a 182.4 mg O₂ l⁻¹), a les 24 hores d'agitació. Hi ha dos mostres que no compleixen la normativa, SURO_1 "sense rentar" (182.4 mg O₂ l⁻¹) i BROK_1 "sense rentar" (139.2 mg O₂ l⁻¹).

Les DQO de les mostres sense rentar (de 105.6 – 182.4 mg O₂ l⁻¹) són superiors a les mostres rentades (de 32.2 – 71.8 mg O₂ l⁻¹). Així doncs, el procés de rentat de les mostres sembla disminuir la DQO.

Pel que fa al tipus de mostra i en el cas de les mostres rentades, la mostra BROK_1 (71.8 mg O₂ l⁻¹) presenta una DQO superior a SURO_2 (60 mg O₂ l⁻¹) i SURO_1 (32.2 mg O₂ l⁻¹), respectivament.

Cal tenir en compte que, els valors de DQO obtinguts poden ser deguts al contingut de polifenols observat anteriorment. Tal i com s'ha comentat, aquests polifenols no afectarien la toxicitat de l'aigua donat que tenen caràcter antioxidant.

Tots els resultats del control de qualitat d'una solució aquosa en contacte amb el suro (aigua sense HAPs) es presenten a la taula 4.35.

Taula 4.35 Resultats dels assaigs: aigua Milli-Q + suro a les 24 hores d'agitació (R: rentada; S: sense rentar).

	Unitats	VMA	BROK_1 (2-3 mm)		SURO_1 (0.5-0.7 mm)		SURO_2 (3-5 mm)	
			R	S	R	S	R	S
Contingut de polifenols	mg L ⁻¹	-	8.9	43.5	6.3	36.2	2.8	12.8
Terbolesa	UNT	15 ¹	10.4	15.1	7.1	15.4	3.1	20.8
Sòlids en suspensió	mg L ⁻¹	35 ^{1,2}	14.1	35.6	5.0	7.1	13.2	35.5
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	125 ²	71.8	139.2	32.2	182.4	60	105.6

¹ Establert en el RD 1620/2007; ² Establert en el RD 509/1996.

Com es pot veure a la taula 4.35:

- ✓ El procés de rentat disminueix el contingut de polifenols, terbolesa, sòlids en suspensió i DQO.
- ✓ Després del rentat, totes les mostres compleixen els VMAs de terbolesa, sòlids en suspensió i DQO establerts en el RD 1620/2007 i RD 509/1996.

4.3.2 ESTUDI DE LA CAPACITAT DE DESCONTAMINACIÓ DEL SURO EN CONTACTE AMB UNA SOLUCIÓ AQUOSA: AIGUA MILLI-Q FORTIFICADA AMB UNA MESCLA DE HAPs

Abans de l'estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb aigua d'escorrentia fortificada amb HAPs, s'ha avaluat l'efecte del tipus de mostra (BROK_1; SURO_1; SURO_1) i concentració inicial d'HAPs (0.02 µg L⁻¹, 2 µg L⁻¹ i 20 µg L⁻¹), sobre la qualitat de la solució aquosa fortificada. En aquest estudi, totes les mostres de suro s'han sotmès prèviament a un procés de rentat.

Els paràmetres analitzats han estat: pH, conductivitat, contingut de polifenols, sòlids en suspensió (SS), terbolesa i demanda química d'oxigen (DQO) de l'aigua Milli-Q en contacte amb les mostres de suro a diferents temps d'operació.

En aquest cas, també s'ha analitzat la concentració d'HAPs a cada temps d'operació establert i s'ha calculat el percentatge d'eliminació de cadascun d'ells, a les 24 hores de contacte.

Els resultats obtinguts en aquest estudi han permès seleccionar la mostra de suro i la concentració d'HAPs utilitzats en l'apartat següent (apartat 4.4.3).

pH

L'evolució del pH de la solució aquosa fortificada amb les tres concentracions d'HAPs, després de 24 hores en contacte, amb els tres tipus de mostra, es mostra a la figura 4.30.

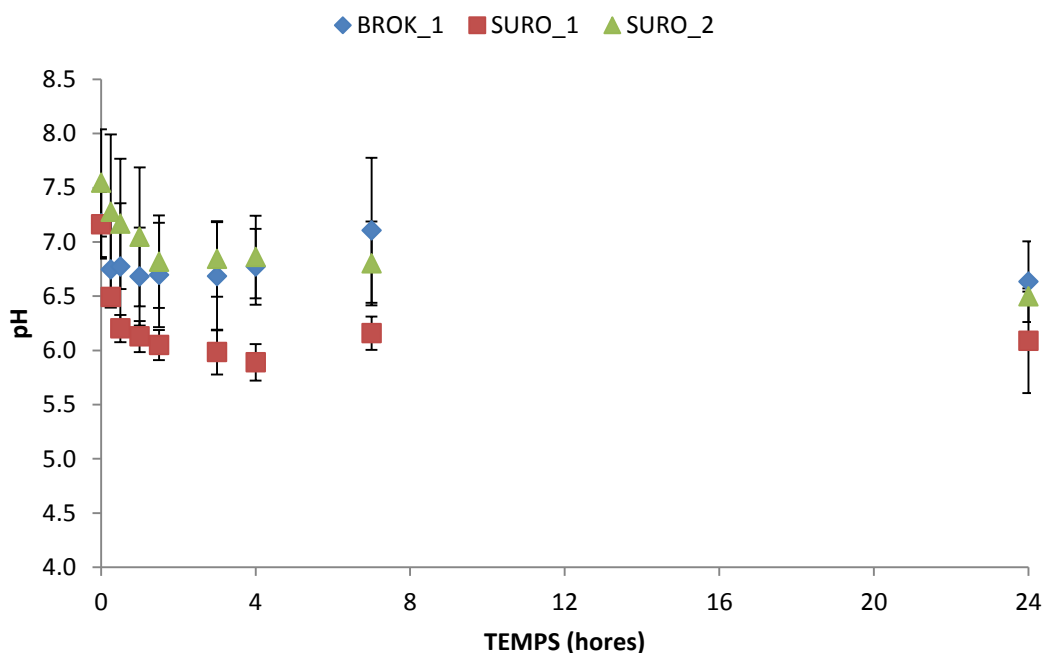


Figura 4.30 Evolució del pH de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques (n=3).

El pH inicial i a les 24 hores és de 7.2 i 6.6 per a la mostra BROK_1; 7.2 i 6.1 per a la mostra SURO_1; i 7.5 i 6.5 per a la mostra SURO_2, respectivament. Al igual que en el cas del control de qualitat de la solució aquosa en contacte amb el suro (apartat 4.3.1), no hi ha canvis importants de pH. Boving i Neary (2007) descriuen que en el cas de l'ús de fibres de fusta per a la sorció d'HAPs, el pH de l'aigua no canvia i no afecta l'eficàcia del procés de sorció

Conductivitat

L'evolució de la conductivitat de la solució aquosa fortificada amb les tres concentracions d'HAPs, després de 24 hores en contacte, amb els tres tipus de mostra, es mostra a la figura 4.31.

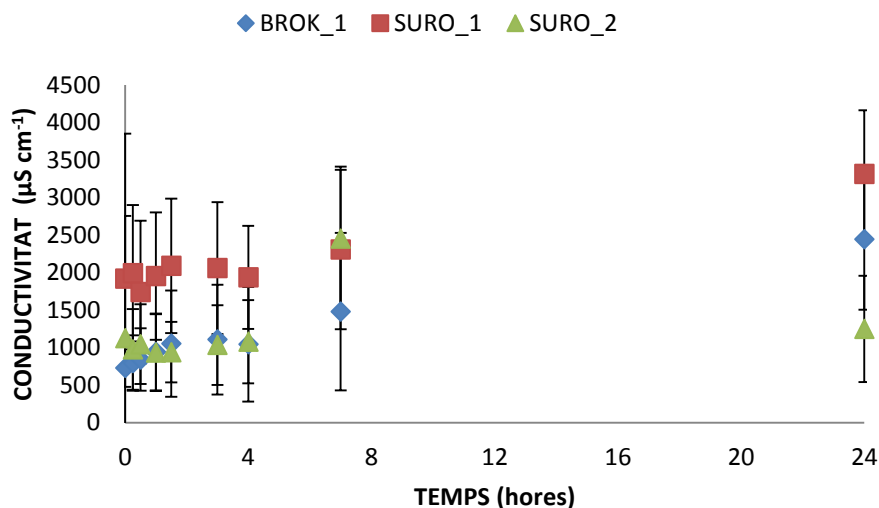


Figura 4.31 Evolució de la conductivitat de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques (n=3).

La conductivitat augmenta en menor o major mesura en funció del tipus de mostra. La conductivitat inicial i a les 24 hores és 726.7 i 2441.0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ per a la mostra BROK_1; 1920.0 i 3312.3 $\mu\text{S cm}^{-1}$ per a la mostra SURO_1; i 1124 i 1248.0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ per a la mostra SURO_2, respectivament.

Contingut de polifenols

El contingut de polifenols de la solució aquosa fortificada amb les tres concentracions d'HAPs, després d'1 minut i 24 hores de contacte, amb els tres tipus de mostra, es mostren a la taula 4.36.

Taula 4.36 Contingut de polifenols (mg L^{-1}) de la solució aquosa fortificada amb les tres concentracions, després de 1 minut i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra. Mitjana de les tres rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

	1 min		24 hores			
CONTROL	0.0		0.0			
	0.02 $\mu\text{g L}^{-1}$		2 $\mu\text{g L}^{-1}$		20 $\mu\text{g L}^{-1}$	
	1 min	24 hores	1 min	24 hores	1 min	24 hores
BROK_1	0.7 (0.5)	7.2 (1.5)	0.5 (0.3)	4.5 (1.3)	0.3 (0.9)	5.8 (0.6)
SURO_1	0.5 (0.6)	9.7 (4.1)	0.2 (0.3)	7.4 (1.1)	0.4 (1.8)	6.9 (1.8)
SURO_2	0.5 (0.0)	7.5 (2.2)	0.4 (0.7)	6.2 (2.1)	0.2 (1.1)	3.1 (1.2)

Les mostres de suro en contacte amb l'aigua Milli-Q fortificada en agitació constant afecten el contingut de polifenols perquè en el control sense suro no s'han detectat

polifenols (0.0 ppm). Aquest paràmetre augmenta amb el temps de contacte igual que en el cas de la solució aquosa sense fortificar.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, aquests polifenols no tenen un caràcter tòxic sinó antioxidant, i corresponen a compostos com l'àcid el·làgic, gàl·lic i protocatechuic, principalment (Conde *et al.* 1997, 1998; Santos 2010).

El contingut de polifenols sembla estar relacionat amb el tipus de mostra (figura 4.32).

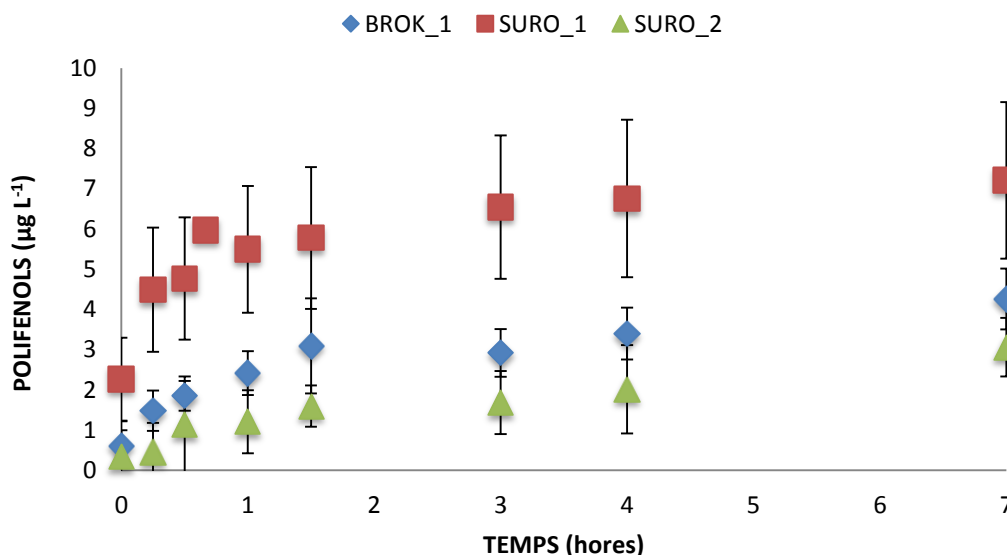


Figura 4.32 Evolució del contingut de polifenols (mg L^{-1}) de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 7 hores. Mitjana dels valors obtinguts per a les tres concentracions ($n=9$).

El contingut de polifenols, a les 7 hores d'agitació, és superior a la mostra SURO_1 (7.2 mg L^{-1}), respecte la mostra BROK_1 (4.3 mg L^{-1}) i SURO_2 (3.1 mg L^{-1}). La mostra amb un diàmetre de partícula més petit (SURO_1) allibera més polifenols que les mostres amb diàmetres superiors degut a que presenta una àrea superficial més gran.

En aquest cas, el temps de contacte, tipus de mostra i diàmetre de partícula són els paràmetres que han afectat el contingut de polifenols. Aquests resultats coincideixen amb els obtinguts en els assaigs amb solució aquosa sense fortificar (apartat 4.3.1).

Terbolesa

La terbolesa de la solució aquosa fortificada amb les tres concentracions d'HAPs, després de 6 i 24 hores de contacte, amb els tres tipus de mostra, es mostra a la taula 4.37.

Taula 4.37 Terbolesa (UNT) de solució aquosa fortificada amb les tres concentracions, després de 6 i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra. Mitjana de les tres rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

	6 hores		24 hores			
CONTROL	4.3		5.3			
	0.02 µg L ⁻¹		2 µg L ⁻¹		20 µg L ⁻¹	
	6 hores	24 hores	6 hores	24 hores	6 hores	24 hores
BROK_1	4.8 (0.1)	18.5 (8.6)	4.0 (0.1)	17.2 (5.1)	3.5 (0.6)	6.5 (2.7)
SURO_1	4.0 (1.5)	6.5 (3.9)	4.0 (3.2)	8.1 (3.4)	8.5 (3.0)	8.1 (4.1)
SURO_2	7.4 (2.1)	22.6 (0.9)	5.5 (0.4)	12.0 (3.2)	3.3 (1.8)	7.3 (3.8)

Les mostres de suro en contacte amb l'aigua Milli-Q fortificada en agitació constant afecten la terbolesa perquè en el control sense suro (5.3 UNT) ha presentat una terbolesa inferior a totes les mostres, després de 24 hores d'agitació (de 6.5 a 22.6 UNT). La terbolesa incrementa amb el temps de contacte, independentment de la concentració inicial d'HAPs, de manera que després 6 hores d'agitació les mostres presenten una terbolesa compresa entre 3.3 a 8.5 UNT i a les 24 hores de 6.5 a 22.6 UNT.

A la figura 4.33 es presenten els resultats de terbolesa dels tres tipus de mostra, a les 6 i 24 hores de contacte, i el VMA d'aquest paràmetre d'acord amb el RD 1620/2007 per a la reutilització de l'aigua per a ús industrial.

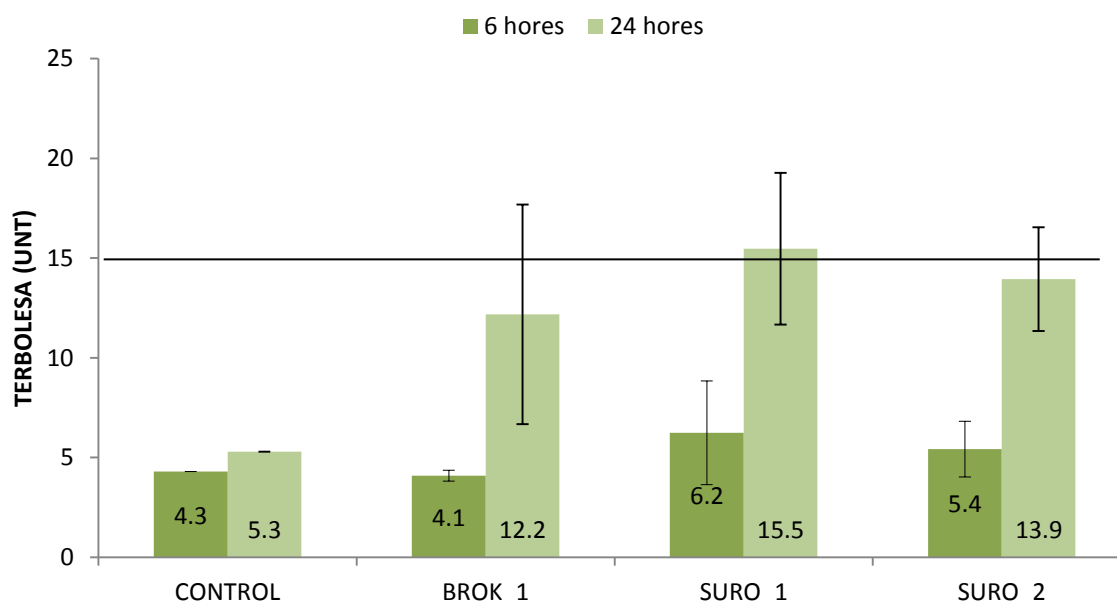


Figura 4.33 Terbolesa (UNT) de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 6 i 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per les tres concentracions (n=9). La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007.

La mostra SURO_1 presenta una terbolesa, a les 6 i 24 hores (6.2 i 15.5 UNT, respectivament), superior a la mostra SURO_2 (5.4 i 3.5 UNT, respectivament) i BROK_1 (4.1 i 12.2 UNT, respectivament). En aquest cas, la mostra SURO_1 és la que allibera major contingut de pols donat que presenta uns valors de terbolesa superiors. En el cas de la terbolesa, excepte la mostra SURO_1 a les 24 hores (15.5 UNT), totes les mostres compleixen el VMA establert per el RD 1620/2007.

Sòlids en suspensió

Els sòlids en suspensió (SS) de la solució aquosa fortificada amb les tres concentracions d'HAPs, després de 24 hores de contacte, amb els tres tipus de mostra, es mostren a la figura 4.34.

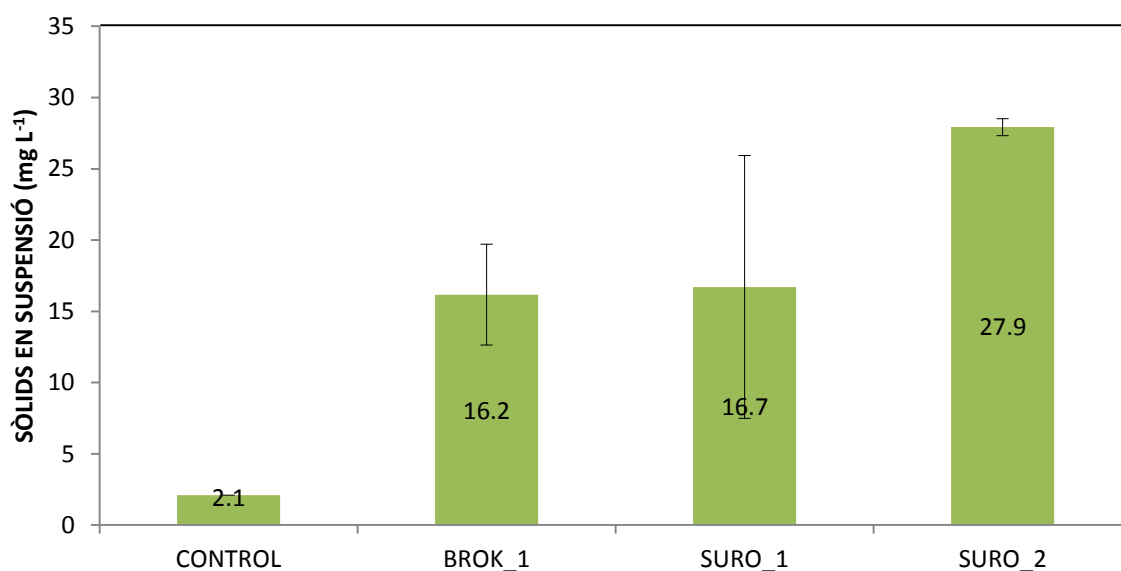


Figura 4.34 Sòlids en suspensió (mg L⁻¹) de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per a les tres concentracions (n=9). La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007 i el RD 509/1996.

Les mostres de suro en contacte amb la l'aigua Milli-Q fortificada en agitació constant afecten els SS perquè el control sense suro (2.1 ppm) presenta menor contingut de SS respecte la resta de mostres (de 16.2 a 27.9 ppm), a les 24 hores d'agitació. Totes les mostres compleixen el RD 1620/2007 i el RD 509/1996 respecte als SS.

Pel que fa al tipus de mostra, la mostra SURO_2 (27.9 ppm) té més SS que la mostra SURO_1 (16.7 ppm) i BROK_1 (16.2 ppm), respectivament.

Demanda química d'oxigen

La demanda química d'oxigen (DQO) de la solució aquosa fortificada amb les tres concentracions d'HAPs, després de 24 hores de contacte, amb els tres tipus de mostra es mostren a la taula 4.38.

Taula 4.38 DQO ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$) de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana dels valors obtinguts per a les tres concentracions.

RD 509/1996	125 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$		
	0.02 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$	20 $\mu\text{g L}^{-1}$
CONTROL	898	≥ 1500	≥ 1500
BROK_1	127.2	159	297
SURO_1	133.2	205.0	309.0
SURO_2	184.8	227.0	380.5

La presència de les tres mostres de suro amb l'aigua Milli-Q fortificada disminueix la DQO, a les 24 hores de contacte, donat que la DQO dels controls (de 898 a $\geq 1500 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) és superior a la de les mostres a les tres concentracions d'HAPs (de 127.2 a $309.0 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$).

Cap de les mostres compleix el RD 509/1996 que estableix un VMA de DQO de $125 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$. Cal tenir en compte que, els valors de DQO obtinguts per les mostres de suro també poden ser deguts al contingut de polifenols. Tal i com s'ha comentat anteriorment., aquests compostos no afecten la toxicitat de l'aigua donat que tenen caràcter antioxidant.

A les tres concentracions inicials d'HAPs, la mostra BROK_1 és la que ha presentat valors de DQO més baixos.

Eliminació d'HAPs

Tal i com s'ha comentat anteriorment, a part dels paràmetres relacionats amb la qualitat de la solució aquosa fortificada, també s'ha analitzat la concentració d'HAPs a cada temps d'operació establert i s'ha calculat el percentatge d'eliminació de cadascun d'ells, a les 7 i 24 hores de contacte.

El primer pas ha estat la realització dels controls, o solucions aquoses amb la mescla d'HAPs sense mostra de suro, per tal de comprovar les possibles pèrdues d'HAPs al llarg de l'assaig.

Percentatge d'eliminació dels HAPs en els controls

Els percentatges d'eliminació dels HAPs en els controls, o solucions amb HAPs sense suro, es mostren a la taula 4.39.

Taula 4.39 Coeficient octanol-aigua ($\log K_{ow}$) i mitjana del percentatge d'eliminació dels HAPs de la solució aquosa fortificada, a unes concentracions inicials de 0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (sense suro) (n=3).

% ELIMINACIÓ				
	log K_{ow}	Concentració inicial HAPs ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
		0.02	2	20
ACE	3.92	14.9	6.7	0.3
FLU	4.18	11.7	9.0	0.0
FEN	4.57	2.0	15.3	0.0
ANT	4.54	16.5	17.3	26.6
FLUO	4.90	16.8	14.7	26.2
PIR	5.18	23.6	40.8	12.6
BaA	5.91	26.4	63.1	21.6
CRI	5.60	27.2	50.1	17.4

En general, a mesura que incrementa el pes molecular dels HAPs, augmenten els percentatges d'eliminació. Això és perquè aquests compostos presenten un coeficient de partició octanol-aigua ($\log K_{ow}$) més elevat. Els HAPs de baix pes molecular ($\log K_{ow} < 5$ o amb menys de 4 anells) són més solubles en aigua mentre que, els d'alt pes molecular ($\log K_{ow} > 5$) són generalment insolubles. Aquests percentatges d'eliminació s'han calculat per quantificar les pèrdues d'HAPs al llarg de l'assaig (pèrdues no degudes a l'acció del suro). Aquests valors s'han tingut en compte alhora de calcular el percentatge d'eliminació de cada HAPs, per cada tipus de mostra i concentració inicial.

Percentatge d'eliminació dels HAPs en les mostres a les 7 i 24 hores de contacte

Els percentatges d'eliminació dels HAPs després de 7 i 24 hores de contacte amb les tres mostres de suro es presenten a la taula 4.40.

Taula 4.40 Percentatges d'eliminació dels HAPs de la solució aquosa fortificada a les concentracions inicials: 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, després de 7 i 24 hores de contacte amb els tres tipus de mostra.

		0.02 µg L ⁻¹			2 µg L ⁻¹			20 µg L ⁻¹		
	Hores	BROK_1	SURO_1	SURO_2	BROK_1	SURO_1	SURO_2	BROK_1	SURO_1	SURO_2
ACE	7	71.3	77.0	57.9	55.2	82.3	68.8	81.9	77.7	68.8
	24	71.7	77.9	62.2	58.1	82.8	69.5	84.5	90.6	78.1
FLU	7	66.7	57.2	67.4	52.5	66.3	65.8	69.6	68.8	60.6
	24	68.8	57.1	69.2	54.4	66.6	66.9	75.2	79.9	61.9
FEN	7	65.6	58.3	49.5	44.4	64.2	62.0	69.6	71.0	54.7
	24	67.4	58.5	51.6	46.1	62.7	62.8	72.3	77.5	58.2
ANT	7	81.0	64.6	70.9	59.8	59.6	70.2	34.6	27.5	21.1
	24	81.1	65.3	72.3	62.7	64.5	70.6	38.4	35.3	27.0
FLUO	7	63.2	28.1	37.8	71.0	76.4	78.6	62.6	45.7	33.3
	24	64.2	30.0	38.5	73.2	78.2	78.8	67.2	45.2	33.3
PIR	7	57.6	69.1	62.8	44.4	33.2	35.1	47.6	45.7	30.6
	24	58.2	69.2	63.3	45.4	34.4	35.3	49.9	45.7	35.1
BEN	7	73.6	73.6	56.6	11.1	19.7	23.2	8.8	6.4	7.3
	24	73.6	73.6	58.6	13.4	20.3	23.8	10.5	25.4	7.5
CRI	7	62.8	72.8	55.8	20.7	13.9	34.4	41.3	18.6	19.9
	24	62.8	72.8	58.7	20.6	20.8	34.5	41.4	18.6	20.1

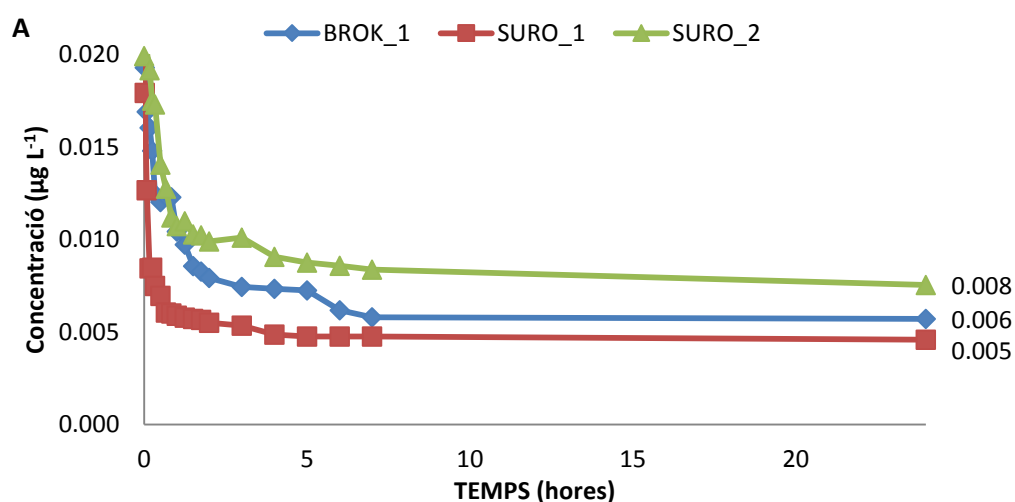
A 0.02 µg L⁻¹, la mostra BROK_1 presenta uns percentatges d'eliminació, a les 24 hores, de 58.2 al 81.1%, la mostra SURO_1 de 30 al 77.9% i la mostra SURO_2 de 38.5 al 72.3%. A 2 µg L⁻¹, la mostra BROK_1 ha presentat un percentatge d'eliminació, a les 24 hores, de 13.4 al 73.2%, la mostra SURO_1 de 20.3 al 82.8% i la mostra SURO_2 de 23.8 al 78.8%. A 20 µg L⁻¹, la mostra BROK_1 ha presentat un percentatge d'eliminació, a les 24 hores, de 10.5 al 84.5%, la mostra SURO_1 de 18.6 al 90.6% i la mostra SURO_2 de 7.5 al 78.1%.

Entre els factors que poden afectar el percentatge d'eliminació d'HAPs estan:

- ✓ La **concentració inicial**: a mesura que incrementa, disminueix el percentatge d'eliminació. La mitjana del percentatge d'eliminació a $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$, $2 \mu\text{g L}^{-1}$ i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ és 63.6%, 51.9% i 49.1%, respectivament.
- ✓ El **temps de contacte**: a les 7 hores d'agitació, els percentatges d'eliminació són lleugerament inferiors o iguals als obtinguts a les 24 hores. Així doncs, no seria necessari esperar 24 hores per obtenir elevats percentatges d'eliminació.
- ✓ El **pes molecular dels HAPs**: els HAPs de baix pes molecular presenten majors percentatges d'eliminació. La mitjana del percentatge d'eliminació dels HAPs de baix i alt pes molecular és 65.3% i 44.5%, respectivament. Aquests resultats coincideixen amb els obtinguts en l'estudi de sorció en discontinu: el coeficient de sorció de Freundlich obtingut és superior en els HAPs de baix pes molecular respecte els HAPs d'alt pes molecular. Per contra, Boving i Neary (2007) van obtenir major percentatge d'eliminació d'HAPs d'alt pes molecular utilitzant fibres de fusta com a biosorbent d'HAPs en aigua.

Eliminació d'acenaftilè (ACE)

L'evolució de les concentracions d'ACE, al llarg de les 24 hores en contacte amb les tres mostres de suro, a les tres concentracions inicials, es mostra a la figura 4.35.



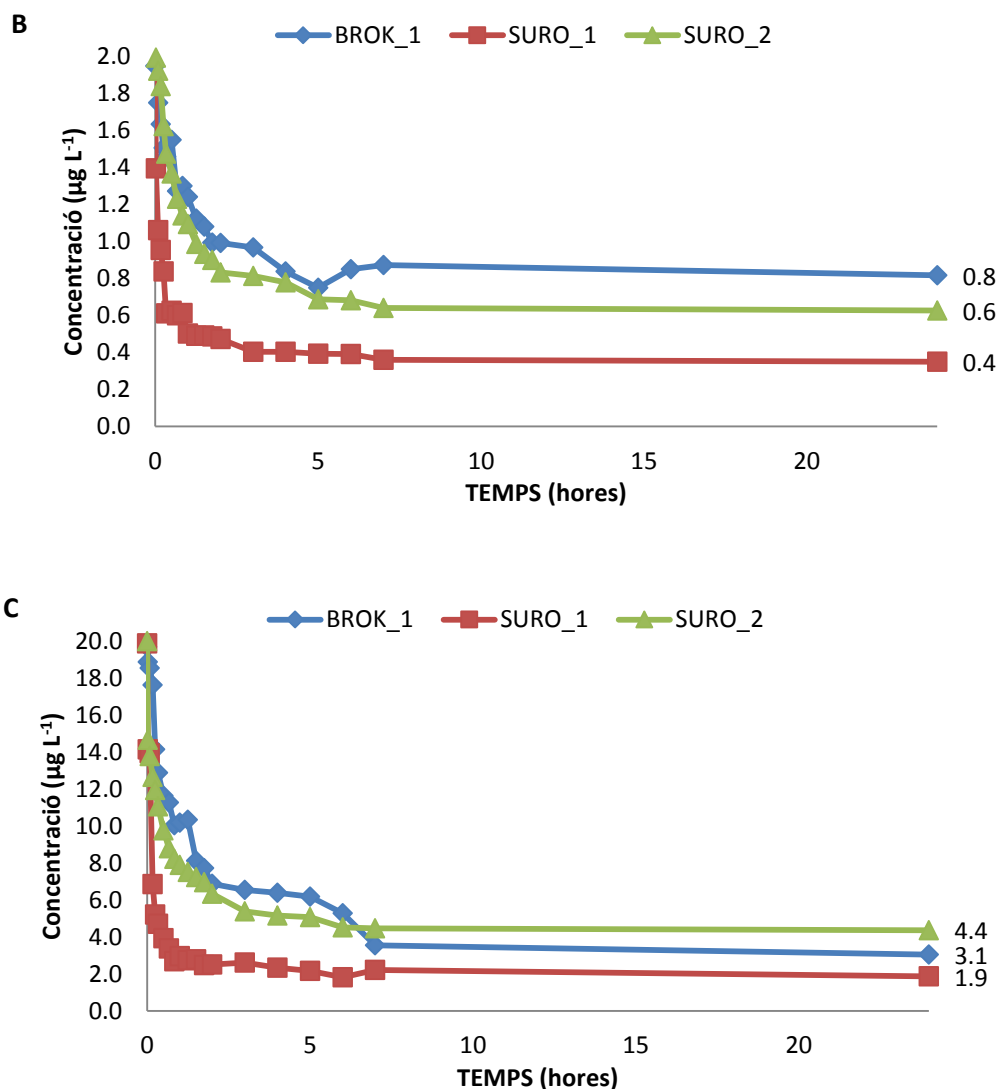


Figura 4.35 Concentració d'ACE de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

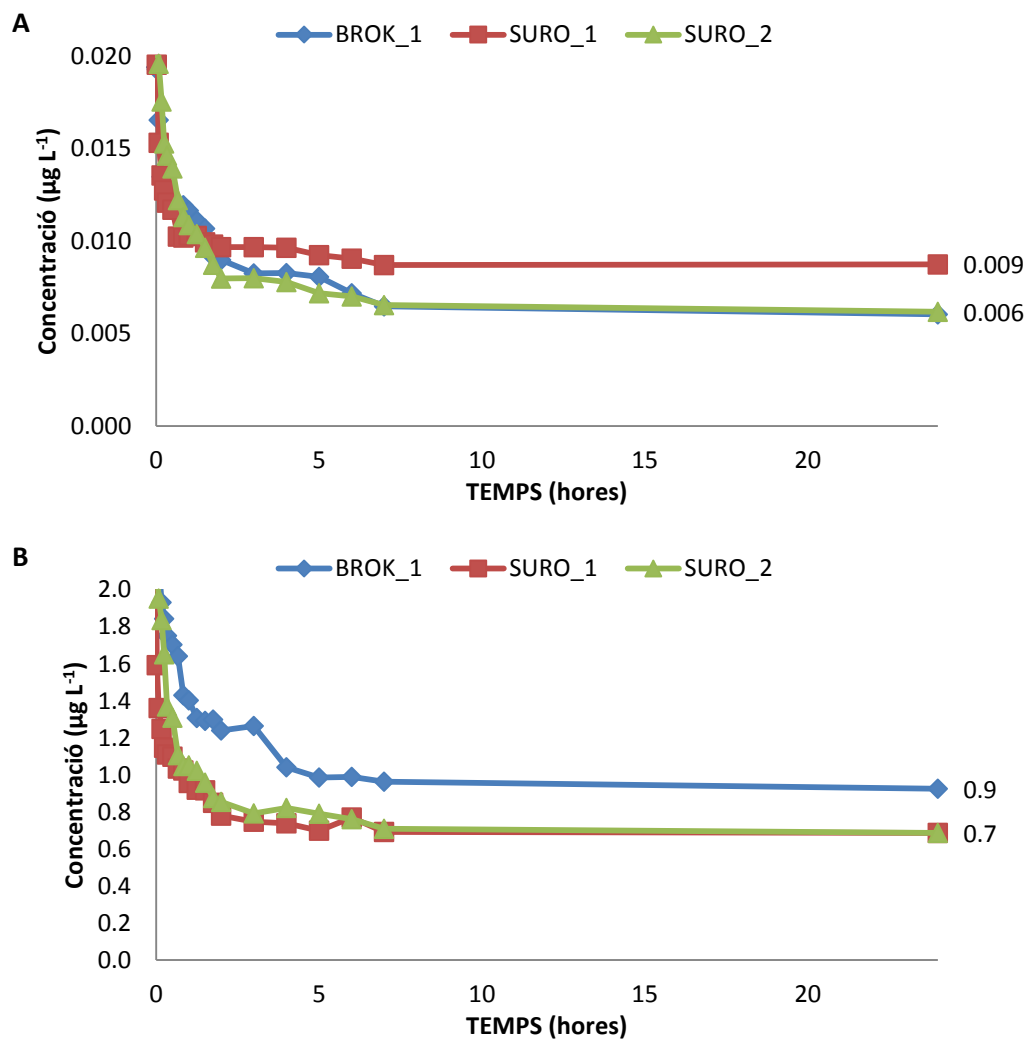
Totes les mostres han disminuït la concentració d'ACE a totes les concentracions inicials. La mostra que ha presentat concentracions d'aquest compost més baixes, a les 24 hores d'agitació i a les tres concentracions inicials, ha estat SURO_1: $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ i $1.9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament.

En el cas de BROK_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de $0.006 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ i $3.1 \mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02 , 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_2, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de $0.008 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ i $4.4 \mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02 , 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament.

A una concentració de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, la mostra SURO_1 ha assolit un percentatge d'eliminació de l'ordre del 50%, amb menor temps d'agitació (5 min), respecte SURO_2 (1 hora) i BROK_1 (2 hores), respectivament.

Eliminació de fluorè (FLU)

L'evolució de les concentracions de FLU, al llarg de les 24 hores en contacte amb les tres mostres de suro, a les tres concentracions inicials, es mostra a la figura 4.36.



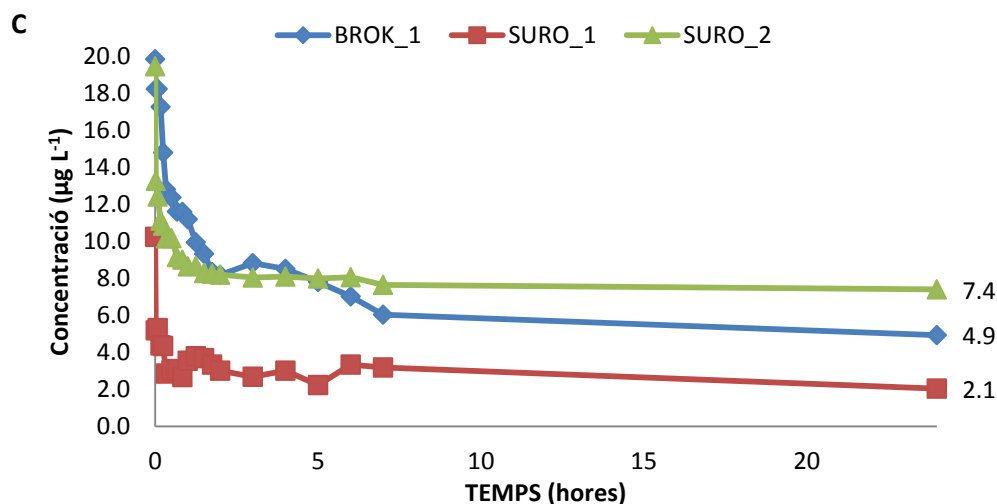


Figura 4.36 Concentració de FLU de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial 0.02 µg L⁻¹ (A), 2 µg L⁻¹ (B) i 20 µg L⁻¹ (C).

Totes les mostres han disminuït la concentració de FLU a totes les concentracions inicials. La mostra que ha presentat concentracions d'aquest compost més baixes, a les 24 hores d'agitació, depèn de la concentració inicial.

En el cas de BROK_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.006 µg L⁻¹, 0.7 µg L⁻¹ i 4.9 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament. En el cas de SURO_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.009 µg L⁻¹, 0.7 µg L⁻¹ i 2.1 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament.. En el cas de SURO_2, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.006 µg L⁻¹, 0.7 µg L⁻¹ i 7.4 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament.

En general, la mostra SURO_1 és la que ha presentat concentracions, a les 24 hores d'agitació, més baixes (excepte a 0.02 µg L⁻¹ de concentració inicial).

A una concentració de 2 µg L⁻¹, la mostra SURO_1 ha assolit un percentatge d'eliminació de l'ordre del 50%, amb menor temps d'agitació (40 min), respecte SURO_2 (1 hora) i BROK_1 (4 hores), respectivament.

Eliminació de fenantrè (FEN)

L'evolució de les concentracions de FEN, al llarg de les 24 hores en contacte amb les tres mostres de suro, a les tres concentracions inicials, es mostra a la figura 4.37.

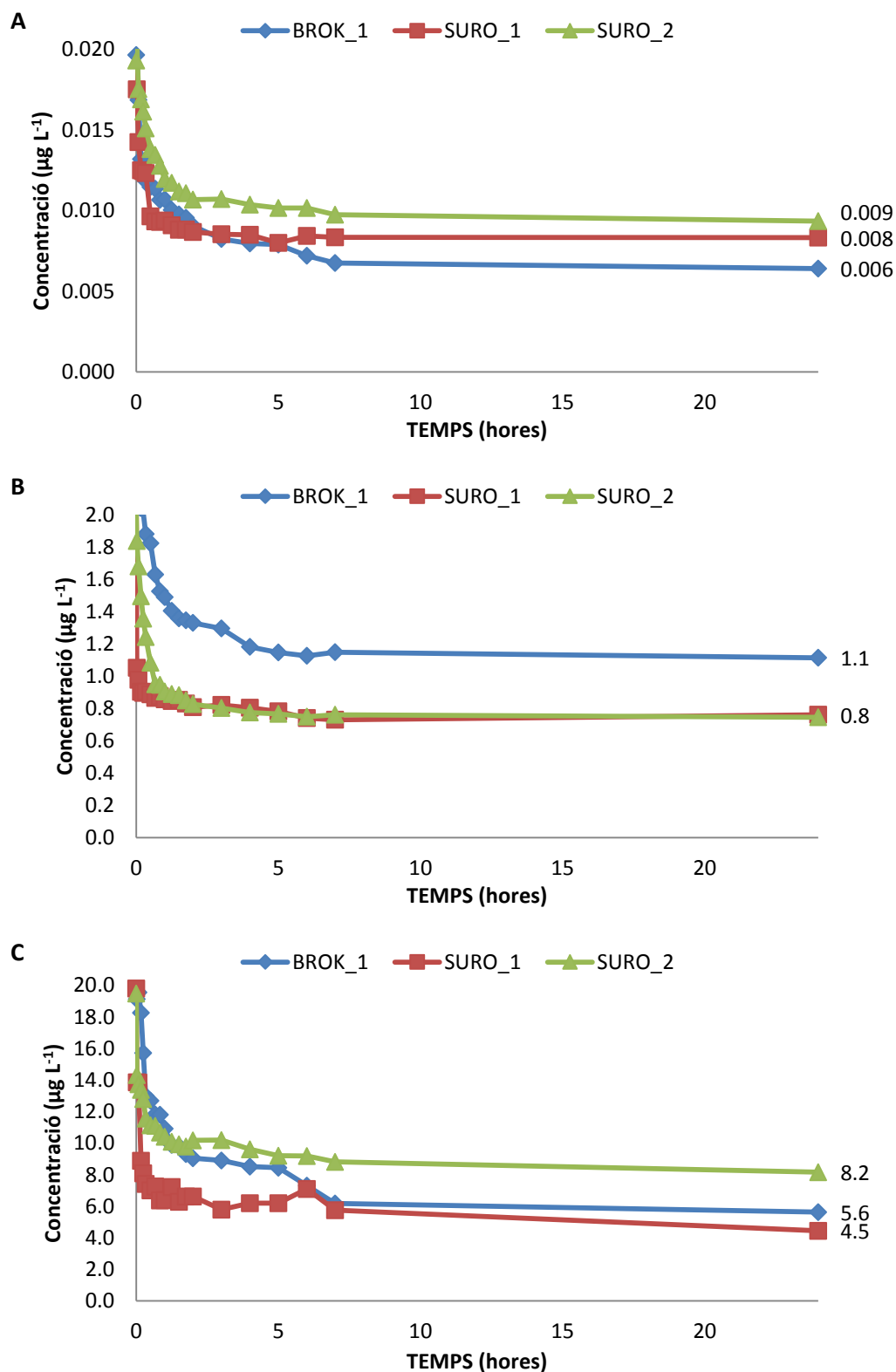


Figura 4.37 Concentració de FEN de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

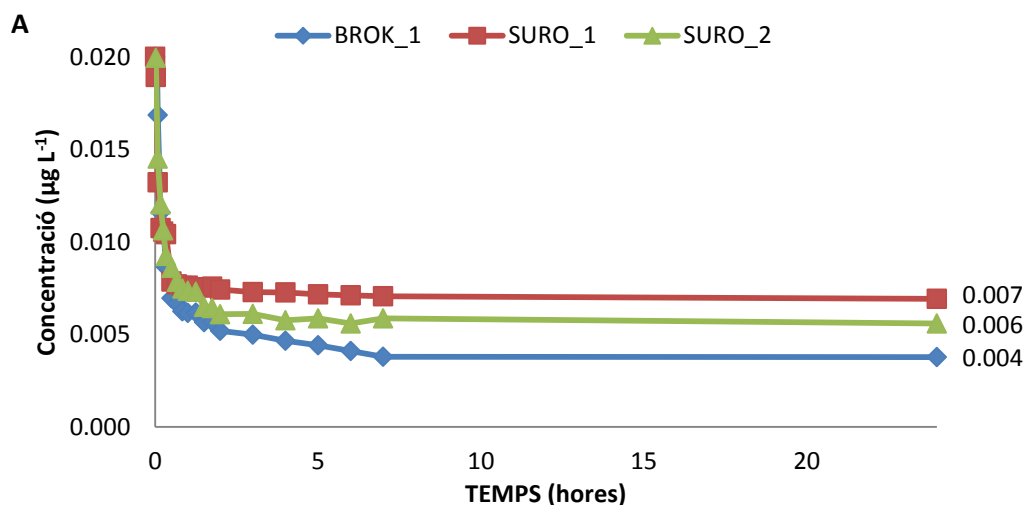
Totes les mostres han disminuït la concentració de FEN a totes les concentracions inicials. La mostra que ha presentat concentracions d'aquest compost més baixes, a les 24 hores d'agitació, depèn de la concentració inicial.

En el cas de BROK_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.006 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 5.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.008 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 4.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_2, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.009 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 8.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivament.

A una concentració de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, la mostra SURO_1 ha assolit un percentatge d'eliminació de l'ordre del 50%, amb menor temps d'agitació (1 min), respecte SURO_2 (30 min) i BROK_1 (24 hores), respectivament.

Eliminació d'antracè (ANT)

L'evolució de les concentracions d'ANT, al llarg de les 24 hores en contacte amb les tres mostres de suro, a les tres concentracions inicials, es mostra a la figura 4.38.



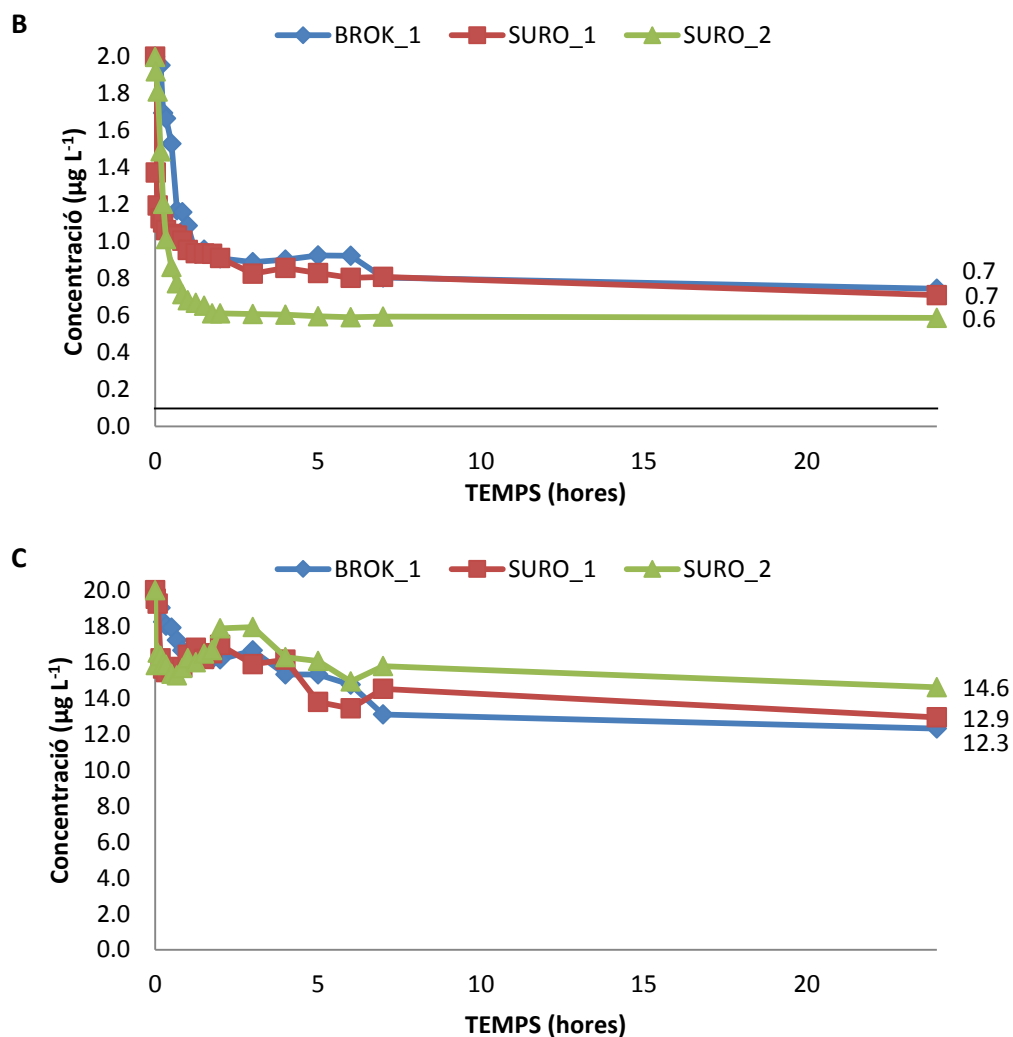


Figura 4.38 Concentració d'ANT de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C). En el gràfic B, la línia marca el valor màxim admissible establert en la Directiva 2013/39/UE ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Totes les mostres han disminuït la concentració d'ANT a totes les concentracions inicials. La mostra que ha presentat concentracions d'aquest compost més baixes, a les 24 hores d'agitació, depèn de la concentració inicial.

En el cas de BROK_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de $0.004 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$ i $12.3 \mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02 , 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de $0.007 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$ i $12.9 \mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02 , 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_2, s'ha obtingut una concentració a les 24 hores d'agitació de $0.006 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ i $14.6 \mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02 , 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament.

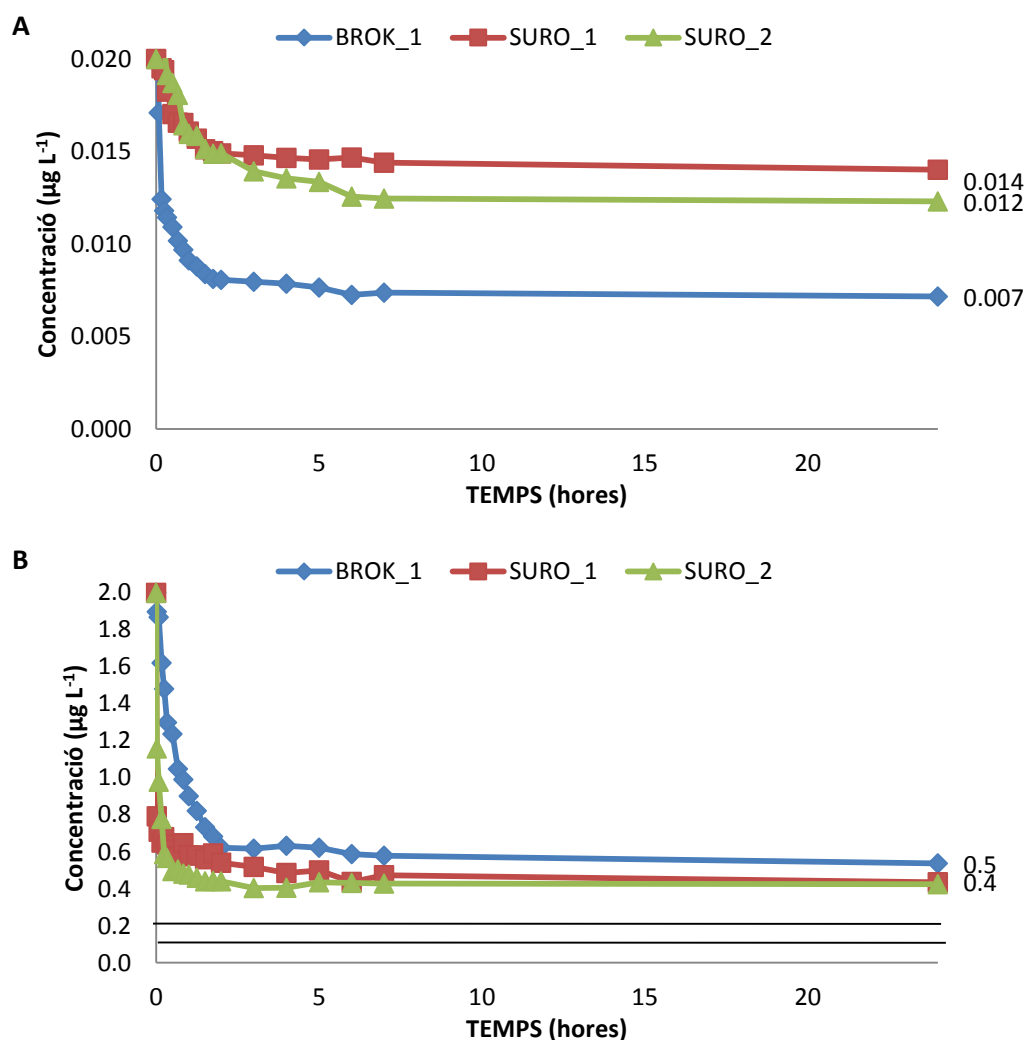
En general, la mostra BROK_1 és la que ha presentat concentracions, a les 24 hores d'agitació, més baixes excepte a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de concentració inicial.

En el cas dels HAPs en aigua, s'han pres com a VMAs els establerts en la Directiva 2013/39/UE. A una concentració inicial d'ANT de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, les tres mostres de suro han disminuït la concentració a les 24 hores (de 0.6 a $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$), però han superat la concentració màxima admissible establerta en la Directiva 2013/39/UE ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

A una concentració de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, la mostra SURO_2 ha assolit un percentatge d'eliminació de l'ordre del 50%, amb menor temps d'agitació (20 min), respecte SURO_1 (50 min) i BROK_1 (1 hora), respectivament.

Eliminació de fluorantè (FLUO)

L'evolució de les concentracions de FLUO, al llarg de les 24 hores en contacte amb les tres mostres de suro, a les tres concentracions inicials, es mostra a la figura 4.39.



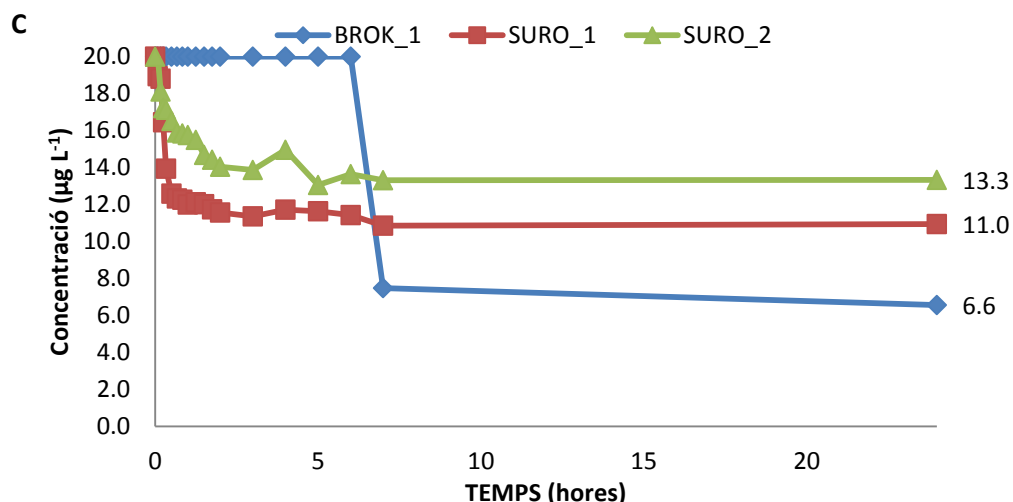


Figura 4.39 Concentració de FLUO en la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial 0.02 µg L⁻¹ (A), 2 µg L⁻¹ (B) i 20 µg L⁻¹ (C). En el gràfic B, la línia marca el valor màxim admissible establert en la Directiva 2013/39/UE (0.12 µg L⁻¹) i el RD 1138/1990 (0.2 µg L⁻¹).

Totes les mostres han disminuït la concentració de FLUO a totes les concentracions inicials. La mostra que ha presentat concentracions d'aquest compost més baixes, a les 24 hores d'agitació, depèn de la concentració inicial.

En el cas de BROK_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.007 µg L⁻¹, 0.5 µg L⁻¹ i 6.6 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament. En el cas de SURO_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.014 µg L⁻¹, 0.4 µg L⁻¹ i 11.0 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament. En el cas de SURO_2, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.012 µg L⁻¹, 0.4 µg L⁻¹ i 13.3 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament.

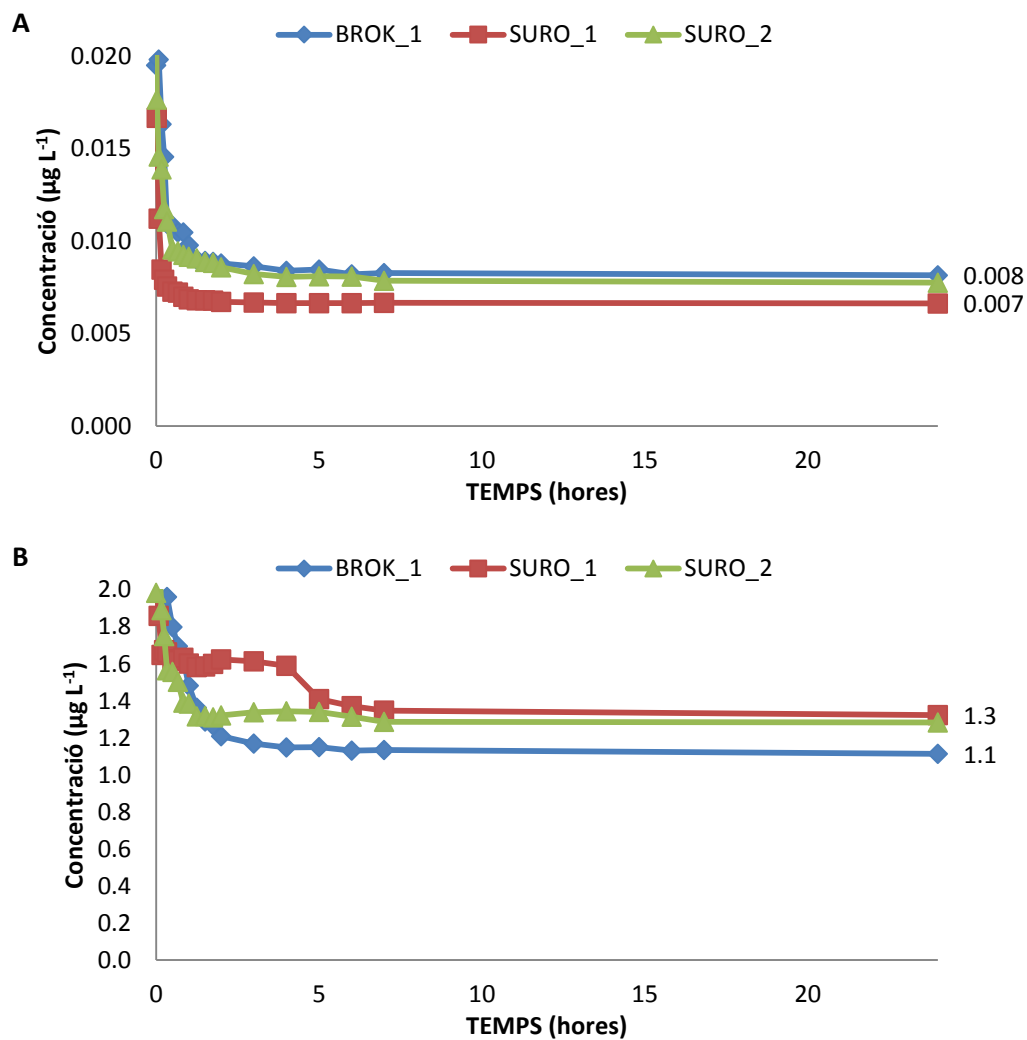
En general, la mostra BROK_1 és la que ha presentat concentracions, a les 24 hores d'agitació, més baixes (excepte a 2 µg L⁻¹ de concentració inicial).

Tal i com s'ha comentat anteriorment, en el cas de dels HAPs en aigua, s'han pres com a VMAs els establerts en la Directiva 2013/39/UE i el Real Decret 1138/1990. En el cas d'una concentració inicial de FLUO de 2 µg L⁻¹, cap de les mostres ha reduït aquesta concentració fins a la màxima concentració admissible establerta per la Directiva 2013/39/UE (0.12 µg L⁻¹) i el RD 1138/1990 (0.2 µg L⁻¹), a les 24 hores d'agitació.

A una concentració de 2 µg L⁻¹, les mostres SURO_1 i SURO_2 han assolit un percentatge d'eliminació de l'ordre del 50%, amb menor temps d'agitació (1 min), respecte BROK_1 (40 min), respectivament.

Eliminació de pirè (PIR)

L'evolució de les concentracions de PIR, al llarg de les 24 hores en contacte amb les tres mostres de suro, a les tres concentracions inicials, es mostra a la figura 4.40.



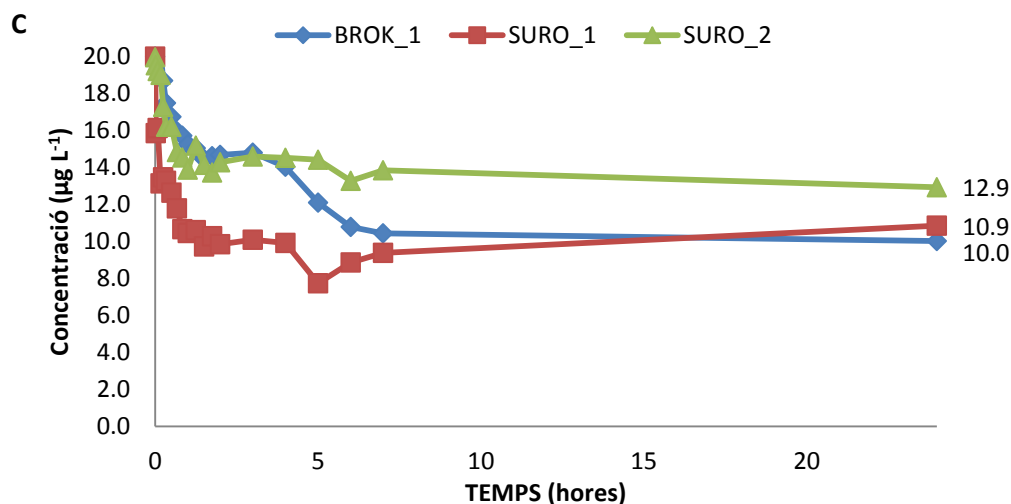


Figura 4.40 Concentració de PIR de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial 0.02 µg L⁻¹ (A), 2 µg L⁻¹ (B) i 20 µg L⁻¹ (C).

Totes les mostres han disminuït la concentració de PIR a totes les concentracions inicials. La mostra que ha presentat concentracions d'aquest compost més baixes, a les 24 hores d'agitació, depèn de la concentració inicial.

En el cas de BROK_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.008 µg L⁻¹, 1.1 µg L⁻¹ i 10.0 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament. En el cas de SURO_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.007 µg L⁻¹, 1.3 µg L⁻¹ i 10.9 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament. En el cas de SURO_2, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.008 µg L⁻¹, 1.3 µg L⁻¹ i 12.9 µg L⁻¹ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 µg L⁻¹, respectivament.

En general, la mostra BROK_1 és la que ha presentat concentracions, a les 24 hores d'agitació, més baixes (excepte a 0.02 µg L⁻¹ de concentració inicial).

A una concentració de 2 µg L⁻¹, la mostra SURO_2 han assolit un percentatge d'eliminació de l'ordre del 30%, amb menor temps d'agitació (50 min), respecte BROK_1 (1 hora) i SURO_1 (4 hores), respectivament

Eliminació de benzo(a)antracè (BaA)

L'evolució de les concentracions de BaA, al llarg de les 24 hores en contacte amb les tres mostres de suro, a les tres concentracions inicials, es mostra a la figura 4.41.

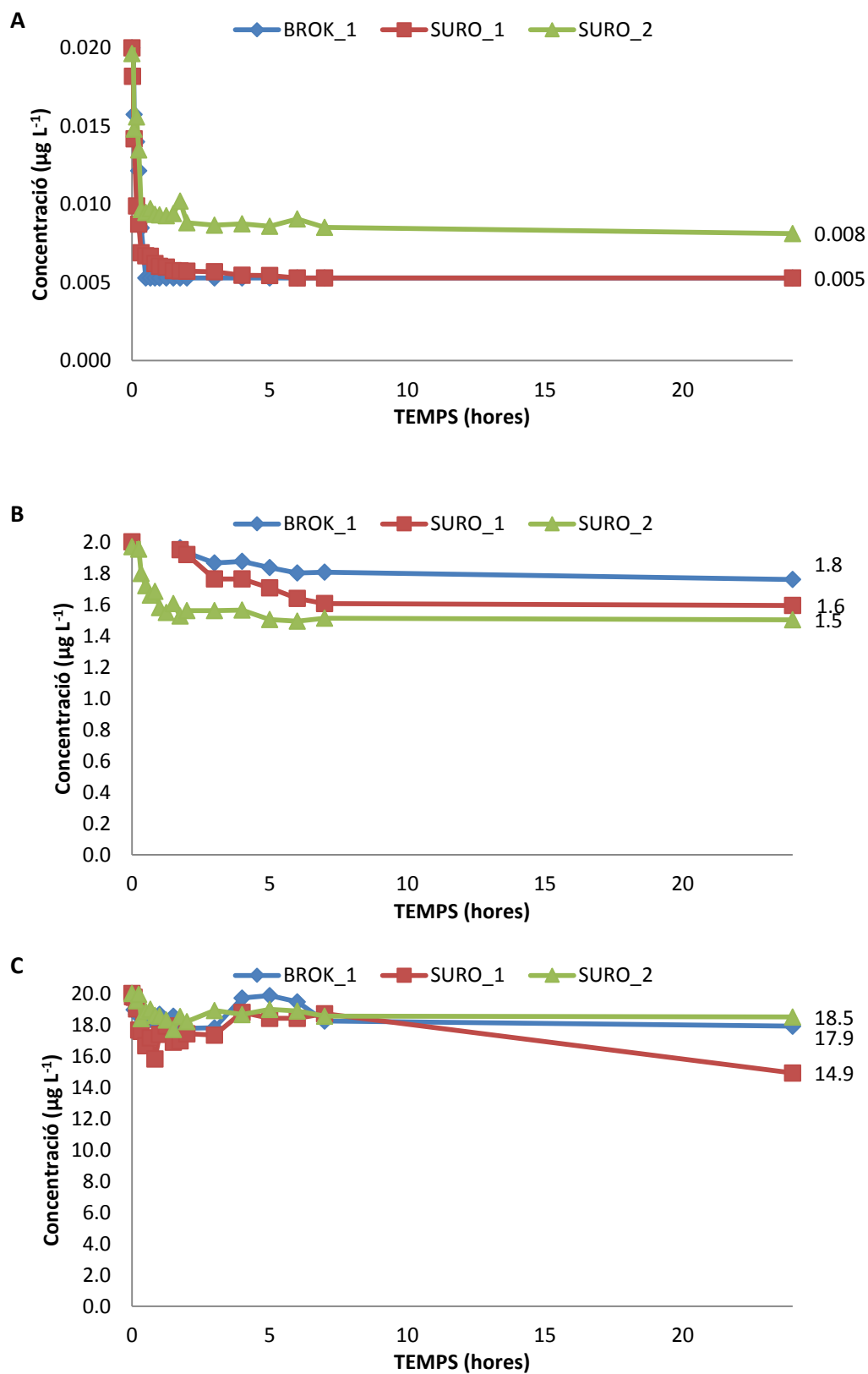


Figura 4.41 Concentració de BaA de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial 0.02 µg L⁻¹ (A), 2 µg L⁻¹ (B) i 20 µg L⁻¹ (C).

Totes les mostres han disminuït la concentració de BaA a totes les concentracions inicials. La mostra que ha presentat concentracions d'aquest compost més baixes, a les 24 hores d'agitació, depèn de la concentració inicial.

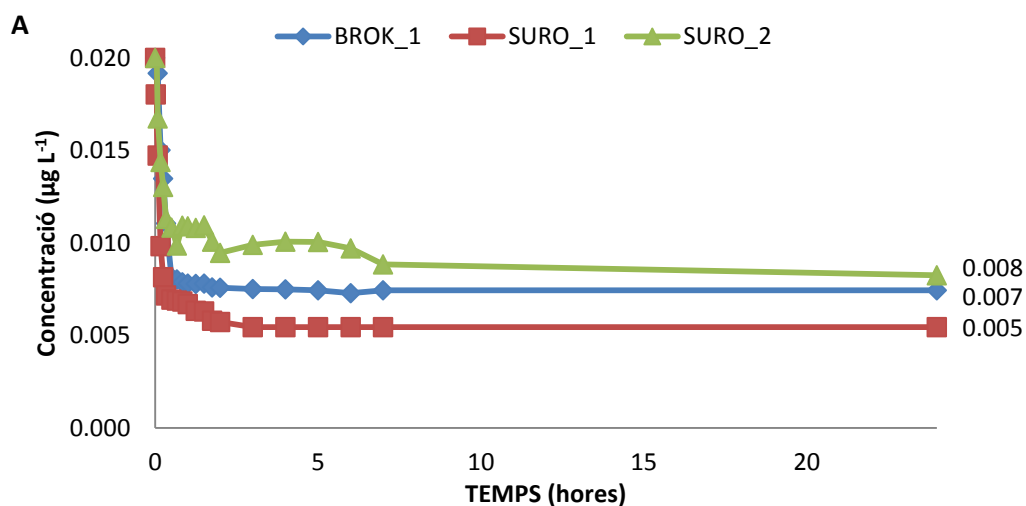
En el cas de BROK_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.005 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 17.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.005 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 14.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_2, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de 0.008 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 18.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivament.

En general, la mostra SURO_1 és la que ha presentat concentracions, a les 24 hores d'agitació, més baixes (excepte a 0.02 $\mu\text{g L}^{-1}$ de concentració inicial).

A una concentració de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, la mostra SURO_2 han assolit un percentatge d'eliminació de l'ordre del 20%, amb menor temps d'agitació (1 hora), respecte SURO_1 (7 hores) i BROK_1 (24 hores), respectivament

Eliminació de crisè (CRI)

L'evolució de les concentracions de CRI, al llarg de les 24 hores en contacte amb les tres mostres de suro, a les tres concentracions inicials, es mostra a la figura 4.42.



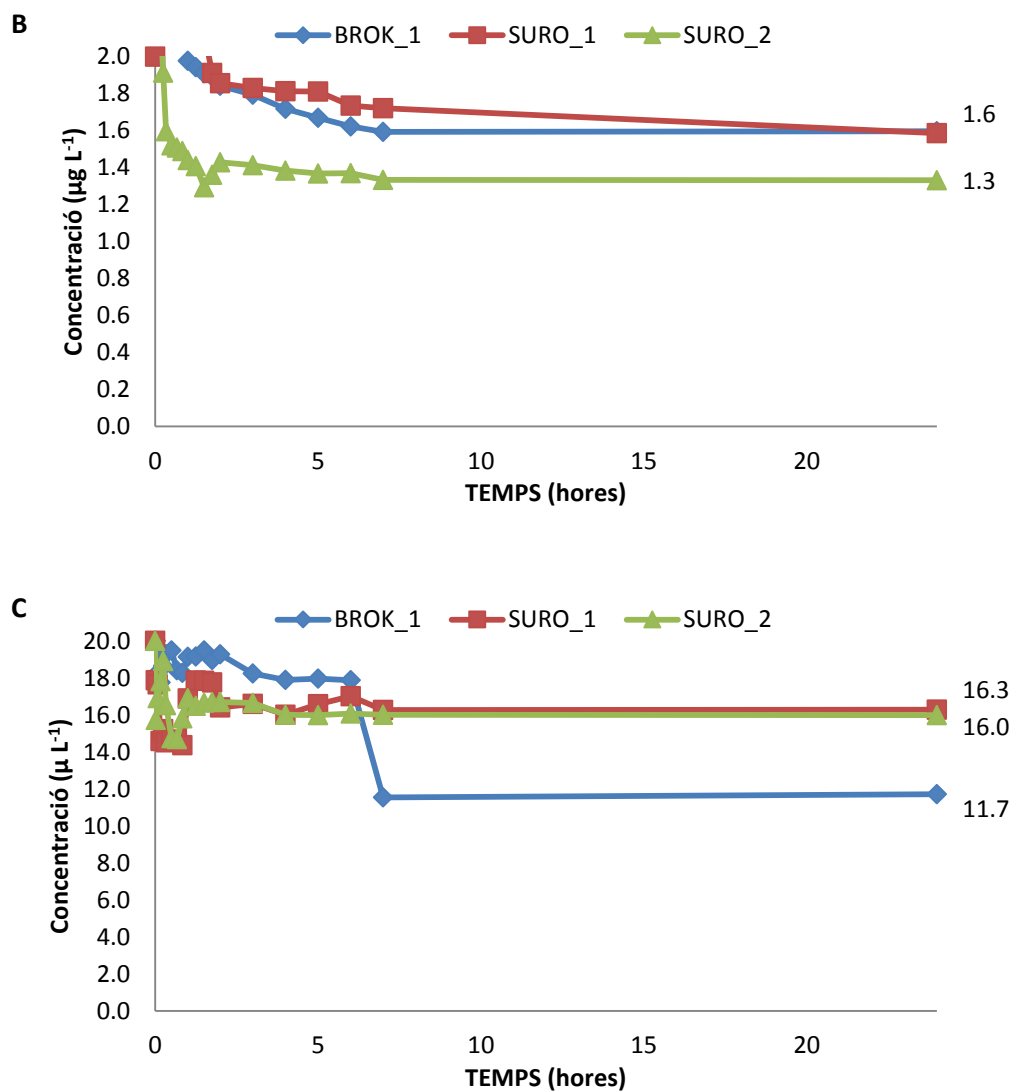


Figura 4.42 Concentració de CRI de la solució aquosa fortificada en contacte amb les tres mostres de suro durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques. Concentració inicial $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ (A), $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) i $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (C).

Totes les mostres han disminuït la concentració de CRI a totes les concentracions inicials. La mostra que ha presentat concentracions d'aquest compost més baixes, a les 24 hores d'agitació, depèn de la concentració inicial.

En el cas de BROK_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de $0.007 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$ i $11.7 \mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02 , 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_1, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$ i $16.3 \mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02 , 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament. En el cas de SURO_2, s'ha obtingut una concentració, a les 24 hores d'agitació, de $0.008 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$ i $16.0 \mu\text{g L}^{-1}$ a una concentració inicial de 0.02 , 2 i $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivament.

A una concentració de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, la mostra SURO_2 han assolit un percentatge d'eliminació de l'ordre del 20%, amb menor temps d'agitació (15 min), respecte BROK_1 (6 hores) i SURO_1 (7 hores), respectivament.

Tots els resultats de l'estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb una solució aquosa fortificada amb una mescla d'HAPs es presenten a la taula 4.41.

Taula 4.41 Resultats dels assaigs: aigua Milli-Q + HAPs + suro a les 24 hores d'agitació.

	Unitats	VMA	BROK_1 (2-3 mm)	SURO_1 (0.5-0.7 mm)	SURO_2 (3-5 mm)
Contingut de polifenols	mg L ⁻¹	-	5.8	8	5.6
Terbolesa	UNT	15 ¹	14.0	7.6	14.0
Sòlids en suspensió (SS)	mg L ⁻¹	35 ^{1,2}	16.2	16.7	27.9
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	125 ²	194.4	215.7	264.1
% eliminació ΣHAPs³	-	-	54.7	54.4	49.6

¹ Establert en el RD 1620/2007; ² Establert en el RD 509/1996; ³Mitjana de les tres concentracions inicials (0.02, 2 i 20 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Com es pot veure a la taula 4.41:

- ✓ El contingut de polifenols és superior a la mostra de diàmetre de partícula inferior, ja que presenta major contingut de pols.
- ✓ Totes les mostres compleixen el VMA de terbolesa establert en el RD 1620/2007.
- ✓ Totes les mostres compleixen el VMA dels SS establert en el RD 1620/2007 i RD 509/1996.
- ✓ Per contra, cap de les mostres compleixen el VMA de DQO establert al RD 509/1996. No obstant, cal remarcar que probablement l'augment de la DQO es degut a l'alliberació de polifenols de caràcter antioxidant i per tant, no afegeix toxicitat a les aigües. En aquest cas, el valor de DQO no és una limitació pel seu ús.
- ✓ Totes les mostres han presentat un percentatge d'eliminació d'HAPs superior al 49%. El percentatge d'eliminació de la mostra BROK_1 (54.7%) és lleugerament superior a SURO_1 i SURO_2 (54.4 i 49.6%, respectivament).

Finalment, les condicions que s'han escollit per a la realització de la resta d'assaigs són:

- Mostra BROK_1 perquè que presenta menor valor de DOQ i un elevat percentatge d'eliminació d'HAPs. Cal remarcar que el BROK_1 és un subproducte de la indústria surera donat que correspon a restes forestals i per tant, forma part de la fracció de suro "no taponable".
- Concentració inicial d'HAPs de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. En aquest estudi es pretén reutilitzar l'aigua d'escorrentia recollida en els teulats. Göbel *et al.* (2007) descriuen un rang de concentracions d'HAPs en l'aigua d'escorrentia de teulats de 0.35 a $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ i en les zones amb elevat trànsit de 0.24 a $17.1 \mu\text{g L}^{-1}$. El valor que s'ha considerat en aquest estudi és una concentració inicial de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ que ve a ser un valor representatiu dels dos tipus de contaminació.
- Temps d'agitació de 24 hores per assegurar que s'assoleix el màxim percentatge d'eliminació. Tot i que per alguns HAPs, a les 7 hores d'agitació, ja s'han assolit els percentatges d'eliminació més elevats.

4.3.3 ESTUDI DE LA CAPACITAT DE DESCONTAMINACIÓ DEL SURO EN CONTACTE AMB UNA SOLUCIÓ AQUOSA: AIGUA D'ESCORRENTIA FORTIFICADA AMB UNA MESCLA DE HAPs

Un cop definides les condicions més idònies per a la descontaminació de les aigües amb HAPs, cal definir un possible escenari de pol·lució que servirà per avaluar si l'aigua d'escorrentia, sotmesa a un tractament amb suro, és apta per la bullida de planxes i/o per quins altres usos.

Per a la selecció de la concentració inicial d'HAPs i la terbolesa de l'aigua d'escorrentia utilitzada, s'han tingut en compte els valors descrits per Göbel *et al.* (2007) i Llopart-Mascarò *et al.* (2010) per aigües d'escorrentia obtingudes d'un teulat. Tot i això, els valors seleccionats corresponen a escenaris extrems: concentració inicial d'HAPs de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ i terbolesa de l'aigua d'escorrentia de 0 i 50 UNT (taula 4.42).

Taula 4.42 Valors de SS, DQO, terbolesa i HAPs descrits per Llopart-Mascarò *et al.* 2010 i Göbel *et al.* 2007 i utilitzats en aquest estudi.

	UNITATS	AIGUA ESCORRENTIA TEULAT		AIGUA ESCORRENTIA ZONES MOLT DE TRÀNSIT	AQUEST ESTUDI
		MIN-MÀX	MITJANA	MIN-MÀX	VALORS
Sòlids en suspensió	mg L ⁻¹	3-130	72	13-120	-
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	nd ¹ -69	31	63-146	-
Terbolesa	UNT	1.4-42	14.8	-	0 - 50
HAPs	µg L ⁻¹	-	0.35-0.60	0.24-17.10	2

¹ nd. No detectat.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la mostra BROK_1 s'ha seleccionat perquè ha presentat el valor de DOQ més baix i el percentatge d'eliminació d'HAPs més elevat. A més a més, de que es tracta d'un subproducte de la indústria surera (correspon majoritàriament a restes forestals) i per tant, forma part de la fracció de suro "no taponable".

En aquest estudi s'han realitzat quatre tasques:

1. Avaluar si l'aigua d'escorrentia en contacte amb la mostra de suro és apta per a la bullida de les planxes de suro.
2. Determinar la capacitat de depuració del suro, en agitació continua, amb l'aigua d'escorrentia.
3. Comprovar com afecta la terbolesa en la sorció dels HAPs pel suro.
4. Comprovar com afecta l'augment de la concentració inicial dels HAPs en la sorció. En aquest apartat, es pretén simular les fluctuacions de les concentracions d'aquests contaminants que es donen degut als diferents episodis de pluja.

4.3.3.1 Avaluació de la qualitat de l'aigua d'escorrentia en contacte amb la mostra de suro, en relació amb la seva reutilització en la bullida de les planxes

L'avaluació de la qualitat de l'aigua d'escorrentia, s'ha realitzat tenint en compte els paràmetres que s'han de complir per tal de poder ser utilitzada en el procés de bullida de les planxes. Aquests paràmetres i les seves especificacions estan establertes per Systecode (o "Código Internacional de Prácticas Taponeras").

En aquest cas, la mostra BROK_1 s'ha posat en contacte amb l'aigua d'escorrentia filtrada, i la mescla s'ha mantingut en agitació constant durant 24 hores seguint el mateix procés que en el cas del control de qualitat de la solució aquosa en contacte amb el suro (apartat 4.3.1).

Els resultats obtinguts per a cadascun dels paràmetres especificats en el Systecode i els VMAs es presenten en les taules 4.43 i 4.44.

Taula 4.43 Paràmetres i valors màxims admissibles de les aigües de bullida de les planxes de suro establerts per Systecode i resultats de la mostra BROK_1. Mitjana de les dos rèpliques.

PARÀMETRE	UNITATS	RESULTATS A	
		LES 24 HORES DE CONTACTE	VMAs
pH	Unitats de pH	7.04	$5.5 \leq \text{pH} \leq 9.5$
Terbolesa	UNT	8.15	< 4
Oxidabilitat	mg L ⁻¹ O ₂	4.6	< 5.0
Clor residual lliure	mg L ⁻¹ Cl ₂	< 0.1	< 0.1
Ferro	µg L ⁻¹	< 0.1	< 200
Manganès	µg L ⁻¹	< 20	< 50
Pesticides organoclorats (individual)	µg L ⁻¹	Taula 4.44	< 0.10
2,4,6 – tricloroanisol (TCA)	ng L ⁻¹	< 0.8 ¹	< 2
2,4,6 – triclorofenol (TCP)	µg L ⁻¹	< 0.004 ¹	< 0.10
2,3,4,6 – tetraclorofenol (TeCP)	µg L ⁻¹	< 0.004 ¹	< 0.10
Pentaclorofenol (PCP)	µg L ⁻¹	< 0.004 ¹	< 0.10

¹ Límit de detecció de la tècnica.

Taula 4.44 Concentració de pesticides ($\mu\text{g L}^{-1}$) a controlar en l'aigua de bullida segons Systecode i resultats de la mostra BROK_1. Mitjana de les dos rèpliques.

PESTICIDA	MITJANA A LES 24 HORES DE CONTACTE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ESPECIFICACIÓ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1,2,3,4 – tetraclorobenzè	< 0.08 ¹	< 0.10
1,2,3,5 – tetraclorobenzè	< 0.08 ¹	
1,2,4,5 – tetraclorobenzè	< 0.08 ¹	
Aldrín	< 0.08 ¹	
α – endosulfan	< 0.08 ¹	
β – endosulfan	< 0.08 ¹	
a – hexaclorociclohexà (a-HCH)	< 0.08 ¹	
b – hexaclorociclohexà (b-HCH)	< 0.08 ¹	
d – hexaclorociclohexà (d-HCH)	< 0.08 ¹	
γ – hexaclorociclohexà (γ -HCH) (lindà)	< 0.08 ¹	
Dieldrín	< 0.08 ¹	
Endrín	< 0.08 ¹	
Hexaclaroetà	< 0.08 ¹	
Heptaclor	< 0.08 ¹	
cis – epoxiheptaclor	< 0.08 ¹	
trans – epoxiheptaclor	< 0.08 ¹	
Hexaclorobenzè	< 0.08 ¹	
Hexaclaro-butadiè (HCBD)	< 0.08 ¹	
Isodrín	< 0.08 ¹	
Metoxiclor	< 0.08 ¹	
op – diclorodifenildicloroetilè (op-DDE)	< 0.08 ¹	
pp – diclorodifenildicloroetilè (pp'-DDE)	< 0.08 ¹	
op – diclorodifeniltricloroetà (op-DDT)	< 0.08 ¹	
pp' – diclorodifeniltricloroetà (pp'-DDT)	< 0.08 ¹	
op – diclorodifenildicloroetà (op-DDD)	< 0.08 ¹	
pp' – diclorodifenildicloroetà (pp'-DDD)	< 0.08 ¹	
Pentaclorbenzè	< 0.08 ¹	
Telodrín	< 0.08 ¹	

¹ Límit de detecció de la tècnica.

El pH, l'oxidabilitat, el clor residual lliure i el contingut de ferro i manganès han presentat valors inferiors als establerts per Systecode. Igualment, tots els pesticides estan per sota del VMA. Únicament la terbolesa (> 4 UNT) està per sobre el VMA.

Així doncs, en el cas de voler utilitzar l'aigua d'escorrentia per a la bullida de les planxes de suro, s'hauria de reduir la terbolesa que allibera el suro durant el tractament.

4.3.3.2 Capacitat de depuració del suro en agitació contínua amb l'aigua d'escorrentia i avaluació de l'efecte de la terbolesa

L'estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb l'aigua d'escorrentia fortificada amb una mescla d'HAPs, s'ha realitzat amb les condicions comentades anteriorment: mostra BROK_1 sotmesa a un procés de rentat, concentració inicial d'HAPs de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ i terbolesa 0 i 50 UNT.

A part de l'estudi de la capacitat de depuració del suro, també s'ha avaluat l'efecte de la terbolesa en la sorció dels HAPs utilitzant aigua d'escorrentia amb dos valors de terbolesa inicial: 0 i 50 UNT.

Pel control de la qualitat de l'aigua tractada, s'ha determinat el pH, la conductivitat, el contingut de polifenols, els sòlids en suspensió (SS), la terbolesa i la demanda química d'oxigen (DQO). La determinació de la capacitat d'eliminació d'HAPs de les mostres de suro, s'ha realitzat a partir del càlcul del percentatge d'eliminació de cada HAPs a les 24 hores de contacte i la determinació de la concentració final de cadascun d'ells durant els diferents temps d'operació

pH

Al igual que en el cas del control de qualitat de la solució aquosa (sense fortificar) en contacte amb el suro (apartat 4.3.1) i la solució aquosa fortificada amb HAPs (apartat 4.3.2), la mostra de suro en l'aigua d'escorrentia fortificada no afecta el pH de la solució (figura 4.43).

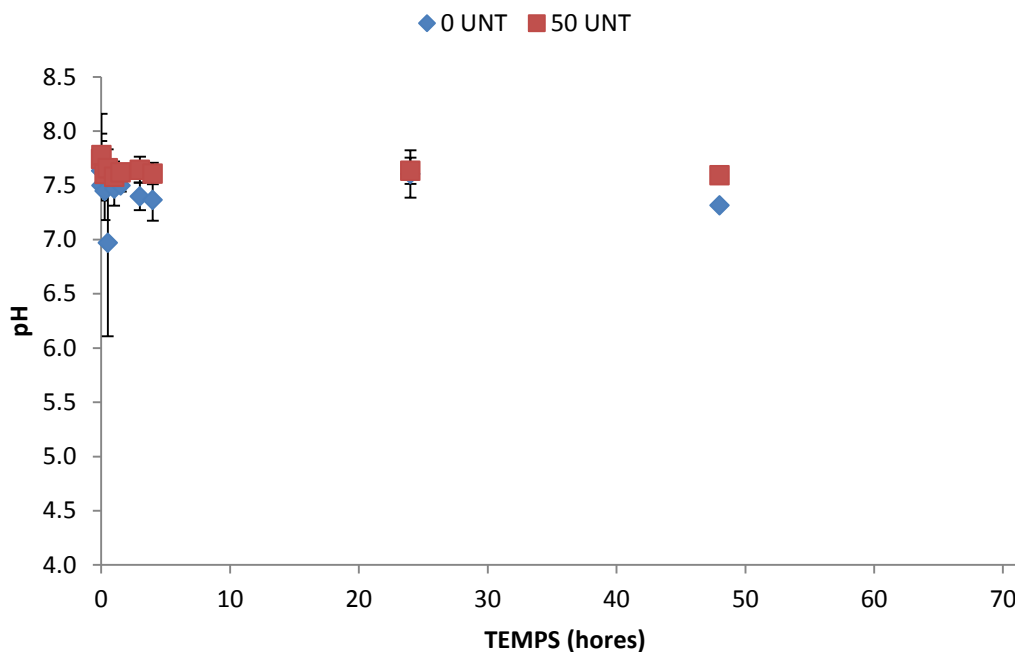


Figura 4.43 Evolució del pH de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) en contacte amb la mostra BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques (n=3).

El pH inicial i a les 24 hores és de 7.6 i 7.3 per a una terbolesa inicial de 0 UNT i 7.7 i 7.6 per a una terbolesa inicial de 50 UNT, respectivament.

Conductivitat

Al igual que en el cas del control de qualitat de la solució aquosa (sense fortificar) en contacte amb el suro (apartat 4.3.1) i la solució aquosa fortificada amb HAPs (apartat 4.3.2), la mostra de suro en l'aigua d'escorrentia fortificada no afecta la conductivitat de la solució (figura 4.44).

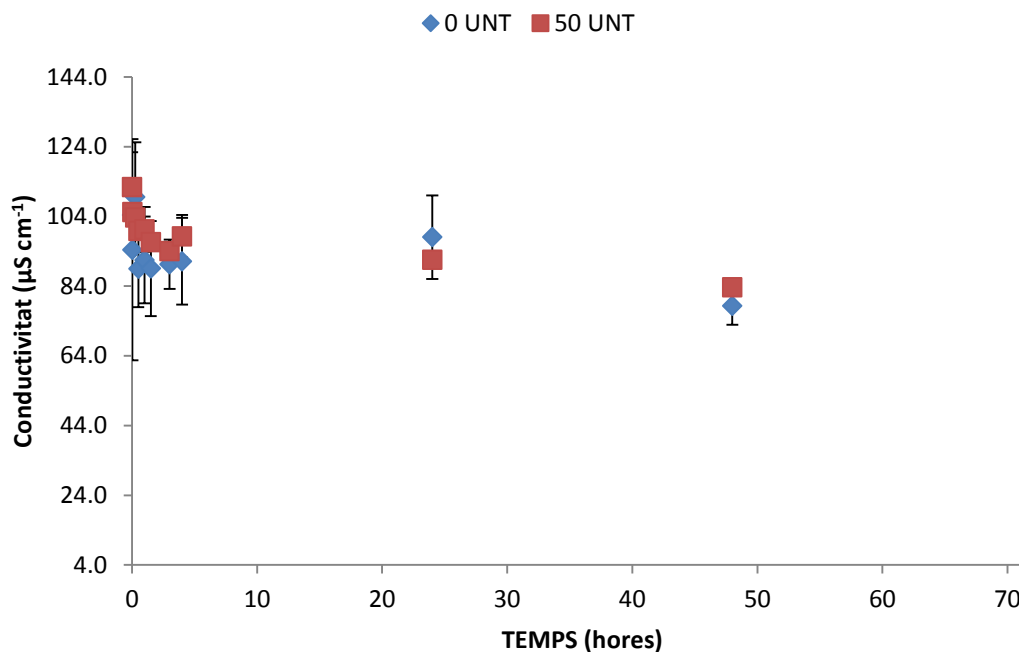


Figura 4.44 Evolució de la conductivitat de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) en contacte amb la mostra BROK_1, durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques (n=3).

La conductivitat es manté al llarg del temps independentment de la terbolesa inicial. La conductivitat inicial i a les 24 hores és 104.5 i 78.6 $\mu\text{S cm}^{-1}$ en el cas de terbolesa inicial 0 UNT i 112.5 i 86.7 $\mu\text{S cm}^{-1}$ en el cas de terbolesa inicial 50 UNT, respectivament.

Contingut de polifenols

El contingut de polifenols de l'aigua d'escorrentia fortificada amb HAPs, en contacte amb la mostra BROK_1, es mostra a la taula 4.45.

Taula 4.45 Contingut de polifenols (mg L^{-1}) de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) després de 1 minut i 24 hores de contacte amb BROK_1. Control, mitjana de les tres rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

	0 UNT		50 UNT	
	1 min	24 hores	1 min	24 hores
CONTROL	0.8	0.2	0.3	0.6
BROK_1	1.1 (0.6)	5.6 (1.2)	0.9 (0.0)	5.1 (1.9)

En totes les mostres, el contingut de polifenols augmenta a les 24 hores d'agitació. Després d'un minut d'agitació, les mostres han presentat un contingut de polifenols de 0.9 a 1.1 mg L^{-1} i a les 24 hores de 5.1 a 5.6 mg L^{-1} .

Tal i com s'ha comentat anteriorment, aquests polifenols no tenen caràcter tòxic (Conde *et al.* 1997, 1998, Santos 2010).

El contingut de polifenols no sembla estar relacionat amb la terbolesa inicial de la solució en contacte amb el suro.

Terbolesa

La terbolesa de l'aigua d'escorrentia fortificada amb HAPs, en contacte amb la mostra BROK_1, es mostra a la taula 4.46.

Taula 4.46 Terbolesa (UNT) de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) després de 1, 15 minuts i 24 hores de contacte amb BROK_1. Control, mitjana de les tres rèpliques i desviació estàndard entre parèntesi.

RD 1620/2007	Valor màxim admissible = 15 UNT					
	0 UNT			50 UNT		
	1 min	15 minuts	24 hores	1 min	15 minuts	24 hores
CONTROL	0.7	0.6	0.4	53.5	53.0	49.9
BROK_1	0.8 (0.1)	1.7 (0.7)	16.5 (0.2)	53.5 (10.7)	58.4 (9.8)	84.5 (16.3)

La mostra BROK_1 en contacte amb l'aigua d'escorrentia, en agitació constant, afecta la terbolesa, tan si es parteix d'una terbolesa inicial de 0 UNT com de 50 UNT: els controls sense suro han presentat una terbolesa inferior a les mostres. Aquests resultats coincideixen amb els obtinguts en els assaigs amb solució aquosa sense fortificar (apartat 4.3.1) i fortificada (apartat 4.3.2).

La terbolesa incrementa amb el temps de contacte de l'aigua d'escorrentia fortificada, independentment de la terbolesa inicial. A les 24 hores de contacte, la terbolesa incrementa a 16.5 UNT, en el cas de l'aigua sense terbolesa inicial i a 84.5 UNT a una terbolesa inicial de 50 UNT. En els dos casos, la terbolesa a les 24 hores, supera el VMA establert en el RD 1620/2007 per a la reutilització de l'aigua per a ús industrial (15 UNT).

Sòlids en suspensió

Els sòlids en suspensió (SS) de l'aigua d'escorrentia fortificada amb HAPs, en contacte amb la mostra BROK_1, es mostra a la figura 4.45.

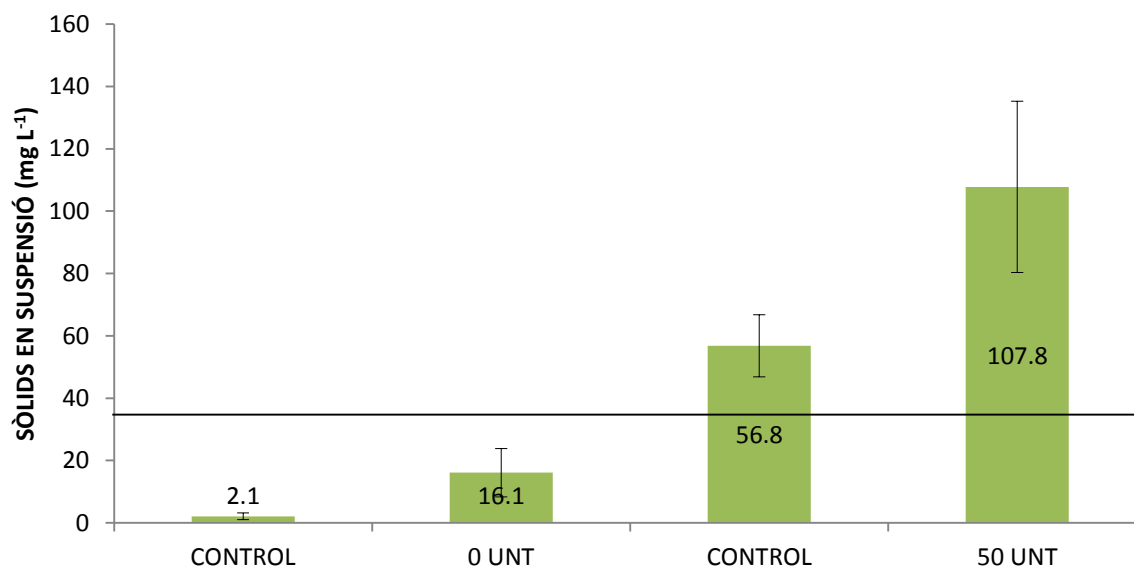


Figura 4.45 Sòlids en suspensió (mg L^{-1}) de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) en contacte amb la mostra BROK_1, durant 24 hores. Mitjana de les tres rèpliques ($n=3$). La línia marca el valor màxim admissible establert en el RD 1620/2007 i el RD 509/1996.

La mostra BROK_1 en contacte amb l'aigua d'escorrentia, en agitació constant, afecta els SS, tan si es parteix d'una terbolesa inicial de 0 UNT com de 50 UNT: els controls sense suro han presentat un contingut de SS inferior a les mostres.

La mostra BROK_1 en contacte amb l'aigua d'escorrentia amb una terbolesa inicial de 0 UNT compleixen el RD 1620/2007 i el RD 509/1996 pels SS.

Demanda química d'oxigen

La demanda química d'oxigen (DQO) de l'aigua d'escorrentia fortificada amb HAPs, en contacte amb la mostra BROK_1, es mostra a la taula 4.47.

Taula 4.47 DQO ($\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) de l'aigua d'escorrentia fortificada (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT), després de 24 hores de contacte amb BROK_1.

RD 509/1996	Valor màxim admissible = 125	
	0 UNT	50 UNT
CONTROL	1397	> 1500
BROK_1	182	156

La mostra BROK_1 en contacte amb l'aigua d'escorrentia, en agitació constant, disminueix la DQO a les 24 hores de contacte. Els valors de DQO a les 24 hores són

semblants en les dos terboleses inicials de 0 i 50 UNT (182 i 156 mg O₂ l⁻¹). Cap dels valors obtinguts compleix el RD 509/1996 per la DQO.

Eliminació d'HAPs

Tal i com s'ha comentat anteriorment, a part dels paràmetres relacionats amb la qualitat de l'aigua d'escorrentia fortificada, també s'ha avaluat la capacitat de les mostres de suro per eliminar HAPs. En aquest sentit, s'ha calculat la concentració i el percentatge d'eliminació de cada HAPs, en cada temps operatiu establert. A més a més, s'ha avaluat l'efecte de la terbolesa i la concentració d'HAPs inicial.

La influència de la terbolesa s'ha comprovat realitzant els assaigs amb aigua d'escorrentia amb dos valors inicials extrems: 0 i 50 UNT. L'efecte de la concentració inicial d'HAPs s'ha realitzat incrementant la concentració d'HAPs a diferents temps de l'assaig: al inici de l'assaig, s'ha realitzat una primera contaminació amb 2 µg L⁻¹ d'HAPs, s'ha mantingut 24 hores per tal de poder comparar aquests resultats amb els obtinguts anteriorment i, després, s'han realitzat tres injeccions més amb 2 µg L⁻¹.

El primer pas ha estat la realització dels controls o aigua d'escorrentia fortificada a la concentració d'HAPs i temps establerts, per tal de comprovar les possibles pèrdues d'HAPs al llarg de l'assaig (no degudes a les mostres).

Percentatge d'eliminació dels HAPs en els controls

Els percentatges d'eliminació del HAPs dels controls, o solucions sense suro, es mostren a la taula 4.48.

Taula 4.48 Coeficient octanol-aigua (log K_{ow}) i mitjana del percentatge d'eliminació dels HAPs de l'aigua d'escorrentia (terbolesa inicial de 0 i 50 UNT) fortificada a una concentració inicial de 2 µg L⁻¹ i sense mostra de suro.

HAPs	log K _{ow}	% ELIMINACIÓ	
		0 UNT	50 UNT
ACE	3.92	9.6	22.4
FEN	4.57	10.4	14.9
PIR	5.18	10.0	22.8
CRI	5.60	18.3	19.6

En general, a mesura que incrementa el pes molecular dels HAPs, augmenten els percentatges d'eliminació ja que aquests compostos presenten un coeficient de partició octanol-aigua (log K_{ow}) més elevat. Els HAPs de baix pes molecular (amb menys de 4 anells o log K_{ow}< 5) són més solubles en aigua mentre que, els d'alt pes

molecular són generalment insolubles en aigua i tenen més afinitat per adherir-se a les parets de vidre del reactor ($\log K_{ow} > 5$).

En el cas de la terbolesa inicial, els percentatges d'eliminació són més elevats a 50 UNT (de 14.9 a 22.8 %), respecte a 0 UNT (de 9.6 a 18.3 %). Aquest fet es degut a que els HAPs queden adsorbits a les partícules en suspensió.

Aquests percentatges d'eliminació s'han tingut en compte alhora de calcular el percentatge d'eliminació de cada HAPs en les mostres, per cada terbolesa i concentració d'HAPs.

Percentatge d'eliminació dels HAPs en les mostres a les 24 hores de contacte

Els percentatges d'eliminació dels HAPs, després de 24 hores de contacte amb BROK_1, es mostra a la taula 4.49.

Taula 4.49 Percentatges d'eliminació dels HAPs de l'aigua d'escorrentia fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs i els dos valors de terbolesa inicial després de 24 hores de contacte amb BROK_1.

HAPs	0 UNT	50 UNT
ACE	67.4	79.9
FEN	58.4	70.4
PIR	32.8	50.0
CRI	48.8	51.7

La mostra a BROK_1 a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ha presentat uns percentatges d'eliminació a les 24 hores del 32.8 al 67.4%, en el cas de l'aigua d'escorrentia a 0 UNT, i del 50.0 al 79.9% en el cas de l'aigua d'escorrentia a 50 UNT. L'ACE és el compost que més s'ha degradat (67.2 i 79.9%), seguit pel FEN (58.4 i 70.4%), PIR (32.8 i 50.0%) i CRI (48.8 i 51.7%).

En general, els percentatges obtinguts a partir d'una terbolesa inicial de 50 UNT (de 50 a 79.9%) són superiors als obtinguts a partir d'una terbolesa inicial de 0 UNT (32.8 a 67.4%). Igual que en el cas dels controls, aquest fet es degut a que els HAPs queden adsorbits a les partícules en suspensió.

Eliminació d'acenaftilè (ACE)

L'evolució de les concentracions d'ACE, al llarg de les 24 hores de contacte de amb BROK_1, es mostra a la figura 4.46.

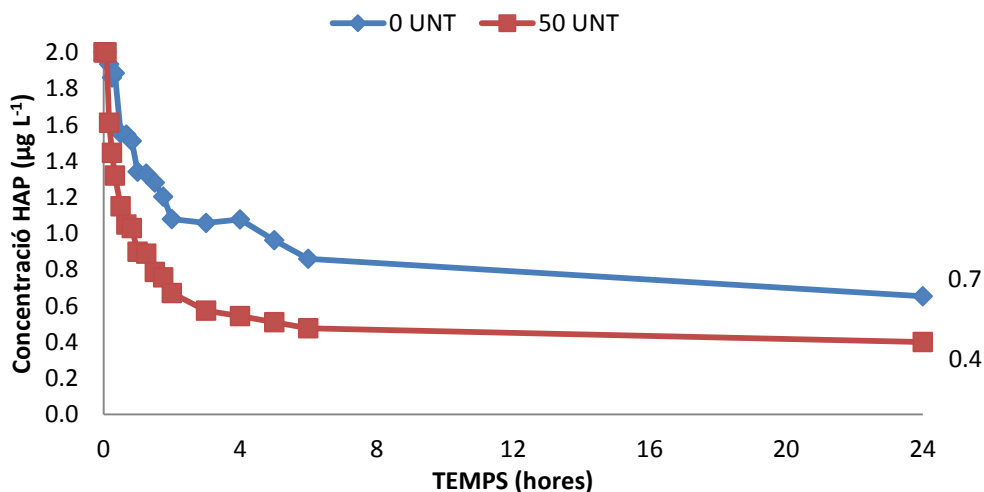


Figura 4.46 Concentració d'ACE de l'aigua d'escorrentia a dos terboleses inicials (0 i 50 UNT) fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques.

La mostra BROK_1 ha reduït el 80% de la concentració d'ACE a les 2 hores (50 UNT) i a les 6 hores (0 UNT).

La concentració final d'ACE és més baixa en el cas de la terbolesa inicial 50 UNT ($0.4 \mu\text{g L}^{-1}$) respecte 0 UNT ($0.7 \mu\text{g L}^{-1}$).

Eliminació de fenantrè (FEN)

L'evolució de les concentracions de FEN, al llarg de les 24 hores de contacte de amb BROK_1, es mostra a la figura 4.47.

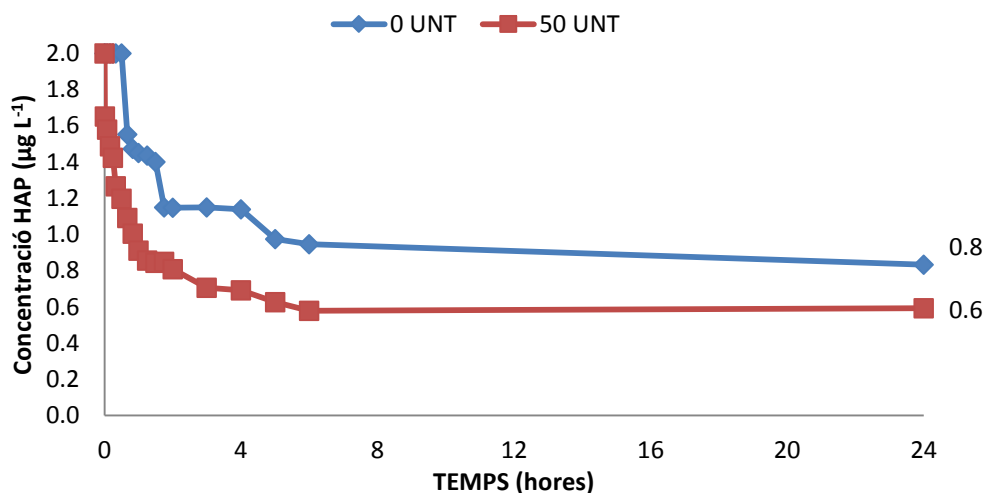


Figura 4.47 Concentració de FEN de l'aigua d'escorrentia a dos terboleses inicials (0 i 50 UNT) fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques.

La mostra BROK_1 ha reduït el 80% de la concentració de FEN als 90 minuts (50 UNT) i a les 5 hores (0 UNT).

La concentració final de FEN és més baixa en el cas de la terbolesa inicial 50 UNT ($0.6 \mu\text{g L}^{-1}$) respecte 0 UNT ($0.8 \mu\text{g L}^{-1}$).

Eliminació de pirè (PIR)

L'evolució de les concentracions de PIR, al llarg de les 24 hores de contacte de amb BROK_1, es mostra a la figura 4.48.

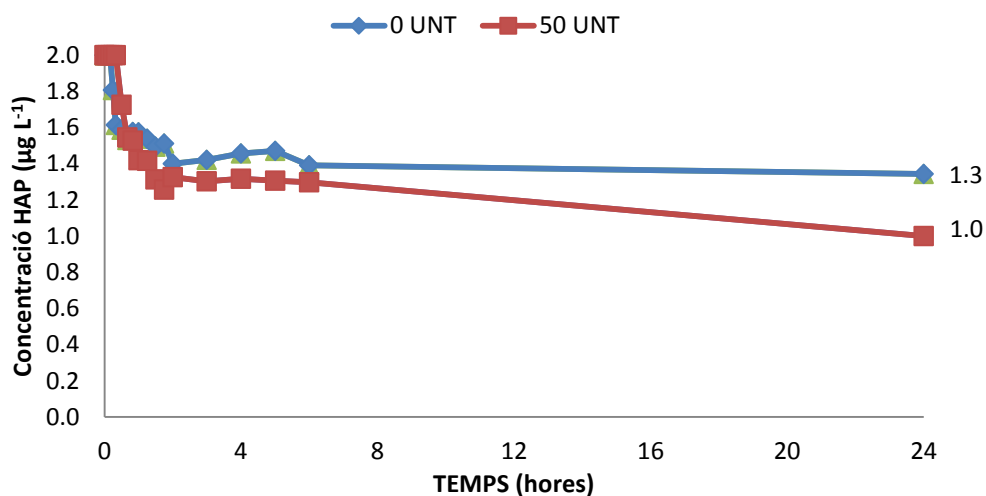


Figura 4.48 Concentració de PIR de l'aigua d'escorrentia a dos terboleses inicials (0 i 50 UNT) fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques.

La mostra BROK_1 ha reduït el 80% de la concentració eliminada als 105 minuts (50 UNT) i a les 2 hores (0 UNT).

La concentració final de PIR és més baixa en el cas de la terbolesa inicial 50 UNT ($1.0 \mu\text{g L}^{-1}$) respecte 0 UNT ($1.3 \mu\text{g L}^{-1}$).

Eliminació de crisè (CRI)

L'evolució de les concentracions de CRI, al llarg de les 24 hores de contacte de amb BROK_1, es mostra a la figura 4.49.

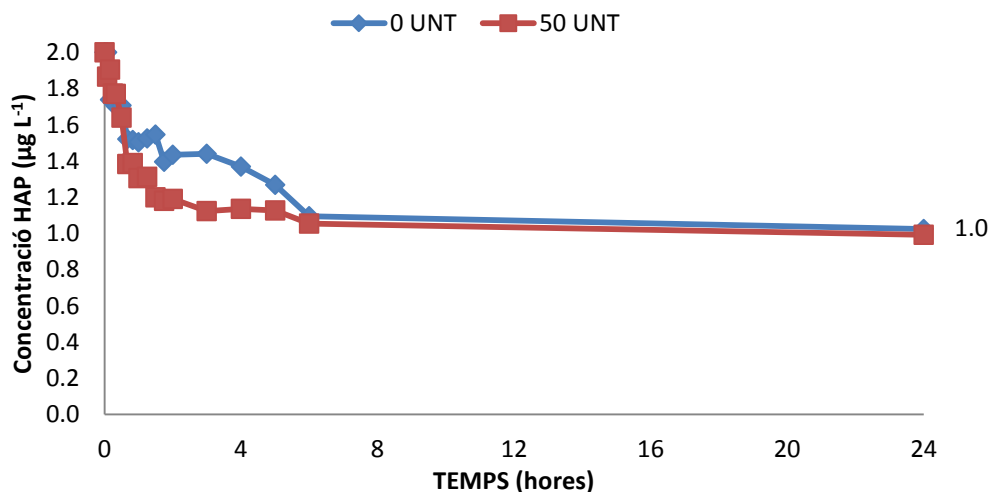


Figura 4.49 Concentració de CRI de l'aigua d'escorrentia a dos terboleses inicials (0 i 50 UNT) fortificada amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb BROK_1 durant 24 hores. Mitjana de les dos rèpliques.

La mostra BROK_1 ha reduït el 80% de la concentració eliminada als 60 minuts (50 UNT) i a les 5 hores (0 UNT).

La concentració final de CRI és igual a 0 UNT i 50 UNT ($1.0 \mu\text{g L}^{-1}$).

Tots els resultats de l'estudi de la capacitat de descontaminació del suro en contacte amb l'aigua d'escorrentia fortificada amb una mescla d'HAPs es presenten a la taula 4.50.

Taula 4.50 Resultats dels assaigs: aigua escorrentia + HAPs + suro a les 24 hores d'agitació.

	Unitats	VMA	BROK_1 (2-3 mm)	
			0 UNT	50 UNT
Contingut de polifenols	mg L^{-1}	-	5.6	5.1
Terbolesa	UNT	15 ¹	16.5	84.5
Sòlids en suspensió (SS)	mg L^{-1}	35 ^{1,2}	16.1	107.8
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	125 ²	182	156
% Eliminació HAPs³	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	51.8	63

¹ Establert en el RD 1620/2007; ² Establert en el RD 509/1996; ³ Mitjana dels percentatges d'eliminació de cada HAP.

Com es pot veure a la taula 4.50:

- ✓ Cap de les mostres compleix el VMA de DQO establert al RD 509/1996. No obstant, cal remarcar que l'augment de la DQO és probablement degut a l'alliberació de polifenols de caràcter antioxidant i per tant, no afegeix toxicitat a les aigües. En aquest cas, el valor de DQO no és una limitació per al seu ús.
- ✓ Cap de les mostres compleix el VMA de terbolesa establert al RD 1620/2007. En el cas de 0 UNT, la terbolesa és lleugerament superior al VMA. En el cas de 50 UNT, no es compleix perquè es parteix d'un valor inicial superior al VMA. D'acord Llopart-Mascarò *et al.* (2010), l'aigua d'escorrentia dels teulats presenta un valor mig de terbolesa de 14.8 UNT, molt inferior als 50 UNT que s'ha pres com a valor de referència en aquest estudi.
- ✓ A 0 UNT, es compleix el VMA de SS establert al RD 1620/2007 i RD 509/1996.
- ✓ La mostra ha presentat un percentatge d'eliminació d'HAPs superior al 50%. Cal destacar que la concentració inicial ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) és superior a la descrita per l'aigua d'escorrentia dels teulats (de 0.35 a $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$) (Göbel *et al.* 2007).
- ✓ Durant les primeres hores es dona el 80% de l'eliminació: entre els 60 minuts i 2 hores quan la terbolesa inicial és 50 UNT i entre les 2 hores i les 6 hores quan la terbolesa inicial és 0 UNT.
- ✓ El percentatge d'eliminació a 50 UNT és superior respecte 0 UNT (51.8 i 63%, respectivament).

4.3.3.3 Avaluació de l'efecte de la concentració de HAPs

A part de l'estudi de la capacitat de depuració del suro en contacte continu amb l'aigua d'escorrentia i l'avaluació de l'efecte de la terbolesa, també s'ha estudiat l'efecte de l'increment de la concentració d'HAPs al llarg del procés en la sorció.

En aquest cas, després de 24 hores d'agitació, s'han realitzat 3 injeccions més de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs: a les 24, 29 i 53 hores d'assaig. Els assaigs s'han mantingut 57 hores.

Eliminació d'acenaftilè (ACE)

L'evolució de les concentracions d'ACE, al llarg de les 57 hores de contacte de amb BROK_1, es mostra a la figura 4.50.

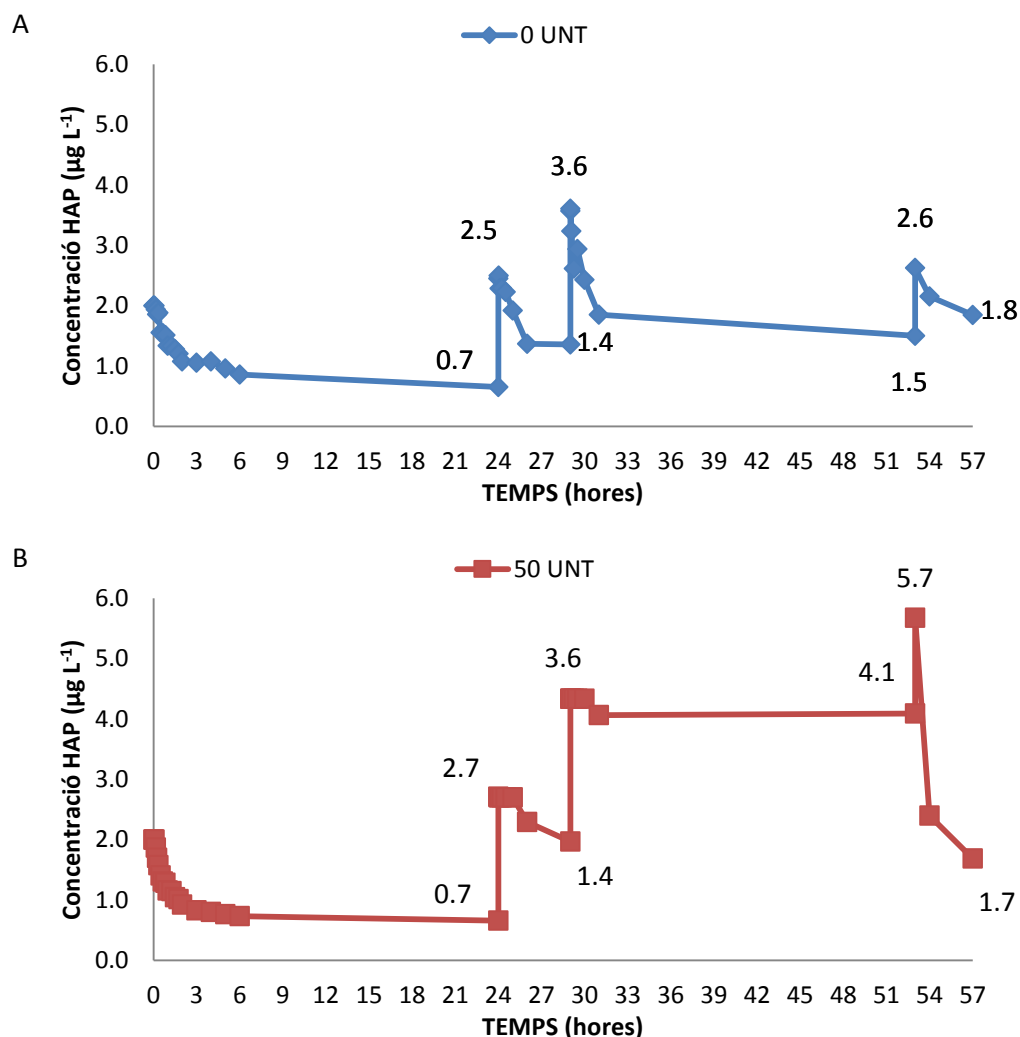


Figura 4.50 Concentració d'ACE de l'aigua d'escurrentia fortificada (al inici, 24, 29 i 53 hores) amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb la mostra BROK_1 durant 57 hores. Mitjana de les dos rèpliques. Terbolesa inicial 0 UNT (A) i 50 UNT (B).

BROK_1 disminueix la concentració d'ACE tot i els pics de contaminació puntuals. A les 57 hores, la mostra ha eliminat més del 50% del contaminant.

Els resultats obtinguts per les dos terboleses inicials són semblants tot i que, a les 57 hores, la concentració d'ACE és inferior a 50 UNT ($1.7 \mu\text{g L}^{-1}$) respecte 0 UNT ($1.8 \mu\text{g L}^{-1}$).

Eliminació de fenantrè (FEN)

L'evolució de les concentracions de FEN, al llarg de les 57 hores de contacte de amb BROK_1, es mostra a la figura 4.51.

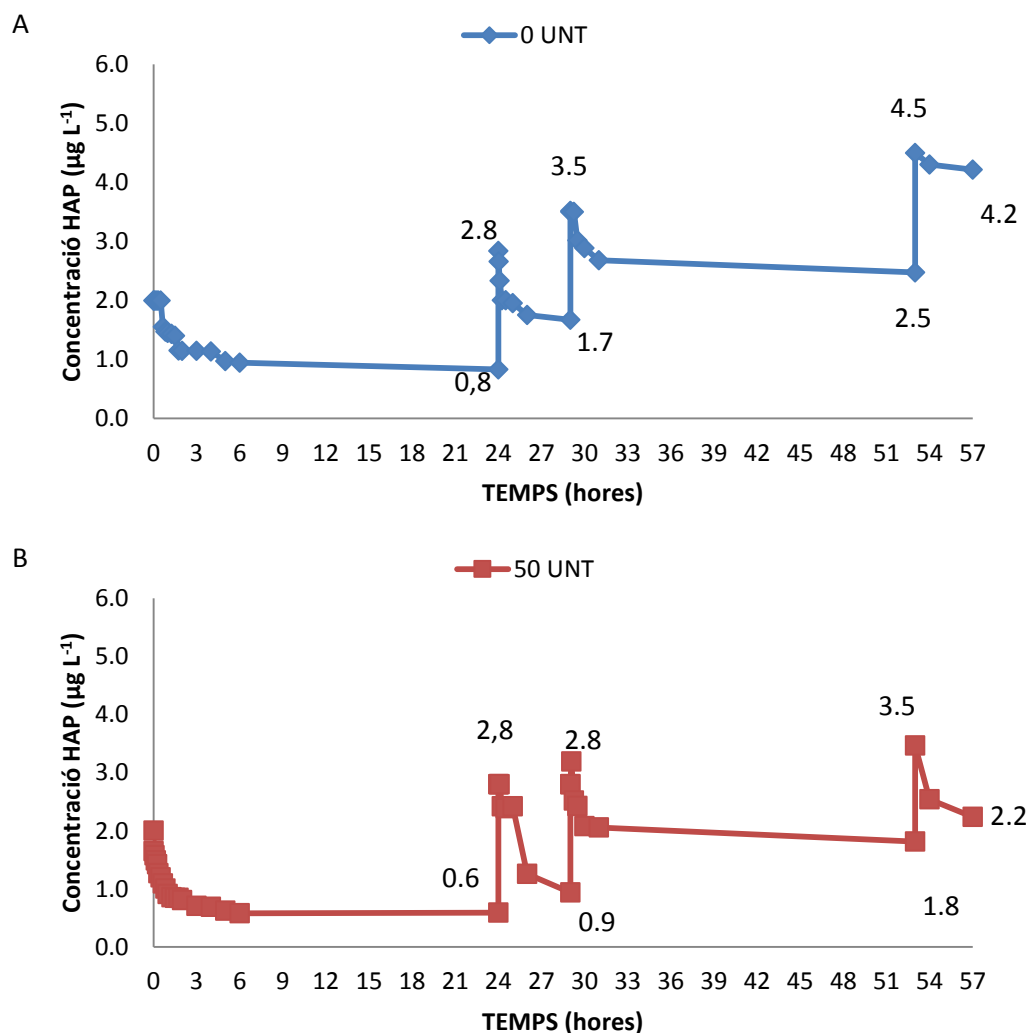


Figura 4.51 Concentració de FEN de l'aigua d'escurrentia fortificada (al inici, 24, 29 i 53 hores) amb 2 µg L⁻¹ d'HAPs en contacte amb la mostra BROK_1 durant 57 hores. Mitjana de les dos rèpliques. Terbolesa inicial 0 UNT (A) i 0 UNT (B).

BROK_1 disminueix la concentració de FEN tot i els pics de contaminació puntuals. A les 57 hores, la mostra ha eliminat més del 50% del contaminant (en el cas de 50 UNT).

A les 57 hores, la concentració de FEN és inferior a 50 UNT (2.2 µg L⁻¹) respecte 0 UNT (4.2 µg L⁻¹).

Eliminació de pirè (PIR)

L'evolució de les concentracions de PIR, al llarg de les 57 hores de contacte de amb BROK_1, es mostra a la figura 4.52.

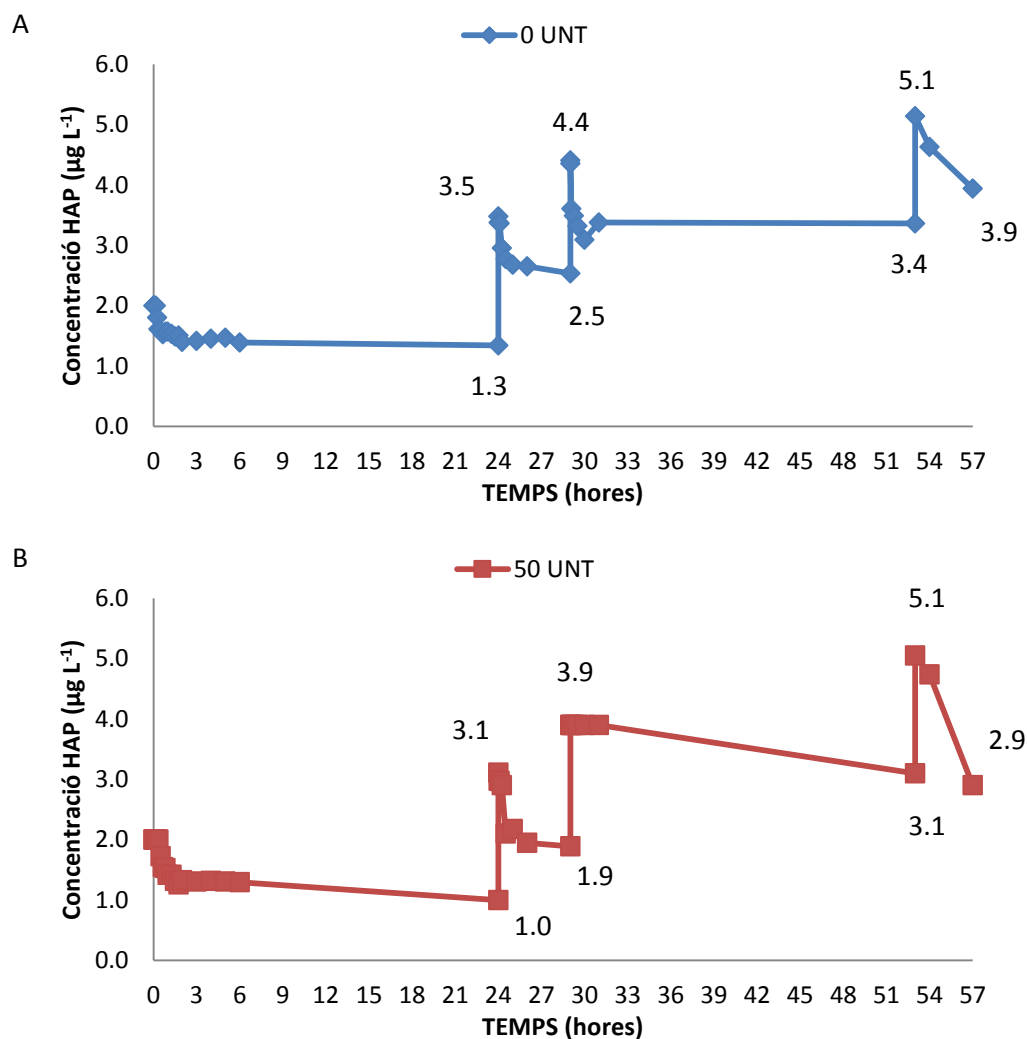


Figura 4.52 Concentració de PIR de l'aigua d'escurrentia fortificada (al inici, 24, 29 i 53 hores) amb 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb la mostra BROK_1 durant 57 hores. Mitjana de les dos rèpliques. Terbolesa inicial 0 UNT (A) i 0 UNT (B).

BROK_1 disminueix la concentració de PIR tot i els pics de contaminació puntuals. A les 57 hores, la mostra ha eliminat més del 50% del contaminant.

A les 57 hores, la concentració de PIR és inferior a 50 UNT (2.9 $\mu\text{g L}^{-1}$) respecte 0 UNT (3.9 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Eliminació de crisiè (CRI)

L'evolució de les concentracions de CRI, al llarg de les 57 hores de contacte de amb BROK_1, es mostra a la figura 4.53.

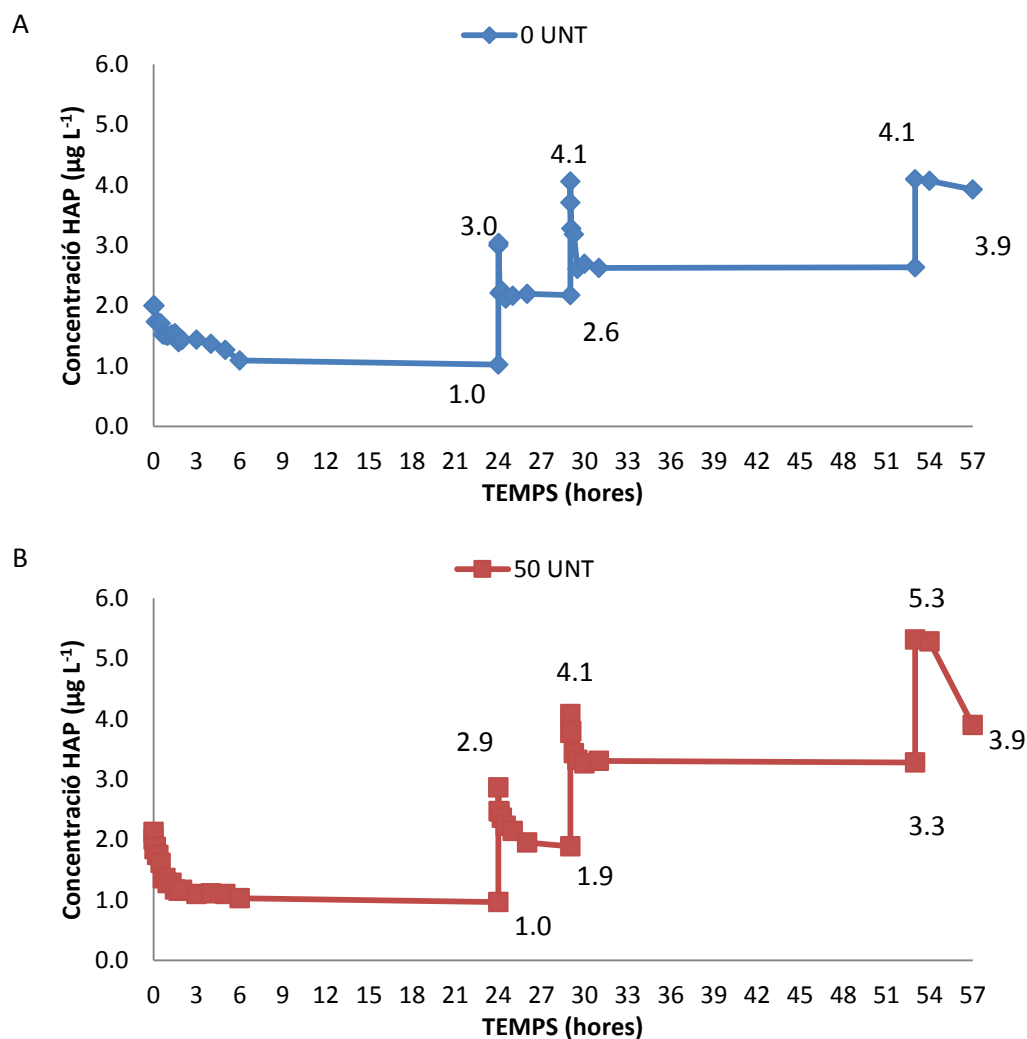


Figura 4.53 Concentració de CRI de l'aigua d'escurrentia fortificada (al inici, 24, 29 i 53 hores) amb $2 \mu\text{g L}^{-1}$ d'HAPs en contacte amb la mostra BROK_1 durant 57 hores. Mitjana de les dos rèpliques. Terbolesa inicial 0 UNT (A) i 0 UNT (B).

BROK_1 disminueix la concentració de CRI tot i els pics de contaminació puntuals. A les 57 hores, la mostra ha eliminat més del 50% del contaminant.

A les 57 hores, la concentració de CRI és igual a 0 UNT i 50 UNT ($3.9 \mu\text{g L}^{-1}$).

Els percentatges d'eliminació dels HAPs al llarg de les 57 hores es presenta a la taula 4.51.

Taula 4.51 Percentatges d'eliminació de BROK_1 durant els diferents temps d'agitació, concentracions i terboleses.

% ELIMINACIÓ								
Temps agitació	24 h		29 h		53 h		57 h	
Concentració inicial	2 µg L ⁻¹		4 µg L ⁻¹		6 µg L ⁻¹		8 µg L ⁻¹	
	0 UNT	50 UNT	0 UNT	50 UNT	0 UNT	50 UNT	0 UNT	50 UNT
ACE	67.4	79.9	66.0	57.7	75.0	62.3	76.9	78.9
FEN	58.4	70.4	58.2	76.5	58.7	69.7	47.3	72.0
PIR	32.8	50.0	36.5	52.8	43.9	48.3	50.7	63.8
CRI	48.8	51.7	45.5	52.7	56.0	45.4	50.9	51.3

Com es pot veure a la taula 4.51:

- ✓ Els percentatges d'eliminació dels HAPs són superiors quan la terbolesa inicial és 50 UNT (de 45.4 a 79.9%) respecte 0 UNT (de 32.8 a 76.9%). Igual que en el cas dels controls, aquest fet pot ser degut a que els HAPs quedarien adsorbits a les partícules en suspensió.
- ✓ A les dos terboleses, els percentatges d'eliminació a les 57 hores són superiors al 50%.
- ✓ A les 57 hores, l'ACE ha presentat uns percentatges d'eliminació superiors (76.9 i 78.9 %) respecte el FEN (47.3 i 60.3%), PIR (50.7 i 64.6%) i CRI (50.9 i 51.3%).
- ✓ Tot i incrementar la concentració d'HAPs al llarg del procés de sorció, la mostra de suro continua adsorbint al llarg del temps per tant, respon bé a les fluctuacions de les concentracions d'HAPs que es poden donar en l'aigua d'escorrentia.

A la taula 4.52 es presenten els resultats obtinguts en els tres apartats de l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs en un reactor en agitació continua.

Taula 4.52 Resultats de l'estudi del suro com a biosorbent d'HAPs presents en l'aigua d'escorrentia.

RESULTATS	
<p>CONTROL DE QUALITAT D'UNA SOLUCIÓ AQUOSA EN CONTACTE AMB EL SURO (AIGUA SENSE HAPs)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - El procés de rentat disminueix el contingut de polifenols, terbolesa, sòlids en suspensió i DQO. - Després del rentat, les tres mostres compleixen els VMAs establerts al RD 1620/2007 i RD 509/1996 per a la terbolesa, els SS i la DQO.
<p>ESTUDI DE LA CAPACITAT DE DESCONTAMINACIÓ DEL SURO EN CONTACTE AMB UNA SOLUCIÓ AQUOSA: AIGUA MILLI-Q FORTIFICADA AMB UNA MESCLA D'HAPs</p>	<ul style="list-style-type: none"> - El contingut de polifenols és superior en la mostra de diàmetre de partícula inferior donat que presenta major contingut de pols. - Totes les mostres compleixen el VMA de terbolesa establert al RD 1620/2007. - Totes les mostres compleixen el VMA dels sòlids en suspensió establert al RD 1620/2007 i RD 509/1996. - Cap de les mostres compleixen el VMA de DQO establert al RD 509/1996. - Totes les mostres han presentat un percentatge d'eliminació d'HAPs superior al 49%. El percentatge d'eliminació de la mostra BROK_1 (54.7%) és lleugerament superior a SURO_1 i SURO_2 (54.4 i 49.6%, respectivament). <ul style="list-style-type: none"> - A les 7 hores d'agitació, els percentatges d'eliminació són lleugerament inferiors o iguals als obtinguts a les 24 hores. - Els HAPs de baix pes molecular presenten majors percentatges d'eliminació respecte als d'alt pes molecular (65.3% i 44.5%, respectivament). - A mesura que incrementa la concentració inicial d'HAPs, disminueix el percentatge d'eliminació: 63.6%, 51.9% i 49.1% (0.02 µg L⁻¹, 2µg L⁻¹ i 20 µg L⁻¹ és respectivament).

<p style="text-align: center;">ESTUDI DE LA CAPACITAT DE DESCONTAMINACIÓ DEL SURO EN CONTACTE AMB UNA SOLUCIÓ AQUOSA: AIGUA D'ESCORRENTIA FORTIFICADA AMB UNA MESCLA D'HAPs</p>	<ul style="list-style-type: none"> - L'aigua d'escorrentia analitzada compleix els paràmetres establerts a Systecode (relatiu a les aigües de bullida), excepte en el cas de la terbolesa. - Cap de les mostres compleix el VMA de terbolesa establert al RD 1620/2007. - La mostra a terbolesa inicial 0 UNT, compleix el VMA de sòlids en suspensió establert al RD 1620/2007 i RD 509/1996. - Cap de les mostres compleixen el VMA de DQO establert al RD 509/1996. - La mostra ha presentat un percentatge d'eliminació d'HAPs superior al 50%: del 73.6% en el cas de l'ACE, 64.4% en el cas del FEN, 41.4% en el cas de PIR i 50.2% en el cas CRI. - El percentatge d'eliminació a 50 UNT és superior respecte 0 UNT (51.8 i 63%, respectivament). -El 80% d'eliminació es dona principalment durant les primeres hores d'agitació: entre els 60 minuts i dos hores quan la terbolesa inicial és 50 UNT i entre les 2 hores i les 6 hores quan la terbolesa inicial és 0 UNT.
--	--

Usos de l'aigua d'escorrentia tractada amb suro

La Política Ambiental Europea, en relació amb la gestió dels desbordaments durant l'època de pluja, inclou entre els seus principis fonamentals, la conservació, protecció i millora de la qualitat de l'aigua i la utilització racional d'aquest recurs natural. Dins aquest marc, un dels objectius és reduir el nivell de contaminació de les aigües superficials a causa de l'aigua d'escorrentia. La reducció de l'aigua d'escorrentia es pot plantejar a partir de la seva regeneració i reutilització en diferents usos.

La idea d'aquest estudi es basa en el tractament de l'aigua d'escorrentia obtinguda després del seu pas pels teulats i l'avaluació de la seva posterior reutilització. A partir dels resultats obtinguts es proposen els següents usos:

Aigua de bullida de les planxes de planxes de suro. En aquest cas, l'aigua d'escorrentia en contacte amb la mostra de suro BROK_1 dona una terbolesa de 8.15 UNT, pel que no compleix el VMA establert per Systecode (< 4) i caldria incorporar un procés de filtració.

Altres usos. La terbolesa que genera l'aigua d'escorrentia en contacte amb la mostra de suro BROK_1 va de 16.5 a 84.5 UNT, a 0 i 50 UNT de terbolesa inicial, respectivament. Per altra banda, els sòlids en suspensió (SS) van de 16.1 a 107.8 mg

L⁻¹, a 0 i 50 UNT de terbolesa inicial, respectivament. Tenint en compte que el tractament amb suro incrementa els paràmetres de terbolesa i SS i, que amb això se li ha d'afegir els valors que té l'aigua d'escorrentia pròpiament, alhora de valorar l'ús de l'aigua d'escorrentia regenerada s'han de controlar ambdós paràmetres. Tanmateix, cal a dir que estudis recents demostren que la terbolesa es pot reduir un 51% mitjançant una fase de presedimentació (Van Elsuwé *et al.* 2015). D'aquesta manera, es podria plantejar reposar l'aigua abans de tractar. Igualment i com en el cas de l'aigua de bullida de les planxes es pot plantejar la incorporació d'un sistema de filtració en funció de l'ús final que se li vulgui donar.

En el cas de partir d'aigües d'escorrentia amb una terbolesa inicial propera 0 UNT i d'acord amb el RD 1620/2007, es pot plantejar la reutilització de l'aigua d'escorrentia tractada per aquells usos en que els VMAs de terbolesa i SS són inferiors (taula 1.9) (no tenen VMAs per a la terbolesa i el VMA pels SS és 35 mg L⁻¹, el més elevat). Aquest seria es cas d'alguns usos agraris com el rec de pastures o l'aqüicultura; d'alguns usos industrials com les aigües de procés i neteja per a ús en la indústria alimentària; alguns usos recreatius com seria el cas de formar part de masses d'aigua en que està prohibit l'accés públic i; en alguns usos ambientals com el rec de boscos i zones verdes no accessibles al públic.

Pel que fa la càrrega contaminant o concentració d'HAPs, en aquest cas la mostra BROK_1 ha reduït d'un 51.8 a un 63% de la concentració inicial (2 µg L⁻¹), tenint en compte que aquesta concentració inicial és superior a la descrita per aigua d'escorrentia de teulats (de 0.35 a 0.6 µg L⁻¹) (Göbel *et al.* 2007). Tot i això, si considerem que el suro pot arribar a reduir al voltant del 57% de la càrrega inicial d'HAPs i, que aquesta en l'aigua d'escorrentia presenta una concentració d'HAPs de 0.6 µg L⁻¹, la concentració final (0.26 µg L⁻¹) compliria la mitja anual pel naftalè i la concentració màxima admissible pel naftalè i el benzo(a)pirè establerts en la Directiva 2013/39/UE. Igualment, es podria plantejar l'aplicació d'un segon tractament amb suro per tal d'incrementar els percentatges d'eliminació i complir les concentracions màximes admissibles de la resta d'HAPs, com l'antracè (0.1 µg L⁻¹) o el fluorantè (0.12 µg L⁻¹).

Els resultats obtinguts demostren que el suro és un bon biosorbent pel tractament d'aigües d'escorrentia, tot i incrementar la concentració d'HAPs al llarg del procés de sorció, continua adsorbint al llarg del temps i per tant, s'adapta a les fluctuacions de les concentracions d'HAPs.

Finalment, destacar que la mostra seleccionada (BROK_1) és un subproducte de la indústria surera i correspon a suro procedent de restes forestals de tipus suro pelegrí, matxot, xaspa, zapata, suro extret de zones afectades per incendis forestals o mostres

de suro amb desviacions físiques o sensorials. Així doncs, aquest material forma part de la fracció “no taponable”. L’aplicació d’aquesta fracció de suro com a biosorbent, implica un increment de seu valor afegit i contribueix al desenvolupament de noves aplicacions industrials amb suro. Tanmateix això contribueix a diversificar, enfortir i fer més competitiu el sector surer.

La resta de mostres analitzades (SURO_1 i SURO_2) han presentat valors molt semblants a la mostra BROK_1 amb la diferència que formen part de la fracció de suro “taponable” i, que per tant, ja tenen un valor afegit elevat.

Comparació de la capacitat de sorció d’HAPs del suro obtinguda en el reactor, respecte altres sistemes de tractament d’aigües d’escorrentia

El suro com a biosorbent d’HAPs presents en l’aigua d’escorrentia presenta un percentatge d’eliminació d’HAPs del 51.8%, a les 24 hores, en un reactor continu i a concentracions inicials de $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Pel que fa al tractament de l’aigua d’escorrentia es pot comparar aquest sistema amb altres sistemes de tractament terciari o processos que eliminen els contaminants dissolts. En general, hi ha dos tipus de tractament terciaris: els que es basen en filtres adsorbents i els aiguamolls construïts.

Pel que fa als filtres adsorbents, es tracta d’una tecnologia molt prometedora per tal de reduir tan els contaminants dissolts com els que es troben adherits a les partícules. Un dels factors que condiciona el rendiment d’aquest sistema és l’adsorbent que forma el filtre: carbó actiu, torba, zeolites o sorra, per exemple. Hi ha diversos estudis que avaluen aquests sistemes i els percentatges d’eliminació d’HAPs canvien en funció d’altres condicions d’estudi com serien: la concentració inicial o els temps d’assaig. Fuerhacker *et al.* (2011) obtenen uns percentatges d’eliminació d’HAPs del 83% a partir d’un filtre format per una combinació de carbó actiu, vermiculites, zeolites i sorra després de divuit mesos de tractament d’una aigua d’escorrentia a una concentració inicial de 0.0005 a $0.085 \mu\text{g L}^{-1}$. En el cas de Zhou *et al.* (2003), al llarg de dos anys, obtenen percentatges d’eliminació d’HAPs del 95%. Els resultats obtinguts en aquest estudi són superiors als descrits per Boving i Neary (2007) que elaboren filtres a partir d’un biosorbent o fibres de fusta i descriuen un percentatge d’eliminació d’HAPs del 18.5 a 35.6% després de una a nou setmanes de tractament.

En el cas dels aiguamolls construïts, Terzakis *et al.* (2008) obtenen un percentatge d’eliminació del 59% d’una mescla d’HAPs.

El suro com a biosorbent pel tractament de l’aigua d’escorrentia, aplicant un sistema com el reactor, ha presentat un percentatge d’eliminació d’HAPs semblants al descrits per altres sistemes.

Aplicacions futures

El suro es presenta com a un bon biosorbent per a l'eliminació d'HAPs presents en aigües d'escorrentia.

La seva aplicació a escala industrial es podria plantejar de diferents formes:

- ✓ Implantació d'un reactor industrial amb agitació constant, tal i com s'ha realitzat en aquest estudi.
- ✓ Com a part d'un tractament terciari en sistemes de tractament d'aigües d'escorrentia, ja sigui com a biosorbent d'un sistema de filtració o com a substrat d'un aiguamoll construït.
- ✓ Com a biosorbent d'algun altre sistema de tractament ja implantat donat que es tracta d'un material molt versàtil. Seria el cas, per exemple, de la utilització del suro com a element addicional d'una depuradora.

4.3.4 AVALUACIÓ DE LA REUTILITZACIÓ DE LES AIGÜES D'ESCORRENTIA PER A LA BULLIDA DE LES PLANXES DE SURO. ESTUDI ECONÒMIC DEL PROCÉS

El sector surer engloba un conjunt d'empreses que es dediquen, en major o menor grau, a la transformació de les planxes de suro. El fet de treballar amb una matèria primera natural, renovable, biodegradable i reciclable ha caracteritzat aquest sector per desenvolupar un tipus d'activitat industrial respectuosa amb el medi ambient, que ha intentat mantenir amb la millora continua dels seus processos de transformació.

En general, aquests processos no presenten un impacte ambiental important. L'activitat que implica un major cost, ambientalment parlant, és la bullida de les planxes de suro. Actualment, hi ha dos sistemes de bullida: el tradicional, o de caldera, i el d'aspersió. En els dos casos, es tracta de sotmetre les planxes a un tractament de rentat amb aigua calenta (aproximadament 100°C) per tal de netejar el suro, fer-lo més manejable, disminuir la càrrega microbiana i minimitzar els defectes sensorials. En principi, s'aconsella no acumular l'aigua resultant de la bullida i per tant, no es pot reutilitzar.

La possibilitat de tractar l'aigua d'escorrentia per tal de reutilitzar-la en la bullida de les planxes de suro, disminuiria el volum d'aigua d'escorrentia i el consum d'aigua durant una activitat industrial. Abans de plantejar l'aplicació d'aquest sistema, cal realitzar un estudi de viabilitat preliminar.

L'estudi de viabilitat referent a l'aplicació del suro com a biosorbent d'un tractament d'aigua d'escorrentia per a la bullida de les planxes de suro s'estructura en 3 apartats:

- ✓ Estalvi d'aigua en funció de la disponibilitat d'aigua d'escorrentia i consum d'aigua relacionat amb l'activitat.
- ✓ Proposta de disseny d'un sistema de tractament i valoració econòmica.
- ✓ Justificació de la inversió.

Estalvi d'aigua en funció de la disponibilitat d'aigua d'escorrentia i consum d'aigua relacionat amb l'activitat

Per a calcular el volum d'aigua que es gasta en el procés de bullida, s'han considerat els dos sistemes: caldera i aspersió. La caldera gasta uns 1000 L d'aigua al dia i l'aspersió uns 600 L. Tenint en compte que, generalment, i en funció del volum d'activitat de l'empresa, es sol bullir dos cop a la setmana, es gasten uns 88.000 L i 52.800 L d'aigua a l'any pel sistema de caldera i aspersió, respectivament (s'han comptat 11 mesos donat que durant el mes d'agost no es prepara matèria primera).

Per altra banda, pel que fa al volum d'aigua d'escorrentia disponible a Palafrugell, s'ha tingut en compte la pluviometria mitjana dels darrers cinc anys (http://www.meteopalafrugell.net/resum_dades.asp) i una superfície de recol·lecció de 20 m². D'acord amb aquestes consideracions es podrien aprofitar 10.833 L d'aigua d'escorrentia a l'any.

Suposant que podem aprofitar tota aquesta aigua d'escorrentia, pel sistema de caldera suposaria un estalvi del 12.3% del consum d'aigua i en el cas del sistema d'aspersió, suposaria un estalvi del 20.5%.

Proposta de disseny d'un sistema de tractament i valoració econòmica

Tal i com s'ha esmentat en l'apartat 4.3.3.2, per a la reutilització de l'aigua d'escorrentia en la bullida de les planxes de suro, s'hauria d'incorporar un sistema de filtració per complir les especificacions de Systecode. Cal tenir en compte que, després del tractament amb suro, l'aigua d'escorrentia compleix tots els paràmetre establerts, excepte la terbolesa.

El sistema que es proposa es basa en un reactor de tanc agitat on, primer s'incorporaria el granulat de suro per reduir la concentració d'HAPs i després, un filtre per tal de reduir la terbolesa i els sòlids en suspensió (generats després del contacte). Les etapes del tractament de l'aigua d'escorrentia que es proposa són: presedimentació, agitació i filtració (figura 4.54).

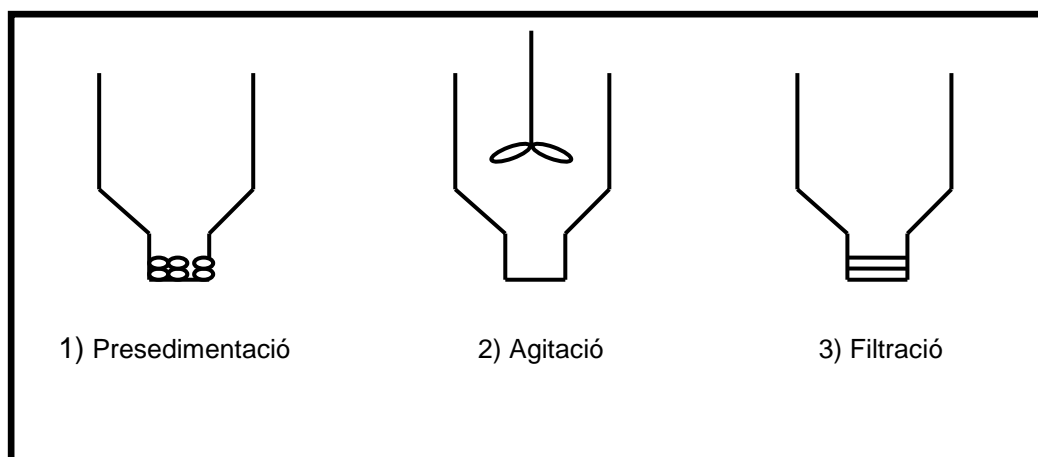


Figura 4.54 Etapes del procés de tractament de l'aigua d'escorrentia amb el disseny proposat.

Les característiques del reactor i del procés serien:

1. L'aigua de pluja i l'aigua d'escorrentia es recolliria en un reactor obert per la part de dalt. El reactor es col·locaria tocant una de les parets de l'empresa per tal de recollir l'aigua d'escorrentia que es genera en el teulat.
En aquest cas, es planteja un reactor de tanc agitat amb una capacitat de 2000 L, obert per la part de dalt per tal de permetre l'entrada d'aigua d'escorrentia i amb la part de sota en forma d'embut, per a facilitar la sedimentació de les partícules.
Un cop recollida l'aigua, es deixaria sedimentar unes hores i es recolliria la part inferior de sòlids sedimentats. Estudis realitzats pel nostre grup, han demostrat que en aigües d'escorrentia, aquest senzill procés redueix la terbolesa en un 51% (Van Elsuwé *et al.* 2015). Aquest procés no suposa cap cost i allargaria la vida del filtre.
2. El reactor tindrà incorporat un sistema d'agitació d'hèlix. Després de la sedimentació, s'introduiria el granulat de suro (mantenint la proporció suro/aigua de 0.3 g / 0.1 L) i s'iniciaria l'agitació. Els temps d'agitació dependran de la concentració d'HAPs de l'aigua a tractar.
3. El sistema també disposarà d'un sistema de filtració. Aquest s'aplicaria després de l'agitació per tal de reduir la contaminació física que s'ha generat de l'agitació. Aquest sistema consistirà en un llit de suro confinat entre dos reixes metàl·liques amb petites perforacions (de diàmetre de porus inferior a 0.2 µm). Estudis recents, han evidenciat que el suro es tan bon medi filtrant com el convencional llit de sorra i grava (Van Elsuwé *et al.* 2015). Aquests estudis s'han provat a diferents alçades de columnes, i constaten que, prèviament a una fase de presedimentació:

(1) una columna de 5 cm pot reduir el 21.98% de la terbolesa inicial, partint d'una aigua d'escorrentia amb 30 UNT; i el 19.42% si l'aigua d'escorrentia inicial és 70 UNT.

(2) una columna de 15 cm pot reduir el 44.36% de la terbolesa inicial, partint d'una aigua d'escorrentia amb 30 UNT; i el 40.10% si l'aigua d'escorrentia inicial és 70 UNT.

(3) una columna de 24 cm pot reduir el 73.50% de la terbolesa inicial, partint d'una aigua d'escorrentia amb 30 UNT; i el 73.45% si l'aigua d'escorrentia inicial és 70 UNT.

Finalment, el pressupost d'aquest disseny es presenta a la taula 4.53.

MATERIAL	PREU (€)
Reactor de 2000 L amb agitació	2500
Agitador vertical industrial	1273
Separadors metàl·lics pel filtre	500
TOTAL	4273

Taula 4.53 Pressupost del disseny proposat.

Tot i que, s'ha proposat l'aplicació d'aquest sistema a la indústria surera per la seva proximitat al biosorbent aplicat, també es podria aplicar a altres sectors industrials que utilitzin aigua en algun dels seus processos.

Justificació de la inversió

El sistema proposat implica un estalvi del 12.3 al 20.5% d'aigua anuals. Tot i que, econòmicament parlant, suposa una inversió que s'amortitzaria a llarg termini, cal tenir en compte la implicació en termes de sostenibilitat: el tractament de l'aigua d'escorrentia implica una reducció del seu volum i per tant, una disminució de la contaminació dels medis aquàtics receptors.

Tanmateix, l'aplicació d'un d'aquests sistemes de tractament en un sector com el surer, reforça encara més la seva implicació en el desenvolupament d'una indústria ambientalment sostenible.

4.4 CAPACITAT DE BIODEGRADACIÓ D'ANTRACÈ EN SURO

Un cop s'ha comprovat l'efectivitat del suro com a biosorbent d'HAPs present en l'aigua d'escorrentia, s'ha procedit a l'avaluació de la capacitat de biodegradació dels HAPs prèviament adsorbits. En aquest apartat, es pretén avaluar i comparar la capacitat de biodegradació d'antracè (HAP que s'ha pres com a representatiu) present en mostres de suro, de sis fongs: 3 fongs filamentosos descrits en mostres de suro (o fongs no ligninolítics) i 3 fongs ligninolítics amb capacitat de biodegradació d'HAPs descrita en altres estudis (taula 4.54).

Taula 4.54 Fongs ligninolítics i no ligninolítics seleccionats per aquest estudi.

GRUP	ESPÈCIE
Fongs no ligninolítics	<i>Penicillium simplicissimum</i>
	<i>Mucor racemosus</i>
	<i>Aspergillus niger</i>
Fongs ligninolítics	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>
	<i>Pleurotus ostreatus</i>
	<i>Irpex lacteus</i>

La mostra de suro contaminada a 0.46 mg g^{-1} d'antracè s'ha inoculat amb cadascun del sis fongs. Aquests sistemes de fermentació sòlida s'han mantingut durant quatre períodes de temps: 0, 16, 30 i 61 dies i, després, s'han sotmès a un procés d'extracció d'antracè per tal de quantificar-lo i calcular el percentatge d'eliminació. Finalment, en el cas de *P. simplicissimum* i *I. lacteus*, s'han identificat els metabòlits generats durant la biodegradació i, en el cas de *P. simplicissimum* a més, s'ha proposat una via de degradació d'antracè a partir dels resultats obtinguts

4.4.1 CAPACITAT DE BIODEGRADACIÓ D'ANTRACÈ

La concentració d'antracè obtinguda als 0 dies correspon a la concentració inicial, a partir de la qual s'han calculat els percentatges d'eliminació als 16, 30 i 61 dies (figura 4.55).

El control, que s'ha preparat amb la mostra de suro contaminada amb antracè sense fong, ha presentat un percentatge d'eliminació d'antracè inferior l'1%. Així doncs, els percentatges d'eliminació obtinguts corresponen únicament, a l'activitat dels fongs inoculats.

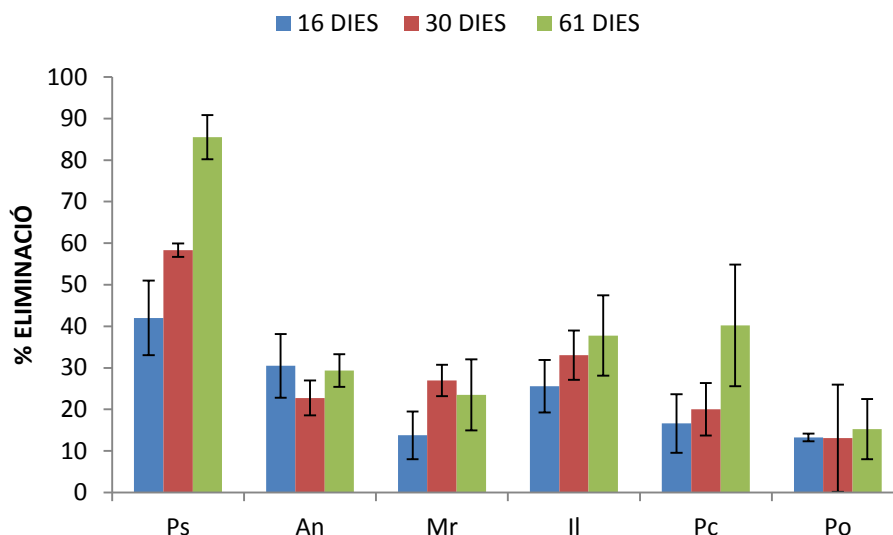


Figura 4.55 Percentatge d'eliminació d'antracè present en el suro a partir del contacte amb 3 fongs no ligninolítics (Ps: *Penicillium simplicissimum*; An: *Aspergillus niger*; Mr: *Mucor racemosus*) i tres fongs ligninolítics (Il: *Irpex lacteus*; Pc: *Phanerochaete chrysosporium*; Po: *Pleurotus ostreatus*) després de 16, 30 i 61 dies d'incubació. Mitjana de les dos rèpliques.

Tal i com es pot veure a la figura 4.55, tots els fongs han eliminat antracè després de 61 dies d'inoculació. Als 16, 30 i 61 dies, *P. simplicissimum* ha presentat els percentatges d'eliminació d'antracè més grans (42, 58.3 i 85.5%, respectivament) i *P. ostreatus* els percentatges d'eliminació més petits (13.3, 13.1 i 15.2%, respectivament) respecte la resta de fongs.

Aquests resultats coincideixen amb el creixement fúngic observat en les mostres de suro contaminades amb antracè (figura 4.56).



Figura 4.56 Creixement fúngic en el control (C), suro contaminat amb antracè inoculat amb *P. ostreatus* (Po) i *P. simplicissimum* (Ps) després de 61 dies. Les imatges corresponen a les mostres de suro durant el procés de filtració.

Durant el procés de filtració de les mostres de suro (procés previ a l'extracció de l'antracè), les mostres inoculades amb *P. ostreatus* són molt semblants a la mostra control sense inòcul, i no s'observa creixement fúngic. Per contra, en la mostra inoculada amb *P. simplicissimum* s'observen restes de miceli entre la mostra de suro.

Excepte *P. simplicissimum* als 61 dies de fermentació sòlida (85.5%), els percentatges d'eliminació d'antracè són superiors en els fongs ligninolítics: *I. lacteus* (37.8%) i *P. chrysosporium* (40.2%), respecte els no ligninolítics: *A. niger* (29.4%) i *M. racemosus* (23.5%).

En general, el percentatge d'eliminació d'antracè incrementa amb el temps de fermentació, excepte en el cas d'*A. niger* i *P. ostreatus*, que es mantenen més o menys constants a partir dels 16 dies, i *M. racemosus* que es mantenen constants a partir dels 30 dies. En el cas *P. simplicissimum*, la disminució del contingut d'antracè al llarg del temps es pot veure a la figura 4.57, on es mostren els pics cromatogràfics detectats al llarg dels diferents temps d'operació.

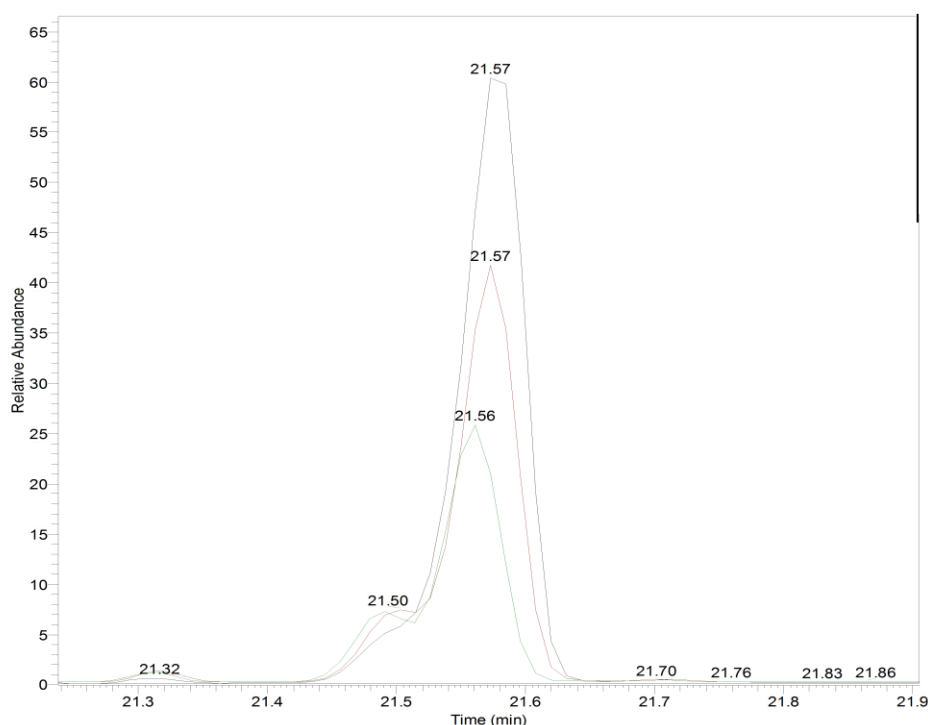


Figura 4.57 Cromatograma dels extractes de *P. simplicissimum* on es mostra el pic d'antracè després de 0 dies (negre), 16 dies (vermell) i 61 dies (verd) d'incubació.

La taula 4.55 mostra un recull dels percentatges d'eliminació d'antracè descrits per quatre dels fongs seleccionats en aquest estudi. En el cas de *P. simplicissimum* i *M. racemosus* no s'han trobat referències anteriors a aquest estudi.

Taula 4.55 Percentatges de degradació d'antracè pels fongs ligninolítics i no ligninolítics seleccionats i condicions dels assaigs, descrits en altres estudis.

ORGANISME	SUBSTRAT	CONCENTRACIÓ INICIAL D'ANTRACÈ	pH	T (°C)	TEMPS D'INCUBACIÓ (DIES)	% ELIMINACIÓ	REFERÈNCIA
<i>Irpex lacteus</i>	Suro contaminat	0.017 g L ⁻¹	-	28	61	37.8	Aquest estudi
	Sòl sec esterilitzat	0.05 g L ⁻¹	-	26	90	49	Novotný <i>et al.</i> (2009)
	Medi de cultiu líquid	0.025 g L ⁻¹	-	-	50	>95	Cajhaml <i>et al.</i> (2002)
		0.025 g L ⁻¹	-	-	50	77.7-99.2	Cajhaml <i>et al.</i> (2008)
		0.025 g L ⁻¹	-	28	14	60	Novotný <i>et al.</i> (2009)
	Sòl contaminat	0.7 mg Kg ⁻¹	-	15	120	32	Byss <i>et al.</i> (2008)
		32 mg Kg ⁻¹	-	15	120	38	
	Sòl esterilitzat	18.8 mg Kg ⁻¹	-	-	35	60.6	Borràs <i>et al.</i> (2010)
		14.2 mg Kg ⁻¹			70	42.9	
	Sòl sense esterilitzar	18.8 mg Kg ⁻¹	-	-	35	47.3	Borràs <i>et al.</i> (2010)
		14.2 mg Kg ⁻¹			70	47.8	
	Sòl industrial	229 mg Kg ⁻¹	6.49	26	98	72.9	Bhatt <i>et al.</i> (2002)
99 mg Kg ⁻¹		6.85	26	98	47.8		
Sorra de quars estèril	1.6 g L ⁻¹	-	28	42	69.4	Leonardi <i>et al.</i> (2008)	
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Suro contaminat	0.017 g L ⁻¹	-	28	61	40.2	Aquest estudi
	Medi de cultiu líquid	0.05 g L ⁻¹	-	39	27	98	Bumpus (1989)
		1 g L ⁻¹	-	-	28	99.2	Field <i>et al.</i> (1992)
		0.01 g L ⁻¹	-	37	4	58	Krivobok <i>et al.</i> (1998)
	Sòl esterilitzat	5 mg Kg ⁻¹	7	30	42	92.6	Bishnoi <i>et al.</i> (2008)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Suro contaminat	0.017 g L ⁻¹	-	28	61	15.2	Aquest estudi
Sòl contaminat amb creosota	0.7 mg Kg ⁻¹	-	15	120	64	Byss <i>et al.</i> (2008)	
	32 mg Kg ⁻¹				77		
Medi de cultiu líquid	0.5 g L ⁻¹	-	22	12	62	Schützendübet <i>et al.</i> (1999)	
	8.3 g L ⁻¹	-	28	21	74	Benzalel <i>et al.</i> (1996)	
Sòl contaminat	220 mg Kg ⁻¹	-	-	84	50	Eggen and Sasek (2002)	
Sorra de quars estèril	1.6 g L ⁻¹	-	28	42	78	Leonardi <i>et al.</i> (2008)	
Sòl industrial	229 mg Kg ⁻¹	6.49	26	98	70.3	Bhatt, et. al. (2002)	
	99 mg Kg ⁻¹	6.85	26	98	32.6		
Restes de perforacions	10.92 mg Kg ⁻¹	-	30	56	100	Okparanma <i>et al.</i> (2011)	
<i>Aspergillus niger</i>	Suro contaminat	0.017 g L ⁻¹	-	28	61	29.4	Aquest estudi
	Medi de cultiu líquid	0.01 g L ⁻¹	-	22-24	4	27.1-37.5	Giraud <i>et al.</i> (2001)
<i>Penicillium simplicissimum</i>	Suro contaminat	0.017 g L ⁻¹	-	28	61	85.5	Aquest estudi
<i>Mucor racemosus</i>	Suro contaminat	0.017 g L ⁻¹	-	28	61	23.5	Aquest estudi

En general, el percentatge de degradació d'antracè és superior al 15% en els sis fongs seleccionats.

En el cas de *I. lacteus* i *A. niger*, els resultats obtinguts en aquest estudi, estan dins el rang de percentatges de degradació d'antracè descrits en altres estudis: per *I. lacteus* s'han descrit uns percentatges d'eliminació del 99.2 a 32%, i per *A. niger* un percentatge de 29.4%. En el cas dels fongs filamentosos *P. chrysosporium* i *P. ostreatus*, els percentatges obtinguts en aquest estudi són inferiors als descrits en altres estudis (del 99.2 al 58%, en el cas de *P. chrysosporium* i del 100 al 32.6%, en el cas de *P. ostreatus*). També cal destacar que s'observa variabilitat pel que fa als percentatges de degradació d'antracè descrits per un mateix fong ligninolític (taula 4.55). Aquesta variabilitat depèn d'alguns factors com la concentració inicial o les condicions de l'estudi (tipus de substrat, temperatura, dies d'incubació...) donat que condicionen, tant el creixement dels fongs com la disponibilitat del contaminant a eliminar.

Malgrat que és difícil fer una comparació exhaustiva amb altres estudis, degut a les diferències que hi ha entre les condicions experimentals aplicades en cada cas, a la taula 4.56 es presenten els percentatges de degradació d'antracè i algunes condicions experimentals descrites pels fongs estudiats en aquesta tesi. Tanmateix, la taula permet observar unes tendències que cal remarcar.

El percentatge de degradació d'antracè és superior en el estudis que utilitzen medi de cultiu líquid respecte els que es realitzen en medi de cultiu sòlid, possiblement degut a la major disponibilitat de l'antracè en el cas del medi líquid (Boyle *et al.* 1998; Yuan *et al.* 2002). Tot i això, alguns estudis amb medi sòlid també mostren elevats valors de degradació, perquè en aquest procés intervenen altres factors (Bishnoi *et al.* 2008; Borràs *et al.* 2010; Okparanma *et al.* 2011).

En el cas dels fongs ligninolítics i als 61 dies de fermentació sòlida, els resultats obtinguts en aquest estudi per *I. lacteus* (37.8%) són semblants als descrits per Byss *et al.* (2008), que estudia el percentatge de degradació d'antracè en un sòl contaminat amb creosota (32-38%) durant 120 dies d'incubació, i lleugerament inferiors als descrits per Borràs *et al.* (2010) que ho fa en un sòl esterilitzat i 70 dies d'incubació (42.9%). Per contra, els percentatges d'antracè descrits per *P. ostreatus* i *P. chrysosporium* en medis sòlids, són superiors (al voltant del 90%) (Bishnoi *et al.* 2008; Okparanma *et al.* 2011) als descrits en aquest estudi (15.2-40.2%, respectivament). Cal destacar que en el cas de *P. chrysosporium*, aquests percentatges descrits s'han obtingut a partir de concentracions inicials d'antracè de 0.05 a 1 g L⁻¹, superiors a les utilitzades en aquest estudi (0.017 g L⁻¹) (Bishnoi *et al.* 2008; Bumpus 1989; Field *et al.* 1992). Bhatt *et al.* (2002) i Byss *et al.* (2008), avaluen l'efecte de la concentració inicial

d'antracè en el percentatge d'eliminació i, tot i que el primer obté percentatges d'eliminació superiors (increments del 20 al 30%) quan es duplica la concentració inicial, el segon, no (de 0.7 mg kg⁻¹ a 32 mg kg⁻¹).

En el cas dels fongs no ligninolítics, cal destacar l'elevat percentatge d'eliminació d'antracè que ha mostrat *P. simplicissimum* (85.5%) respecte la resta de fongs avaluats. Aquest percentatge s'assembla als descrits en altres estudis per als fongs ligninolítics (taula 4.55). En el cas d'*A. niger*, els resultats obtinguts (29.4%) s'assemblen als descrits per Giraud *et al.* (2001) (27.1-37.5%).

Alguns estudis de la capacitat de degradació d'altres HAPs com el pirè i el benzo(a)pirè, mostren que els zigomicets i en particular *M. racemosus*, és un dels grups taxonòmics amb major potencial de degradació (Cerniglia 1997; Passarini *et al.* 2011). *P. simplicissimum* i *M. racemosus* presenten una elevada capacitat d'eliminació de pirè en medi líquid, després de dos dies d'assaig (2.4 and 3.26 mg g⁻¹ of pirè, respectivament) (da Silva *et al.* 2003; Ravelet *et al.* 2001).

Els fongs no ligninolítics seleccionats corresponen a espècies descrites en les mostres de suro i els fongs ligninolítics corresponen a fongs amb activitat degradadora de HAPs contrastada. El fet que *P. simplicissimum* hagi presentat un percentatge d'eliminació d'antracè superior al obtingut en els fongs ligninolítics i, que la resta de fongs no ligninolítics mostrin certa capacitat d'eliminació d'antracè, genera bones expectatives alhora de plantejar l'aplicació dels fongs presents en el suro com a base d'un sistema de destoxicació del suro saturat d'HAPs (obtingut després de la seva aplicació en un procés de biosorció).

La identificació dels compostos generats durant el procés de degradació de l'antracè és un pas important per tal de verificar que els compostos que es generen, presenten menor toxicitat que els compostos inicials. Els resultats obtinguts permetran avaluar la viabilitat del procés a gran escala.

4.4.2 IDENTIFICACIÓ DELS METABÒLITS GENERATS DE LA BIODEGRADACIÓ D'ANTRACÈ PER *Penicillium simplicissimum* i *Irpex lacteus*

En aquest cas, s'han analitzat les mostres inoculades amb *I. lacteus* i *P. simplicissimum* als 0, 16, 30 i 61 dies. Els compostos analitzats han estat: 2- antrona, 9,10 antraquinona, àcid ftàlic, ftàlic anhidrid, 9-antról, àcid 2-(2'-hidroxibenzoil)-benzoic i antracè trans-1,2-dihidrodiol. En les mostres analitzades s'ha detectat 2- antrona, 9,10 antraquinona i traces d'àcid ftàlic i ftàlic anhidrid.

S'ha calculat el percentatge de cadascun dels compostos, en funció de la concentració detectada en l'extracte respecte la concentració inicial d'antracè. Els resultats obtinguts es presenten a la taula 4.56.

Taula 4.56 Percentatge dels metabòlits generats per *I. lacteus* i *P. simplicissimum* als 0, 16, 30 i 61 dies d'incubació.

DIES	<i>Penicillium simplicissimum</i>				<i>Irpex lacteus</i>			
	0	16	30	61	0	16	30	61
9,10-antraquinona	0.55	1.20	0.31	0.07	1.21	8.15	4.61	5.34
2-antrona	0	0.15	0.06	-	0	0.18	0.16	-
àcid ftàlic+ ftàlic anhidrid	0.24	0.09	-	-	0.96	0.58	-	-

L'antraquinona és el compost més abundant als 16 dies de fermentació sòlida. El percentatge d'antraquinona (respecte a la concentració inicial d'antracè) és superior en la mostra *I. lacteus* (8.15%) respecte *P. simplicissimum* (1.20%). Aquest percentatge disminueix al llarg del temps, als 61 dies és 5.34% en el cas *I. lacteus* i 0.07% en el cas *P. simplicissimum*. Aquest fet suggereix que, tot i que l'antraquinona és un compost estable (Cajthaml *et al.* 2002), no és el producte final de la degradació (Cañas i Camarero 2007).

Els percentatges d'antrona més elevats corresponen als 16 dies de fermentació sòlida tant en el cas de *I. lacteus* (0.18%) com de *P. simplicissimum* (0.15%). L'antrona no s'ha detectat després de 61 dies de fermentació sòlida. En el cas de l'àcid ftàlic i ftàlic anhidrid s'han detectat traces als 16 dies, 0.58% en el cas de *I. lacteus* i 0.09% en el cas de *P. simplicissimum* i no s'han detectat als 61 dies. L'antrona, l'àcid ftàlic i ftàlic anhidrid tampoc són el producte final de la degradació de l'antracè (Ye *et al.* 2011).

Els resultats obtinguts evidencien que durant la degradació de l'antracè per aquests dos fongs, esdevenen diverses reaccions un cop es trenca l'anell aromàtic. D'acord amb els resultats obtinguts a la taula 4.56, s'ha proposat una ruta de degradació de l'antracè per *P. simplicissimum* (figura 4.58).

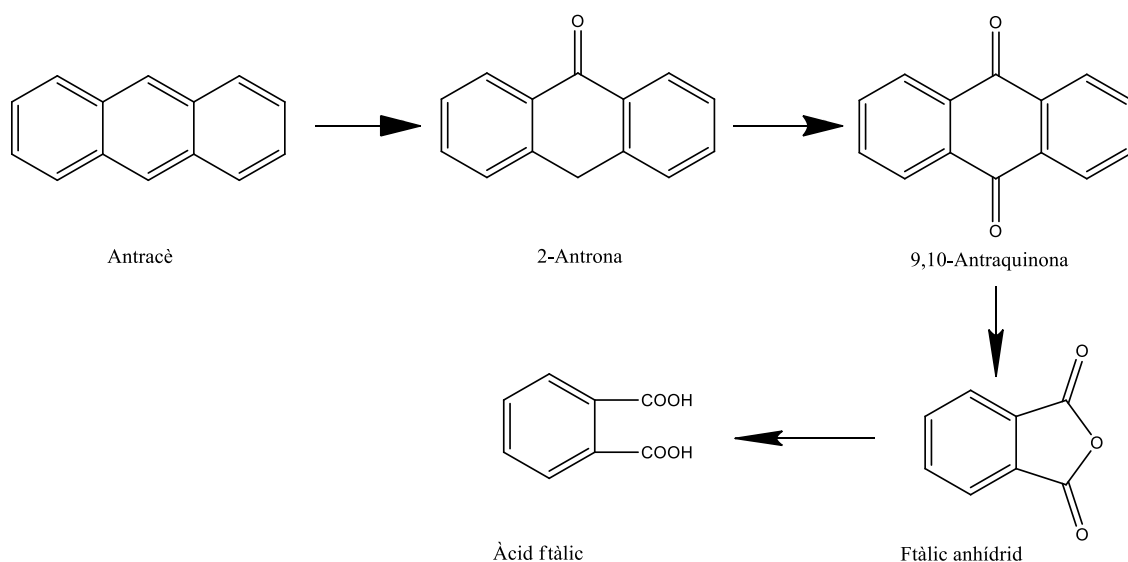


Figura 4.58 Ruta de degradació d'antracè proposada per *P. simplicissimum*.

L'antracè s'oxida i genera 2-antrona i, posteriorment, 9,10-antraquinona. L'àcid ftàlic i ftàlic anhidrid es generen de la degradació de 9,10-antraquinona. Tot i que, com s'ha comentat anteriorment, aquests no són els productes finals de la degradació de l'antracè.

La ruta de degradació de l'antracè ja ha estat prèviament proposada tant per fongs ligninolítics (Baborová *et al.* 2006; Bezalel *et al.* 1996; Cajthaml *et al.* 2002; Cerniglia 1997; Chigu *et al.* 2010; Eibes *et al.* 2006) com per fongs no ligninolítics (Ye *et al.* 2011).

L'acumulació de quinones com l'antraquinona és un fet característic de la degradació d'HAPs per fongs ligninolítics (Anderson i Henryson 1996; Cerniglia 1997; Field *et al.* 1992; Novotný *et al.* 1999; Schützendübel *et al.* 1999) i és important perquè són compostos menys tòxics que l'HAP inicial. Tanmateix, presenten major disponibilitat, fet que facilita la seva degradació (Bondy *et al.* 1994; Gómez-Alvarez *et al.* 2012).

La detecció d'antraquinona en els extractes de *P. simplicissimum*, tot i que en menor quantitat que *I. lacteus*, suggereix la implicació d'enzims ligninolítics (lacases o peroxidases, per exemple). D'acord amb la base de dades GenBank i UniProt, s'ha descrit la presència de peroxidases en *Penicillium* sp. com seria el cas de *P. roqueforti*, *P. digitatum*, *P. oxalicum*, *P. chrysogenum*, *P. citrinum* i *P. expansum* i, la presència de lacases en *P. marnefroi* i *P. stipitatus*.

Així doncs, la presència de 2-antrona i 9,10-antraquinona en l'extracte de la fermentació sòlida de *P. simplicissimum*, suggereix la implicació d'enzims ligninolítics. Clemente *et al.* (2001) i Zeng *et al.* (2006) ja van detectar activitat ligninolítica en cultius de fongs no ligninolítics en presència d'HAPs. Kwon i Anderson (2002) i

Levasseur *et al.* (2010) van detectar la presència d'enzims lacasa en cultius de *Fusarium* sp. i *Trichoderma reesei*, respectivament.

5. CONCLUSIONS

Les conclusions obtingudes en aquesta tesi s'han classificat en cinc apartats. En primer lloc, la **caracterització de les mostres de suro** utilitzades al llarg d'aquest estudi ha evidenciat que:

- ✓ La suberina és el component majoritari de les mostres de suro i els subproductes investigats seguit per la lignina i l'holocel·lulosa.
- ✓ S'han observat diferències significatives respecte el contingut de suberina i holocel·lulosa i la capa vegetal: el contingut de suberina és superior en el ventre i el suro respecte l'esquena mentre que, el contingut d'holocel·lulosa decreix des de l'esquena fins al ventre.
- ✓ Per contra, no s'han observat diferències significatives entre la composició química i l'origen geogràfic de les mostres.
- ✓ La heterogeneïtat detectada en la composició química de les diferents capes vegetals (suro, ventre i esquena), s'ha de tenir en compte alhora de realitzar els assaigs de biosorció per tal de valorar tot el seu potencial i obtenir una bona reproductibilitat dels experiments. Per aquest motiu, en els següents assaigs s'han utilitzat totes les mostres, prèviament caracteritzades, mantenint la traçabilitat respecte l'origen geogràfic i la capa vegetal.

Un cop caracteritzades les mostres de suro, l'**avaluació preliminar de la seva afinitat per adsorbir HAPs en discontinu ("batch") i continu (columna)** han demostrat que:

- ✓ En "batch":
 - a. Les mostres de suro tamisades a un diàmetre de partícula de 0.5 mm presenten una elevada capacitat d'eliminació d'HAPs presents en solucions aquoses.
 - b. Les mostres de suro presenten major afinitat pels HAPs de baix pes molecular (pirè, antracè i fenantrè), respecte els d'alt pes molecular (benzo(a)antracè i benzo(b)fluorantè).
 - c. Aquest procés de sorció és molt ràpid: després de dos minuts de contacte, les mostres de suro adsorbeixen més del 80% dels HAPs i, després de vint minuts, aquest valor supera el 96%.
 - d. El procés presenta un elevat grau d'irreversibilitat.
 - e. En el procés de sorció d'HAPs participen tant interaccions químiques com físiques.
- ✓ En columna:
 - a. Els estudis en columna han permès registrar un model d'utilitat que ha servit per protegir el fet que el suro és un bon biosorbent d'HAPs.

La capacitat del suro com a biosorbent d'HAPs és deguda, en part, a la seva composició química. Pel que fa a la participació dels diferents components del suro, l'anàlisi estadística multivariant i les tècniques de modelització s'han integrat per tal **d'elucidar el paper dels diferents biopolímers del suro en la sorció d'HAPs i les interaccions involucrades**. Aquests estudis han permès concloure que:

- ✓ La lignina localitzada a la paret cel·lular primària de les cèl·lules de suro és la principal responsable de la sorció del fenantrè en la matriu del suro.
- ✓ Per contra, la presència d'extractius amb diclorometà i grups fenòlics inhibeixen la sorció. Els extractius amb diclorometà competeixen per la sorció del fenantrè i els grups fenòlics augmenten el caràcter hidròfil de la superfície del suro dificultant l'entrada dels contaminants als llocs actius.
- ✓ Segons el model molecular, les principals interaccions responsables d'aquesta bona afinitat suro-fenantrè són les interaccions de caràcter hidrofòbic π - π entre els anells aromàtics.

Un cop evidenciat que el suro és un bon biosorbent d'HAPs i conegut el principal mecanisme d'interacció, **l'aplicació pràctica d'aquest material en un reactor de tanc agitat pel tractament de l'aigua d'escorrentia** fortificada ha mostrat que:

- ✓ Totes les mostres de suro analitzades (granulat de suro pelegrí i de suro per a la fabricació de taps de diàmetre de partícula 0.5-0.7 mm i 5-7 mm) presenten una bona afinitat per adsorbir HAPs en aigua. El granulat de suro pelegrí mostra una mitjana del percentatge d'eliminació lleugerament superior (54.7%) a la resta.
- ✓ Totes les mostres de suro analitzades en contacte amb una mescla d'HAPs no afegeixen excessiva contaminació física a l'aigua, de manera que compleixen els valors màxims admissibles (VMAs) de terbolesa i sòlids en suspensió, establerts en el Real Decret 1620/2007 i 509/1996.
- ✓ El granulat de suro pelegrí presenta un percentatge d'eliminació d'HAPs superior al 50%: 73.6% en el cas de l'acenaftilè, 64.4% en el cas del fenantrè, 41.4% en el cas de pirè i 50.2% en el cas crisè.
- ✓ Com en el cas dels estudis en "batch", aquest procés de sorció és molt ràpid. En escenaris de terbolesa de 50 UNT i 0 UNT, l'acenaftilè, fenantrè, priè i crisè presenten un 80% d'eliminació, després de 90 minuts i 5 hores de contacte, respectivament.
- ✓ El percentatge d'eliminació és superior en el cas de l'acenaftilè (de 67.4 a 79.9%) respecte el fenantrè (de 58.4 a 70.4%), crisè (de 48.8 a 51.7%) i pirè (de 32.8 a 50%).

- ✓ Aquesta capacitat d'eliminació es manté tot i les fluctuacions en les concentracions d'HAPs que es poden donar en un període de precipitacions. Després de quatre increments de concentració, el percentatge d'eliminació per l'acenaftilè van del 57.7 al 79.9%, pel fenantrè del 47.3 al 76.5%, pel pirè del 32.8 al 63.8% i pel crisè del 45.4 a 52.7%. Per contra, la terbolesa augmenta fins a superar el VMA establert en el RD 1620/2007.
- ✓ Algunes de les possibles aplicacions del granulat de suro pelegrí són:
 - a. Aigua de bullida de les planxes de suro. Per aquest ús caldria incorporar un filtre per tal de reduir la contaminació física.
 - b. Usos menys estrictes com seria el cas del rec de pastures, l'aqüicultura o el rec de boscos i zones verdes no accessibles al públic.
- ✓ L'aplicació del suro com a biosorbent en la bullida de les planxes de suro, a partir d'un sistema basat en un reactor de tanc agitat, implicaria un estalvi del 12.3 al 20.5% respecte els sistemes actuals de caldera i aspersió, respectivament. Tanmateix, la implantació del procés implicaria un cost de 4.273 euros.

Finalment, la valoració de la **possibilitat de biodegradar el suro contaminat amb HAPs**, mitjançant la biodegradació pels fongs assajats, ha demostrat que:

- ✓ El fong *Penicillium simplicissimum* característic del suro és el que ha presentat major percentatge de degradació.
- ✓ Tots els fongs assajats, després de 61 dies d'incubació, han degradat l'antracè present en les mostres de suro amb més o menys grau: el fong *P. simplicissimum* ha presentat un percentatge de degradació superior (85.5%) als altres, seguit per *Irpex lacteus* (37.8%), *Phanerochaete chrysosporium* (40.2%), *Aspergillus niger* (29.4%), *Mucor racemosus* (23.5%) i *Pleurotus ostreatus* (15.2%).
- ✓ El procés de degradació de l'antracè genera metabòlits intermedis (antraquinona i antrona) que s'han descrit com a menys tòxics que l'antracè inicial. Aquest fong semblaria apte per a la bioremediació del suro contaminat amb HAPs.
- ✓ La ruta de degradació d'antracè proposada per *P. simplicissimum* implica la formació d'antrona i antraquinona, dos metabòlits intermedis característics de la via de degradació ligninolítica. Aquests compostos semblarien estar relacionats amb la mineralització completa de l'antracè.
- ✓ El percentatge de degradació obtingut, emprant el fong no ligninolític *P. Simplicissimum*, juntament amb la via de degradació proposada, indiquen que aquest fong podria ser un bon bioremediador del suro contaminat amb HAPs.

6. BIBLIOGRAFIA

A

Ahmaruzzaman, M., Sharma, D.K., (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid. Interface Sci.*, 287, 14-24.

Aksu, Z., (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process. Biochem.*, 40, 997–1026.

Alexander, M., (1999). *Biodegradation and bioremediation*. San Diego, Academic Press, Segona Edició.

Ali, I., Asim M., Khan, T.A., (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manage.*, 113, 170-183.

Alila, S., Boufi S., (2009). Removal of organic pollutants from water by modified cellulose fibres. *Ind. Crops Prod.*, 30, 93–104.

Aloulou, F., Boufi, S., Labidi, J., (2006). Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.*, 52, 332-342.

Amaral, M., Rosa, M.E., Pereira, H., (2004). *A Cortiça*. Instituto Superior Técnico. Ed. Lisboa.

Anderson, B.E., Henryson, T., (1996). Accumulation and degradation of dead-end metabolites during treatment of soil with polycyclic aromatic with five strains of white rot fungi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 46, 647– 652.

Anjos, O., Pereira, H., Rosa, E., (2008). Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 66, 295 –301.

Aryal, R., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R., (2010). Urban stormwater quality and treatment. *Korean J. Chem. Eng.*, 27(5), 1343-1359.

Atagana, H.I., (2003). Bioremediation of creosote- contaminated soil: a pilot-scale landfarming evaluation. *World J. Microb. Biot.*, 19, 571–581.

B

Baborová, P., Möder, M., Baldrian, P., Cajthamlová, K., Cajthaml, T., (2006). Purification of a new manganese peroxidase of the white-rot fungus *Irpex lacteus*, and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by the enzyme. *Res. Microbiol.*, 157, 248-253.

Bamforth, S.M, Singleton, I., (2005). Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 723–736.

Barberis A., Dettori S., Filigheddu M.R., (2003). Management problems in Mediterranean cork oak forests: post fire recovery. *J. Arid. Environ.*, 54 (3), 565-569.

Barker, D.A., Capone, D.L., Pollnitz, A.P., McLean, H.J., Francis, I.L., Oakey, H., Sefton, M.A., (2001). Absorption of 2,4,6- trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment. *Aust. J. Grape Wine Res.*, 7(1), 40-46.

Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., (2002). Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3580-3585.

Bernards, M.A., (2002). Demystifying suberin. *Can. J. Bot.*, 80, 227-240.

Bezalel, L., Hadar, Y., Fu, PP., Freeman, J.P., Cerniglia, C.E., (1996). Metabolism of phenanthrene by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62, 2547-2553.

Bhatt, M., Cajthaml, T., Šašek, V., (2002). Mycoremediation of PAH-contaminated soil. *Folia Microbiol.*, 47, 255-258.

Birch, G.F., Fayieli, F.S., Matthai, C., (2005). Efficiency of an infiltration basin in removing contaminants from urban storm water. *Environ. Monit. Assess.*, 101, 23-38.

Bishnoi, K., Kumar, R., Bishnoi, N.R., (2008). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by white rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* in sterile and unsterile soil. *J. Sci. Ind. Res.*, 67, 538-542.

Boehm, H.P., (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Third International Conference on Carbon Black, 40 (2), 145-149.

Boyle, D., Wiesner, C., Richardson, A., (1998). Factors affecting the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by white rot fungi. Soil Biol. Biochem., 30, 873-882.

Bomboi, M.T., Hernández, A., (1991). Hydrocarbons in urban runoff: Their contribution to the wastewaters. Water Res., 25, 557-565.

Bondy, G.S., Armstrong, C.L., Dawson, B.A., Héroux-Metcalf, C., Neville, G.A., Rogers, C.G., (1994). Toxicity of structurally related anthraquinones and anthrones to mammalian cells in vitro. Toxicol. in Vitro 8, 329-335.

Borchardt, D., Sperling, F., (1997). Urban stormwater discharges: Ecological effects on receiving waters and consequences for technical measures. Wat. Sci. Tech., 36, 173-178.

Borràs, E., Caminal, G., Sarrà, M., Novotný, Č., (2010). Effect of soil bacteria on the ability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by *Trametes versicolor* and *Irpex lacteus* from contaminated soil. Soil Biol. Biochem., 42, 2087-2093.

Boving, T.B., (2002). Chemical retention capacity of a newly constructed roadway runoff detention pond system, URI Transportation Center, Research Report, 27.

Boving, T.B., Neary, K., (2006). Testing the efficiency of a stormwater runoff treatment structure with anthropogenic tracers. Environ. Eng. Geosci., 12 (2), 115-124.

Boving, T.B., Zhang, W., (2004). Removal of aqueous-phase polynuclear aromatic hydrocarbons using aspen wood fibers. Chemosphere, 54, 839–881.

Boving, T., Neary, K., (2007). Attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban stormwater runoff by wood filters. J. Contam. Hydrol., 91(1-2), 43-57.

Breedveld, G.D., Sparrevik, M., (2000). Nutrient-limited biodegradation of PAH in various soil strata at a creosote contaminated site. *Biodegradation* 11, 391-399.

Brown, J.N., Barrie, M.P., (2006). Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Sci. Total Environ.*, 359, 145 -155.

Byss, M., Elhottová, D., Třiska, J., Baldrian, P., (2008). Fungal bioremediation of the creosote-contaminated soil: Influence of *Pleurotus ostreatus* and *Irpex lacteus* on polycyclic aromatic hydrocarbons removal and soil microbial community composition in the laboratory-scale study. *Chemosphere* 73, 1518-1523.

Bulc T., Slack, A.S., (2003). Performance of constructed wetland for highway runoff treatment. *Water Sci. Technol.*, 48(2), 315-322.

Bumpus, J.A., (1989). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 154-158.

C

Cajthaml, T., Möder, M., Kačer, P., Šašek, V., Popp, P., (2002). Study of fungal degradation products of polycyclic aromatic hydrocarbons using gas chromatography with ion trap mass spectrometry detection. *J. Chromatogr. A*, 974, 213-222.

Cajthaml, T., Erbanová, P., Kollmann, A., Novotný, Č., Šašek, V., Mougin, C., (2008). Degradation of PAHs by ligninolytic enzymes of *Irpex lacteus*. *Folia Microbiol.*, 53, 289-294.

Caldas, M.M., Ferreira, J.M.L., Borges, M.A., (1985). Abordagem sobre a caracterização química da cortiça nas várias etapas do processamento industrial. *Cortiça*, 560, 549–560.

Cañas, A.I., Camarero, S., (2007). Laccases and their natural mediators: Biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes. *Biotechnol. Adv.*, 28, 694-705.

Capone, D.L., Skouroumounis, G.K., Barker, D.A., McLean, H.J., Pollnitz, A.P., Sefton, M.A., (1999). Absorption of chloroanisoles from wine by corks and by other materials. *Aust. J. Grape Wine Res.*, 5 (3), 91-98.

Cardoso, B., Mestre, A.S., Carvalho, A.P., Pires, J., (2008). Activated carbon derived from cork powder waste by KOH activation: preparation, characterization, and VOCs adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (16), 5841-5846.

Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Mourão, P.A.M., (2006). Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75 (2), 120-127.

Carvalho, J. S., (1968). A química da cortiça. *Boletim da Junta Nacional da Cortiça*, Lisboa 357, 3-11.

Castro-Fresno, D., Rodríguez-Fernández, J., Hernández-Barrera, A.H., Calzada-Perez, M.A., (2009). Runoff pollution treatment using an up-flow equipment with limestone and geotextil filtration media. *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 4 (5), 341-350.

Castro-Fresno, D., Ballester-Muñoz, F., "Sostenibilidad aplicada al drenaje urbano" (2006). <http://www.caminospaisvasco.com/Profesion/Publicaciones%20de%20nuestros%20colégiados/suds>.

Centeno, S.J. (2001). Evaluación microbiológica de tapones de corcho para vinos. PhD Universitat Autònoma de Barcelona.

Cerniglia, C.E., (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3, 351–368.

Cerniglia, C.E., (1997). Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 19, 324-333.

Chandler, R.F., Hooper, S.N., (1979). Friedelin and associated triterpenoids. *Phytochemistry* 18, 711-724.

Chefetz, B., (2003). Sorption of phenanthrene and atrazine by plant cuticular fractions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22 (10), 2492–2498.

Chen, B., Johnson, E.J., Chefetz, B., Zhu, L., Xing, B., (2005). Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6138-6146.

Chen, B., Li, Y., Guo, Y., Zhu, L., Schnoor, J., (2008). Role of the extractable lipids and polymeric lipids in sorption of organic contaminants onto plant cuticles. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1517–1523.

Chen, B., Schnoor, J., (2009). Role of suberin, suberan, and hemicellulose in phenanthrene sorption by root tissue fractions of switchgrass (*Panicum virgatum*) seedlings. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (11), 4130-4136.

Chen, B., Wang, Y., Hu, D., (2010). Biosorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a consortium of white-rot fungi. *J. Hazard. Mater.*, 179, 845–851.

Chen, B., Yuan, M., Liu, H., (2011). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. *J. Hazard. Mater.*, 188, 436–442.

Chigu, N.L., Hirosue, S., Nakamura, C., Teramoto, H., Ichinose, H., Wariishi, H., (2010). Cytochrome P450 monooxygenases involved in anthracene metabolism by the white-rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 87, 1907-1916.

Chu, H.C., Chen, K.M., (2002). Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochem.*, 37, 1129-1134.

Chu, K.H., (2004). Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chem. Eng. J.*, 97, 233–239.

Chubar, N., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N., (2003). Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 230, 57-65.

Chubar, N., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N., (2004). Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 238 (1-3), 51-58.

Chung, M.K., Tsui, M.T.K., Cheung, K.C., Tam, N.F.Y., Wong, M.H., (2007). Removal of aqueous phenanthrene by brown seaweed *Sargassum hemiphyllum*: sorption-kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.*, 54, 355–362.

Clemente, A.R., Anazawa, T.A., Durrant, L.R., (2001). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil fungi. *Braz. J. Microbiol.*, 32, 255-261.

Cooney, D.O., (1999). Adsorption design for wastewater treatment. 1^a ed., Lewis Publishers, USA.

Conde, E., Cadahía, E., Garcia-Vallejo, M.C., Simón, B.F., (1997). Low molecular weight polyphenols in cork of *Quercus suber*. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2695–2700.

Conde, E., Cadahía, E., García-Vallejo, M.C., González-Adrados, J.R., (1998). Chemical characterization of reproduction cork from spanish *Quercus suber*. *J. Wood Chem. Technol.*, 18(4) 447-469.

Confédération Européene du Liège (C.E.Liège). Código Internacional de Buenas Prácticas taponeras. Systecode (2014).

Conrad, J., Burch, E.R., (1995). Highway runoff manual. Environmental and Engineering Service Center.

Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Silvestre, A.J.D., Pascoal Neto, C., Gandini, A., (1998). Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *Int. J. Biol. Macromol.*, 22, 71-80.

Corticeira Amorim, S.G.P.S., (2009). CORKSORB - Sustainable Adsorbents.

Crabtree, B., Moy, F., Whitehead, M., Roe, A., (2006). Monitoring pollutants in highway runoff. *Water Environ. J.*, 20, 287–294.

Crisafully, R., Milhome, L.M.A., Cavalcante, R.M., Silveira, E.R., Keukeleire, D.D., Nascimento, R.F., (2008). Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour. Technol.*, 99, 4515–4519.

CSIRO, *Urban Storm Water: Best Practice Environmental Management Guidelines: Structural Treatment Measure*, CSIRO, Collingwood, (2006).

D

da Silva, M., Umbuzeiro, G.A., Pfenning, L.H., Canhos, V.P., Esposito, E., (2003). Filamentous fungi isolated from estuarine sediments contaminated with industrial discharges. *Soil Sediment Contam.*, 12, 345-356.

Décret n° 2008-652 du 2 juillet (2008) relatif à la déclaration des dispositifs de prélèvement, puits ou forages réalisés à des fins d'usage domestique de l'eau et à leur contrôle ainsi qu'à celui des installations privées de distribution d'eau potable.

Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Peleka, E., (2003). Removal of arsenic and cadmium by akaganeite fixed beds. *Separation Sci. Technol.*, 38(16). 3967-3981.

Directive 91/271/EEC of the European Parliament and of the Council of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment.

Directive 91/414/EEC of the European Parliament and of the Council of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market.

Directive 98/83/EC of the European Parliament and of the Council of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste.

Directive 2013/39/UE of the European Parliament and of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and

2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance.

Domingues, V., (2005). Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. Faculty of Engineering - University of Porto, Porto.

Domingues, V., Alves, A., Cabral, M., Delerue-Matos, C., (2005). Sorption behaviour of bifenthrin on cork. *J. Chromatogr. A.*, 1069, 127–132.

Domingues, V.F., Priolo, G., Alves, A.C., Cabral, M.F., Delerue-Matos, C., (2007). Adsorption behavior of alpha-cypermethrin on cork and activated carbon. *J. Environ. Sci. Health., Part. B.*, 42 (6), 649-654.

Dowaidar, A.M., El-Shahawi, M.S., Ashour, I., (2007). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto activated carbon from non-aqueous media: 1. The Influence of the organic solvent polarity. *Sep. Sci. Technol.*, 42, 3609–3622.

E

Eaton, R., Hale, M., (1993). Wood, decay, pests and prevention. Chapman and Hall, London.

Eibes, G., Cajthaml, T., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M., (2006). Enzymatic degradation of anhracene, dibenzothiophene and pyrene by manganese peroxidase in media containing acetone. *Chemosphere* 64, 408-414.

Eggen, T., Sasek, V., (2002). Use of edible and medicinal oyster mushroom [*Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kumm] spent compost in remediation of chemically polluted soils. *Int. J. Medicinal Mushrooms*, 4, 255-261.

Elizalde-González, M.P., Hernández-Montoya, V., (2007). Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbón for wastewater treatment. *Biochem. Eng. J.*, 36, 230-238.

EPA/600/4-90/027F (1993). Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organism.

Esteves, B., Graça, J., Pereira, H., (2008). Extractive composition and summative analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung* 62, 344–351.

F

Fahn, A., (1990). *Plant Anatomy*. Pergamon Press Oxford.

Faix, O., Böttcher, J., (1992). The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. *Holz. Roh. Werkstoff* 50, 221-226.

Fernández-González, V., Concha-Graña, E., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Prada-Rodríguez, D., (2007). Solid-phase microextraction–gas chromatographic–tandem mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons towards the European Union water directive 2006/0129 EC. *J. Chromatogr. A*, 1176, 48–56.

Field, A., DeJong, E., Costa, G.F., DeBont, J.A.M., (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by new isolates for white rot fungi. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 2219–2226.

Fiol, N. (2005). “Aprofitament de residus vegetals per a la concentració i separació d'ions metàl·lics de solucions aquoses”. PhD. Universitat de Girona.

Fiol N., Villaescusa, I., (2009). Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.*, 7, 79-84.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., (2003). Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environ. Chem. Lett.*, 1 (2), 135-139.

Fengel, D., Wegener, G., (2003). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Remagen: Kessel, Norbert, Dr.

Förster, J., (1999). Variability of roof runoff quality. *Water Sci. Technol.*, 39 (5), 137–144.

Freundlich, H., Heller, W., (1939). The adsorption of *cis*- and *trans*-azobenzene. J. Am. Chem. Soc., 61 (8), 2228-2230.

Fuerhacker, M., Hailea, T.M., Monaib, B., Mentlerc, A., (2011). Performance of a filtration system equipped with filter media for parking lot runoff treatment. Desalination 275, 118-125.

G

Gandini, A., Pascoal Neto, C., Silvestre, A.J.D., (2006). Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. Prog. Polym. Sci., 31, 878-892.

García Lorenzo, M.L., (2004). Bioensayo de toxicidad por Microtox® en sedimentos mineros estabilizados con CaCO₃. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Murcia.

Garland, C.P., James, F.C., Nelson, P.J., Wallis, A.F.A., (1986). Chemical analyses and oxidative studies of *Eucalyptus regnans*, *E. diversicolor*, *E. marginata* and *E. tetradonta* wood samples. Appita 39, 361-368.

Gibson, L.J., (2005). Biomechanics of cellular solids. J. Biomech., 38, 377-399.

Gil, L., (1997). Cork powder waste: an overview. Biomass Bioenergy 13, 59-61.

Giles, C. H., MacEvan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., (1960). Studies on adsorption--XI. J. Chem. Soc., 3973-3993.

Giraud, F., Guiraud, P., Kadri, M., Blake, G., Steiman, R., (2001). Biodegradation of anthracene and fluoranthene by fungi isolated from an experimental constructed wetland for wastewater treatment. Wat. Res., 35, 4126-4136.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci. Eng., 9, 335-52.

Göbel, P., Dierkes, C., Coldewey, W.G., (2007). Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *J. Con. Hydrol.*, 91, 26-42.

Gómez-Alvarez, M., Poznyak, T., Ríos-Leal, E., Silva-Sánchez, C., (2012). Anthracene decomposition in soils by conventional ozonation. *J. Environ. Manage.*, 113, 545-551.

González-Adrados, J.R., Calvo-Haro, M.R., (1994). Variación de la humedad de equilibrio del corcho en plancha con la humedad relativa. Modelos de regresión no lineal para isotermas de adsorción. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaría, 3.

Graça, J., Pereira, H., (2000). Methanolysis of bark suberins: Analysis of glycerol and acid monomers. *Phytochem. Anal.*, 11, 45-51.

Guillen, F., Martínez, A.T., Martínez, M.J., (1990). Production of hydrogen peroxide by aryl-alcohol oxidase from the ligninolytic fungus *Pleurotus eryngii*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32, 465-469.

H

Hanzlík, J., Jehlicka, J., Sebek, O., Weishauptová, Z., Machovic, V., (2004). Multicomponent adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Res.*, 38 (8), 2178-2184.

Haritash, A.K., Kaushik, C.P., (2009). Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.*, 169, 1-15.

Holloway, P.J., (1972). Suberin composition of cork layers from some ribes species. *Chem. Phys. Lipids* 9, 171-179.

Hoffman, E.J., Mills, G.L., Latimer, J.S., Quinn, J.G., (1984). Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 580-587.

Holloway, P.J., (1972). Suberin composition of cork layers from some ribes species. *Chem. Phys. Lipids* 9, 171-179.

Huang, L., Boving, T.B., Xing, B., (2006). Sorption of PAHs by aspen wood fibers as affected by chemical alterations. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3279–3284

I

Iglesias-Jiménez, E., Poveda, E., Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M., (1997). Effect of the nature of exogenous organic matter on pesticide adsorption by the soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 33, 127-134.

J

James, G., Sabatini, D.A., Chiou, C.T., Rutherford, D., Scott, A.C., Karapanagioti, H.K., (2005). Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Res.*, 39, 549–558.

Juanola, A., (2003). *La parla dels tapers*. Diccionari del suro. Editorial Rourich.

Juhasz, A., Naidu, R., (2000). Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 45 (1–2), 57–88.

K

Kähkönen, M.P., Hopia, A.I., Vuorela, H.J., Rauha, J.P., Pihlaja, K., Kujala, T.S., Helnonen, M., (1999). Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 3954–3962.

Kanawade, S.M., Gaikwad, R.W., (2011). Removal of zinc ions from industrial effluent by using cork powder as adsorbent. *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 2 (3), 199-201.

Karbowiak, T., Mansfield, A.K., Barrera-García, V.D., Chassagne, D., (2010). Sorption and diffusion properties of volatile phenols into cork. *Food Chem.*, 122, 1089 – 1094.

Keiluweit, M., Kleber, M., (2009). Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic g-systems. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 3421–3429.

Klánová, J., Čupr, P., Baráková, D., Sěda, Z., Anděl, P., Holoubek, I., (2009). Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites?. *Environ.Pollut.* 157, 3248–3254.

Kožul, D., Romanić, S.H., (2008). Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected in Zagreb. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 81, 339–342.

Kratochvíl, D., Volesky, B., (1998). Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Res.*, 32, 2760–2768.

Krivobok, S., Miriouchkine, E., Seigle-Murandi, F., Benoit-Guyod, J.L., (1998). Biodegradation of anthracene by soil fungi. *Chemosphere* 37, 523-530.

Kwon, S.I., Anderson, A.J., (2002). Genes for multicopper proteins and laccase activity: common features in plant-associated *Fusarium* isolates. *Can. J. Bot.*, 80, 536-570.

L

Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Gaundry, A., Ott, F., Alba-Simionesco, C., Gougeon, R. D., Alcantara, V., Mannes, D., Kaestner, A., Lehmann, E., Bellat, J.P., (2015). The cork viewed from the inside. *J Food Eng.*, 149, 214-221.

Langmuir, I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9), 1361–1403.

Lee, H., Lau, S.L., Kayhanian, M., Stenstrom, M.K., (2004). Seasonal first flush phenomenon of urban stormwater discharges. *Water Res.*, 38, 4153-4163.

Levasseur, A., Saloheimo, M., Navarro, D., Andberg, M., Pontarotti, P., Kruus, K., (2010). Exploring laccase-like multicopper oxidase genes from the ascomycete *Trichoderma reesei*: a functional, phylogenetic and evolutionary study. *BMC Biochem.*, 11, 1471-2091.

Leonardi, V., Giubilei, M.A., Federici, E., Spaccapelo, R., Šašek, V., Novotný, C., Petroccioli, M., D'Annibale, A., (2008). Mobilizing agents enhance fungal degradation

of polycyclic aromatic hydrocarbons and affect diversity of indigenous bacteria soil. *Biotechnol. Bioeng.*, 101, 273-285.

Li, Y., Chen, B., (2009). Phenanthrene sorption by fruit cuticles and potato periderm with different compositional characteristics. *J. Agric. Food. Chem.*, 57, 637–644.

Li, Y., Chen, B., Zhu, L., (2010). Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by modified pine bark. *Bioresour. Technol.*, 101, 7307–7313.

Lin, D., Pan, B., Zhu, L., Xing, B., (2007). Characterization and phenanthrene sorption of tea leaf powders. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 5718–5724.

Litter, M., Quici, N., (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patent Eng.*, 4, 217–241.

Llopart, A., Ruiz, R., Martínez, M., Malgrat, P., Rusiñol, M., Gil, A., Suárez, J., Puertas, J., del Rio, H., Paraira M., Rubio, P., (2010). Analysis of rainwater quality: towards sustainable rainwater management in urban environments. *Sostaqua project*. Novatech.

Loick, N., Hobbs, P.J., Hale, C., Jones, D.L., (2009). Bioremediation of polyaromatic hydrocarbon (PAH) – Contaminated soil by composting. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 39, 271-332.

Lopes, C.B, Oliveira, J.R., Rocha, L.S., Tavares, D.S., Silva, C.M., Silva, S.P., Hartog, N., Duarte, A.C., Pereira, E., (2014). Cork stoppers as an effective sorbent for water treatment: the removal of mercury at environmentally relevant concentrations and conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 21(3), 2108-21.

Lopes, M.H., Gil, A.M., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., (2000). Composition of suberin extracted upon gradual alkaline methanolysis of *Quercus suber* L. cork. *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 383-391.

López-Mesas, M., Navarrete, E.R., Carrillo, F., Palet, C., (2011). Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chem. Eng. J.*, 174 (1), 9-17.

M

Machado, R., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N., (2002). Removal of trivalent chromium from solution by biosorption in cork powder. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 1340-1348.

Mackay, A.A., Gschwend, P.M., (2000). Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 839-845.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., Lee, S.C., (2004). Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. CD-Rom.

Maliszewska-Kordybach, B., (1999). Sources, concentrations, fate and effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment. Part A: PAHs in Air. Review. *J. Environ. Stud.*, 8 (3), 131-136.

Maloney, S., (2001). Pesticide degradation in fungi in bioremediation. ed. G.M. Gadd, 188-223.

Maltby, L., Forrow, M.D., Boxall, B.A.A., Calow, P., Clifford, B.I., (1995). The effects of motorway runoff on freshwater ecosystem: 1. Field Study. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14, 1079-1092.

Marques, A., (1998). Isolamento e caracterização estrutural da lenhina da cortiça de *Quercus suber* L. PhD. thesis. Istituti Superior de Agronomia. Lisboa.

Marques, A.V., Pereira, H., Rodrigues, J., Meier, D., Faix, O., (2007). Isolation and comparative characterization of a Björkman lignin from the saponified cork of Douglas-fir bark. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 98, 2310-2312.

Mastral, A., Callen, M.S., (2000). A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3051-3057.

Mata, F., Marques, V., Pereira, H., (1986). Influencia da granulometria na determinação de elementos minerais na cortiça. *Cortiça*, 569, 68-72.

Matias, L., Santos, C., Reis, M., Gil, L., (1997). Declared value for the thermal conductivity coefficient of insulation corkboard. *Wood Sci. Technol.*, 31, 355-365.

Mazzoleni, V., Caldentey, P., Silva, A., (1998). Phenolic compounds in cork used for production of wine stoppers as affected by storage and boiling of cork slabs. *A. J. ournal of Enol. Vitic.*, 49, 6-10.

Mazzoleni V., Dallagiovanna L., Trevisan M., Nicelli M., (2005). Persistent organic pollutants in cork used for production of wine stoppers. *Chemosphere* 58, 1547-1552.

McHale, A., Bustard, M., (2002). Biosorption system. US Patent No: 6395143.

Megía, T., Martín, D., (2009). El clúster català del suro. Generalitat de Catalunya. Departament de Innovació, Universitats i Empresa.

Menzie, C.A., Potocki, B.B., Santodonato, J., (1992). Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (7), 1278-1284.

Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., (2013). State of the art for the biosorption process—a review. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 170 (6), 1389-1416.

Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Anexo V.C.2. Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.

Miranda, I., Gominho, J., Pereira, H., (2013). Cellular structure and chemical composition of cork from the Chinese cork oak (*Quercus variabilis*). *J. Wood. Sci.*, 59, 1-9.

Mota, D., Marques, P., Pereira, C., Gil, L., Rosa, M.F., (2006). Lead bioremoval by cork residues as biosorbent. Fernando Pessoa University, Porto, Portugal, 251-264.

Mubarakovna Khabibullina, F., Borisovna Arhegova, I., Alexandrovich Shubakov, A., Ednundovna Sharapova, I., Romanov G.G., Yurievich Chernov, I., *et al.* (2007). Petroleum biosorbent based on strains of bacteria and yeast. US Patent No: 2007020588.

Müncnerová D., Augustin, J., (1994). Fungal metabolism and detoxification of polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Bioresour. Technol.*, 48, 97-106.

Mungasavalli, D.P., Viraraghavan T., (2006). Constructed wetlands for stormwater management: a review. *Fresenius Environ. Bull.*, 15, 1363–1372.

N

Natividades, J.V., (1950). *Subericultura*. Ministério da Agricultura. Lisboa.

Neto, C.P., Seca, A., Nunes, A., Coimbra, M.A., Domingues, F., Evtuguin, D., Silvestre, A., Cavaleiro, J.A.S., (1997). Variations in chemical composition and structure of macromolecular components in different morphological regions and maturity stages of *Arundo donax*. *Ind. Crops Prod.*, 6(1), 51-58.

Ngabe, B., Bidleman, T.F., Scott, G.I., (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina. *Sci. Total Environ.*, 255, 1-9.

Nkansah, M.A., Christy, A.A., Barth, T., Francis, G.W., (2012). The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water. *J. Hazard. Mater.*, 217-218, 360-365.

Novotný, Č., Erbanová, P., Šašek, V., Kubátová, A., Cajthaml, T., Lang, E., Krahl, J., Zadrazil, F., (1999). Extracellular oxidative enzyme production and PAH removal in soil by exploratory mycelium of white rot fungi. *Biodegradation* 10, 159-168.

Novotný, Č., Cajthaml, T., Svobodová, K., Šušla, M., Šašek, V., (2009). *Irpex lacteus*, a white-rot fungus with biotechnological potential – review. *Folia Microbiol.*, 54, 375-390.

O

Okparanma, R.N., Ayotamuno, J.M., Davis, D.D., Allagoa, M., (2011). Mycoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-contaminated oil-based drill-cuttings. *Afr. J. Biotechnol.*, 10, 5149-5156.

Olivella, M.À., (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy. *Chemosphere*, 63, 116-131.

Olivella, M.À., Jové, P., Şen, A., Pereira, H., Villaescusa, I., Fiol, N., (2011). Sorption performance of *Quercus cerris* cork with polycyclic aromatic hydrocarbons and toxicity testing. *Bioresources*, 6(3), 3363-3375.

Olivella, M.À., Jové, P., Bianchi, A., Bazzicalupi, C., Cano, L., (2013). An integrated approach to understanding the sorption mechanism of phenanthrene by cork. *Chemosphere* 90, 1939-1944.

Olivella, M.À., Fiol, N., de la Torre F., Poch, J., (2013). Assessment of vegetable wastes for basic violet 14 removal: role of sorbent surface chemistry and porosity. *Desalin. Water Treat.*, 53(8), 1-11.

Olivella, M.À., Bazzicalupi, C., Bianchi, A., del Río J.C., Fiol, N., Villaescusa, I., (2015). Binding interactions between suberin monomer components). *Sci. Total Environ.*, 527-528, 159-164.

Olivella, M.À., Bazzicalupi, C., Bianchi, A., Fiol, N., Villaescusa, I., (2015). New insights into the interactions between cork chemical components and pesticides. The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Chemosphere* 119, 863-870.

Ona T., Sonoda T., Shibata M., Fukazawa K., (1995). Small-scale method to determine the content of wood components from multiple eucalypt samples. *Tappi Journal* vol. 78 n°3.

P

Pagga, U., (1997). Testing biodegradability with standardized methods. *Chemosphere*, 35, 2953-2972.

Parameswaran, N., Liese, W., Günzerodt, H., (1981). Características do verde da cortiça de *Quercus suber*. *Cortiça* 514: 179-184.

Park D., Yun Y.S., Park J.M., (2010). The past, present and future trends of biosorption. *Biotech.Bioprocess Eng.*, 15, 86-102.

Passarini, M.R.Z., Sette, L.D., Rodrigues, V.N., (2011). Improved extraction method to evaluate the degradation of selected PAHs by marine fungi grown in fermentative medium. *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, 564-570.

Peña-Neira, A., Fernández de Simón, B., García-Vallejo, M.C., Hernández, T., Cadahía, E., Suarez, J.A., (2000). Presence of cork-taint responsible compounds in wines and their cork stoppers. *Eur. Food. Res. Technol.*, 211 (4), 257-261.

Pereira, H., (1981). Studies on the chemical composition of virgin and reproduction cork of *Quercus suber*. *L. An. Inst. Sup. Agron.*, 40, 17-25.

Pereira, H., Rosa, M.E., Fortes, M.A., (1987). The cellular structure of cork from *Quercus suber* L. *IAWA Bulletin n.s.*, 8 (3).

Pereira, H., (1988). Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Sci. Technol.*, 22, 211-218.

Pereira, H., (1992). The thermochemical degradation of cork. *Wood Sci. Technol.*, 26, 259-269.

Pereira, H., (2007). *Cork: Biology, Production and Uses*. Elsevier.

Pereira, H., (2013). Variability of the chemical composition of cork. *Bioresources* 8(2), 2246-2256.

Pignatello, J., Lu, Y., LeBoeuef, E.J., Huang, W., Song, J., Xing, B., (2006). Nonlinear and competitive sorption of apolar compounds in black carbon-free natural organic materials. *J. Environ. Qual.*, 35, 1049-1069.

Pinto, C.R.O.P., Sousa, F.A., Silvestre, J.D.A., Pascoal Neto, C., Gandini, A., Eckerman, C., Holmbom, B., (2009). *Quercus suber* and *Betula pendula* outer barks as renewable sources of oleochemicals: A comparative study. *Ind. Crops Prod.*, 29, 126-132.

Pintor, A.M.A., Ferreira, C.I.A., Pereira, J.C., Correira, P., Siva, S.P., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., (2012). Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: a review. *Water Res.*, 46, 3152-3166.

Pointing, S.B., (2001). Feasibility of bioremediation by white-rot-fungi. *Appl. Microbiol. Biotech.*, 57, 20-33.

Prades, C., García-Olmo, J., Romero, T., García de Ceca, J.L., López-Luque, R., (2010). Methodology for cork plank characterization (*Quercus suber* L.) by near infrared spectroscopy and image analysis. *Meas. Sci. Technol.*, 21 (6), 1-11.

Prat, C., (2010). Incidència de microorganismes i de compostos orgànics volàtils en l'aparició de defectes sensorials en suro. PhD. Universitat de Girona.

Psareva, T.S., Zakutevskyy, O.I., Chubar, N.I., Strelko, V.V., Shaposhnikova, T.O., Carvalho, J.R., (2005). Uranium sorption on cork biomass. *Colloids Surf. A.*, 252, 231–236.

Pujol, D., Liu, C., Fiol, N., Olivella, M.A., Gominho, J., Villaescusa, I., Pereira, H., (2013a). Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. *Ind. Crops Prod.* 50, 394-500.

Pujol, D., Liu, C., Gominho, J., Olivella, M.A., Fiol, N., Villaescusa, I., Pereira, H., (2013b). The chemical composition of exhausted coffee waste. *Ind. Crops Prod.*, 50, 423-429.

R

Rabemanolontsoa, H., Saka, S., (2013). Comparative study on chemical composition of various biomass species. *Rsc. Advances* 3 (12), 3946-3956.

Ravelet, C., Krivobok, S., Sage, L., Steiman, R., (2000). Biodegradation of pyrene by sediment fungi. *Chemosphere* 40, 557–563.

Ravelet, C., Grosset, C., Montuelle, B., Benoit-Guyod, J.L., Alary, J., (2001). Liquid chromatography study of pyrene degradation by two micromycetes in a freshwater sediment. *Chemosphere* 44, 1541-1546.

Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público.

Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

Riu, M., Mestres, M., Busto, O., Guasch, J., (2006). Quantification of chloroanisoles in cork using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with electron capture detection. *J. Chromatogr.*, 1107, 240–247.

Rosa, E., Pereira, H., (1994). The effect of long treatment at 100°C-150°C on structure, chemical composition and compression behavior of cork. *Holzforschung* 48, 226-232.

Riboulet, J.M., Alegoet, C., (1986). Aspectos prácticos del taponado de los vinos. Ed. Bourgogne.

Rodríguez-Cruz, S., Andrades, S.M., Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M., (2007). Relationship between the adsorption capacity of pesticides by wood residues and the properties of woods and pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3613-3619.

Rocha, R., Delgadillo, I., (1996). GC-MS study of volatiles of normal and microbiologically attacked cork from *Quercus suber* L. *J. Agric. Food Chem.*, 44(3), 865-871.

S

Saad, M.E., Khiari, R., Elaloui, E., Moussaoui, Y., (2014). Adsorption of anthracene using activated carbon and *Posidonia oceanica*. *Arabian J. Chem.*, 7(1), 109-113.

Sajwan, K.S., Kumar, K.S., Kelley, S., Loganathan, B.G., (2009). Deposition of organochlorine pesticides, PCBs (Aroclor 1268), and PBDEs in selected plant species from a superfund site at Brunswick, Georgia, USA. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 82, 444–449.

Salloum, M.J., Chefetz, B., Hatcher, P.G., (2002). Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1953–1958.

Sansalone, J.J., Buchberger, S.G., (1997). Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *J. Environ. Eng.*, 123(2), 134-143.

Santos, S.A.O., Pinto, P.C.R.O., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., (2010). Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts from cork from *Quercus suber* L. *Ind. Crops Prod.*, 31, 521-526.

Schützendübel, A., Majcherczyk, A., Johannes, C., Hüttermann, A., (1999). Degradation of fluorene, anthracene, phenanthrene, fluoranthene, and pyrene lacks connection to the production of extracellular enzymes by *Pleurotus ostreatus* and *Bjerkandera adusta*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 43, 93-100.

Şen, A., Miranda, I., Santos, S., Graça, J., Pereira, H., (2010). The chemical composition of cork and pholem in the rhytidome of *Quercus cerris* bark. *Ind. Crops Prod.*, 31, 417-422.

Serbus, C., Hora, K., Rezae, J., Pribil, S., Marvan, P., Krejdirik, L., *et al.* (1973). Sorbent and method of manufacturing same. U.S. Patent No: 3725291.

Severtson, S.J., Banerjee, S., (1996). Sorption of chlorophenols to wood pulp. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1961–1969.

Sfaksi, Z., Azzouz, N., Abdelwahab, A., (2014). Removal of Cr (VI) from water by cork waste. *Arabian J. Chem.*, 7, 37-42.

Shutes, R.B.E., Revitt, D.M., Lageberg, I.M., Barraud, V.C.E., (1999). The design of vegetative constructed wetlands for the treatment of highway runoff. *Sci. Total Environ.*, 235, 187–189.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., (1993). *Environmental organic chemistry*. Wiley Interscience, New York.

Silva, S.P., Sabino, M.A., Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Boesel, L.F., Reis, R.L., (2005). Cork properties, capabilities and applications. *Int. Mater. Rev.*, 50, 345-365.

Stanley, D.W., (1996). Pollutant removal by a stormwater dry retention pond. *Water environ. Res.*, 68, 1076-1083.

Stein, E.D., Tiefenthaler, L.L., Schiff, K., (2005). Watershed-based sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban storm water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25 (2), 373–385.

Stotz, G., (1987). Investigations of the properties of the surface water runoff from federal highways in the FRG. *Sci. Total Environ.*, 59, 329-337.

Stringfellow, W.T., Alvarez-Cohen, L., (1999). Evaluating the relationship between the sorption of PAHs to bacterial biomass and biodegradation. *Wat. Res.*, 33 (11), 2535-2544.

Sutherland, J.B., (1992). Detoxification of polycyclic aromatic hydrocarbons by fungi. *J. Ind. Microbiol.*, 9, 53-62.

T

Tang, X., Zhou, Y., Xu, Y., Zhao, Q., Zhou, X., Lu, J., (2010). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by hexadecyltrimethylammonium bromide modified fibric peat. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85, 1084–1091.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) test methods, 2006-2007. Atlanta, Georgia: TAPPI Press 2006.

Tenorio Ribas, G., (2006). Caracterización de la bioadsorción de plomo con hueso de oliva. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Departamento de Ingeniería Química.

Terzakis, M.S., Fountoulakisa, I., Georgakia, D., Albantakisc, I., Sabathianakisa, A.D. Karathanasisd, N. Kalogerakisb, T. Manios, (2008). Constructed

wetlands treating highway runoff in the central Mediterranean region. *Chemosphere* 72 (2), 141 -149.

U

USEPA. (1993). *Guidance Specifying Management Measures for Sources of Nonpoint Pollution in Coastal Waters*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.

V

Van Elsuwé, B., Olivella, M.À., Fiol, N., Villaescusa, I. (2015). Removal of physical and chemical pollution from run-off rainwater by using cork packed columns. 16th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC16).

Van Jaarsveld, J.A., van Pul, W.A.J., de Leeuw, F.A.A.M., (1997). Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmos. Environ.*, 31, 10111–10124.

Varea, S., García-Vallejo, M.C., Cadahia, E., Simon, B. F., (2001). Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine. *Eur. Food Res. Technol.*, 213, 56-61.

Vaz, M.F., Fortes, M.A., (1998). Friction properties of cork. *J. Mater. Sci.*, 33, 2087 –2093.

Vieira, R.H.S.F., Volesky, B., (2000). Biosorption: a solution to pollution? *Int. Microbiol.*, 3, 17-24.

Villa, S., Finizio, A., Diza, R.D., Vighi, M., (2003). Distribution of organochlorine pesticides in pine needles of an oceanic island: the case of Tenerife (Canary Islands, Spain). *Water Air Soil Pollut.*, 146, 335–349.

Villaverde, J.J., Ligeró, P., de Vega, A., (2010). *Miscanthus x giganteus* as a source of biobased products through organosolv fractionation: a mini review. *The Open Agric. J.*, 4, 102–110.

Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., (2004). Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *J. Hazard. Mater.*, 113, 223–230.

Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.*, 26, 266-291.

Villaescusa, I., Fiol, N., Cristiani, F., Floris, C., Lai, S., Nurchi, V.M., (2002). Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study. *Polyhedron.*, 21 (14-15), 1363-1367.

Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., Bazzicalupi, C., (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination* 270 (1-3), 135-142.

Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., (2000). Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75 (9), 812-816.

Volesky, B., (2007). Biosorption and me. *Water Res.*, 41, 4017-4019.

Volesky, B., Weber, J., Park, J.M., (2003). Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Res.*, 37, 297–306.

Vyas, B.R.M., Bakowski, S., Sasek, V., Matucha, M., (1994). Degradation of anthracene by selected white rot fungi. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 14, 65–70.

W

Walter, M., (2004). Towards optimisation of white-rot fungi bioremediation, PhD Thesis. University of Canterbury. pp 209.

Wang, Y., Fengkai, L., Zhulu, L., Zheng, X., Yubin, T., (1999). Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic systems. *Chemosphere*, 38(6), 1273-1278.

Wang, X., Sato, T., Xing, B., (2006). Competitive sorption of pyrene on wood chars. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3267-3272.

Wang X., Xing, B., (2007). Importance of structural makeup of biopolymers for organic contaminant sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3559-3565.

Wang, X., Cook, R., Tao, S., Xing, B.S., (2007). Sorption of organic contaminants by 555 biopolymers: role of polarity, structure and domain spatial arrangement. *Chemosphere*, 556, 1476-1484.

Wania, F., Mackay, D., (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (9), 390-396.

Wild, S.R., Jones, K.C., (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ. Pollut.*, 88(1), 91-108.

Wise, L.E., Murphy, M., D'Adieco, A., (1946). Chlorite holocellulose, Its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 122, 35-43.

WWF, 2006. WWF report. Available online www.panda.org/mediterranean.

X

Xi, Z., Chen, B., (2014). The effect of structural compositions on the biosorption of phenanthrene and pyrene by tea leaf residue fractions as model biosorbents. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 3318–3330.

Xing, B.S., (1997). The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere*, 35, 633-642.

Xing, B.S., (2001). Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environ. Pollut.*, 111, 303-309.

Y

Ye, J.S., Yin, H., Qiang, J., Peng, H., Qin, H.M., (2011). Biodegradation of anthracene by *Aspergillus fumigatus*. *J. Hazard. Mater.*, 185, 174-181.

Yogambal, R.K., Karegoudar, T.B., (1997). Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Aspergillus niger*. *Indian J. Exp. Biol.*, 35, 1021-1030.

Yuan, S.Y., Shiung, L.C., Chang, B.V., (2002). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by inoculated microorganisms in soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 69, 66–73.

Z

Zeledón-Toruño, Z.C., Lao-Luque, C., de las Heras, F.X.C., (2007). Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite). *Chemosphere* 67, 505–512.

Zeng, G.M., Yu, H.Y., Huang, H.L., Huang, D.L., Chen, Y.N., Huang, G.H., (2006). Laccase activities of a soil fungus *Penicillium simplicissimum* in relation to lignin degradation. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 22, 317-324.

Zhao, Z.H., Zhang, L., Wu, J.L., Fan, C.X., (2009). Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides in surface sediments and benthic organisms from Taihu Lake, China. *Chemosphere* 77, 1191–1198.

Zhou, W., Beck, B.F., Green, E.T., (2003). Evaluation of a peat filtration system for treating highway runoff in a karst setting. *Environ. Geol.*, 44, 187–202.

Zhu, Y., Zhang, S., Zhu, Y., Christie, P., Shan, X.X., (2007). Improved approaches for modeling the sorption of phenanthrene by a range of plant species. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7818–7823.

Nº SOLICITUD 201330061
Nº PUBLICACIÓN ES1078645
TITULAR/ES
UNIVERSITAT DE GIRONA
INSTITUT CATALÀ DEL SURO (ICS)
FECHA EXPEDICIÓN 05/09/2013

**TÍTULO
DE
MODELO DE UTILIDAD**

Cumplidos los requisitos previstos en la vigente Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes, se expide el presente CERTIFICADO-TÍTULO, acreditativo de la concesión del Modelo de Utilidad.

Se otorga al titular un derecho de exclusiva en todo el territorio nacional, bajo las condiciones y con las limitaciones en la Ley de Patentes. La duración del modelo de utilidad será de diez años contados a partir del 23/01/2013.

El modelo de utilidad se concede sin perjuicio de tercero y sin garantía del Estado en cuanto a la validez y a la utilidad del objeto sobre el que recae.

Para mantener en vigor el modelo de utilidad concedido, deberán abonarse las tasas anuales establecidas, a partir de la tercera anualidad. Asimismo, deberá explotarse el objeto de la invención, bien por su titular o por medio de persona autorizada de acuerdo con el sistema de licencias previsto legalmente, dentro del plazo de cuatro años a partir de la fecha de solicitud del modelo de utilidad, o de tres años desde la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial.



Fdo.: Ana María Redondo Mínguez
El Director del Departamento de Patentes e Información Tecnológica P.D. La Jefa de
Servicio de Actuaciones Administrativas

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 078 645**

21 Número de solicitud: 201330061

51 Int. Cl.:

C02F 1/26 (2006.01)

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

23.01.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.02.2013

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE GIRONA (50.0%)

Pl. St. Domènec 3

17071 GIRONA ES y

INSTITUT CATALÀ DEL SURO (ICS) (50.0%)

72 Inventor/es:

OLIVELLA COSTA , Angels;

JOVE MARTIN , Patricia y

POCH GARCIA, Jordi

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

54 Título: **FILTRO PARA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS**

ES 1 078 645 U

DESCRIPCION

Filtro para descontaminación de aguas

Sector de la técnica

5 La presente invención está relacionada con el sector medioambiental de descontaminación de aguas, de modo particular en relación con las aguas que contienen hidrocarburos policíclicos aromáticos, proponiendo un filtro con características ventajosas para dicha función, compuesto por subproductos de la industria corchera.

Estado de la técnica

10 Durante la fabricación de tapones de corcho natural para vinos tranquilos se genera un subproducto muy abundante que corresponde a rebanadas de corcho perforadas. Del material inicial, la plancha de corcho, únicamente se aprovecha el 30%, de modo que en torno a un 70% del material resulta como subproducto residual.

Se ha comprobado, por otra parte, que el corcho es un material que presenta unas buenas cualidades de adsorción de los hidrocarburos policíclicos aromáticos, los cuales son contaminantes habituales que se hallan contenidos principalmente en aguas residuales, pluviales y de escorrentía.

Objeto de la invención

15 De acuerdo con la invención se propone un filtro para la descontaminación de aguas, en el cual se aprovecha de una manera práctica el subproducto sobrante de la industria corchera, obteniéndose un filtro que resulta muy efectivo para la descontaminación de aguas contaminadas con hidrocarburos policíclicos aromáticos.

20 Este filtro objeto de la invención consta de un lecho de corcho granulado alojado dentro de un tubo. El diámetro de las partículas de dicho granulado de corcho está comprendido entre 0,5 y 0,7 mm, la porosidad está entre 15 y 25%, particularmente del orden de 22%, y la densidad es de 0,05461875 g/ml.

De este modo se obtiene un filtro que es capaz de retener eficazmente una gran cantidad de hidrocarburos policíclicos aromáticos, como por ejemplo el fenantreno durante el paso continuo de agua contaminada a través del lecho de corcho granulado. Tomado por ejemplo el fenantreno, un lecho de corcho de 85 mm de longitud es capaz de retener 809 mg de dicho compuesto.

25 Por todo ello, dicho filtro objeto de la invención resulta de unas características que le hacen ventajoso para la función de descontaminación de agua a la que está destinado, adquiriendo vida propia y carácter preferente para dicha función.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra una sección longitudinal de un filtro realizado según la invención.

La figura 2 muestra un esquema de la disposición funcional del filtro objeto de la invención en un ensayo de aplicación.

30 La figura 3 es una gráfica de la medición, en un ensayo, de concentración de la contaminación a la salida del filtro, en función del volumen de agua contaminada con fenantreno que pasa por el filtro.

La figura 4 es una gráfica de la medición, en un ensayo, de concentración de la contaminación a la salida del filtro en función del tiempo de paso por el filtro de agua contaminada con fenantreno.

Descripción detallada de la invención

35 El objeto de la invención se refiere a un filtro destinado para la descontaminación de aguas que contienen hidrocarburos policíclicos aromáticos, comprendiendo un lecho de corcho granulado (1) que va alojado en el interior de un tubo (2), para hacer pasar el agua a descontaminar, en circulación por el interior de dicho tubo (2), donde los contaminantes del agua son retenidos por el lecho de corcho granulado (1).

40 Para ello, se prevé la utilización de un lecho de corcho granulado (1) procedente de la trituración del sobrante de la obtención de rebanadas para tapones de corcho, seleccionándose el corcho triturado con un tamaño de partículas de entre 0,5 y 0,7 mm de diámetro de las partículas, con el cual se rellena el tubo (1) del filtro, determinando un lecho con una porosidad entre 15% y 25% y particularmente de 22%, y una densidad de las partículas de corcho de 0,05461875 g/ml.

45 Para la utilización del filtro, el tubo (2) que aloja al lecho de corcho granulado (1) se conecta por sus extremos a unos conductos (3 y 4) de entrada y salida del agua, por los cuales se puede hacer circular de manera continua a través del filtro un flujo de agua contaminada, la cual al pasar por el filtro reduce su contaminación, ya que los contaminantes son retenidos por la masa de corcho granulado (1), a valores inferiores a los límites fijados por la Ley, particularmente la DIRECTIVA 98/83/CE DEL CONSEJO de 3 de Noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, que establece como límite de la suma de hidrocarburos policíclicos aromáticos 0,1 µg/l y la

ES 1 078 645 U

DIRECTIVA MARCO DEL AGUA 2000/60/EC.

5 Como ejemplo (figura 2), en un ensayo realizado con un filtro de las características mencionadas, formado por un tubo (2) de 10 mm de diámetro y 85 mm de longitud, en el cual se alojaba el lecho de corcho granulado (1), dicho filtro se dispuso conectado a un conducto de entrada (3) de 2,06 mm de diámetro, y a un conducto de salida (4), también de 2,06 mm de diámetro, introduciéndose el extremo del conducto de entrada (3) en un vaso (5) contenedor de agua contaminada con una concentración de 30 µg/l de fenantreno, estando dispuesto dicho vaso (5) sobre un agitador (6), mientras que el conducto de salida (4) se dispuso pasando por una bomba peristáltica (7), para desembocar en un colector de fracciones (8).

10 En estas condiciones, la bomba peristáltica (7) se programó para un caudal constante de 9 ml/min, de forma que el agua contaminada procedente del vaso (5), después de pasar por el filtro se fue recogiendo en el colector de fracciones (8).

A la salida del filtro se analizó la toxicidad del agua de lavado del lecho de corcho granulado (1), resultando que a partir de 200 ml el agua desionizada presentaba un TOC < 32 mg C/L, que es el límite aceptable por la Normativa.

15 El agua desionizada recogida después de pasar por el filtro fue analizada por la técnica de microextracción en fase sólida, mediante el uso de un cromatógrafo equipado con un muestreador automático y acoplado a un espectrómetro de masas. La separación de partículas se realizó utilizando una columna líquida de 30 mm de longitud, 0,25 mm de diámetro y un espesor de película de 0,25 µm, y un programa de horno partiendo de 50°C, con aumento de 6°C/min, hasta 325°C. El gas portador fue helio (99,999%) con un caudal de 1 ml/min. La temperatura de la línea de transferencia se fijó en 300°C y la temperatura de la fuente de iones a 250°C.

20 Habiéndose determinado experimentalmente que, con un filtro de entre 10 y 100 cm³ y un caudal entre 1 y 100 ml/min, la cantidad de agua que es susceptible filtrar en las condiciones anteriormente indicadas, viene dada por la fórmula siguiente:

$$\text{Volumen de agua tratada} = 2'14 \text{ Volumen del filtro} - 0,63 \text{ Caudal}$$

25 En las figuras 3 y 4 se observa la concentración de fenantreno en el agua, después de pasar por la masa de corcho granulado (1) del filtro, en función del volumen de agua y del tiempo, respectivamente; pudiendo comprobarse en la figura 3, por ejemplo, que después de procesar 720 ml de agua contaminada con 30 ppb, la concentración de fenantreno a la salida queda reducida a 0,996 µg/l y que la cantidad total de contaminante retenido por el filtro hasta su saturación es de 809 mg, que corresponde a 1,5 mg de contaminante por gramo de corcho del lecho de corcho granulado (1).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Filtro para descontaminación de aguas, capaz de reducir la contaminación de hidrocarburos policíclicos aromáticos a valores inferiores a los límites establecidos para las aguas destinadas al consumo humano, caracterizado porque comprende un lecho de corcho granulado (1) alojado dentro de un tubo (2), estando formado el lecho de corcho granulado (1) por partículas de corcho de entre 0,5 y 0,7 mm de diámetro de las partículas, y poseyendo dicho lecho de corcho granulado (1) una porosidad de entre 15% y 25% y las partículas de corcho una densidad de 0,05461875 g/ml.
- 2.- Filtro para descontaminación de aguas, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque la porosidad del lecho de corcho granulado (1) es particularmente de 22%.
- 10 3.- Filtro para descontaminación de aguas, caracterizado porque el lecho de corcho granulado (1) está formado por partículas de corcho obtenidas por triturado de subproducto residual de la industria corchera.

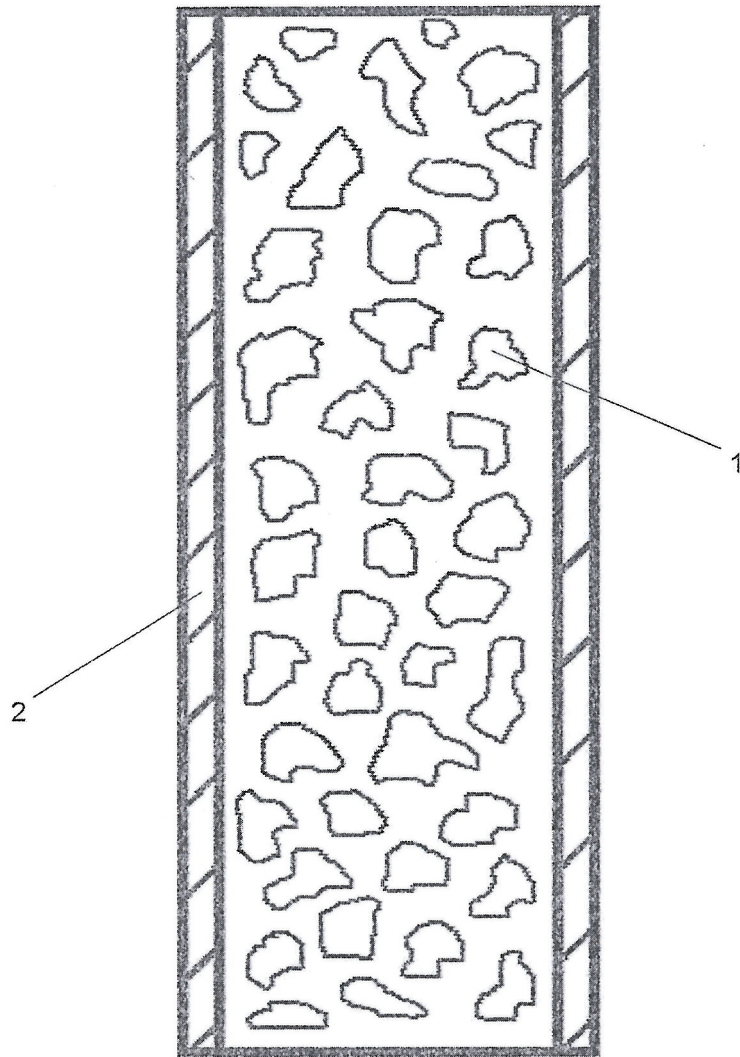


Fig. 1

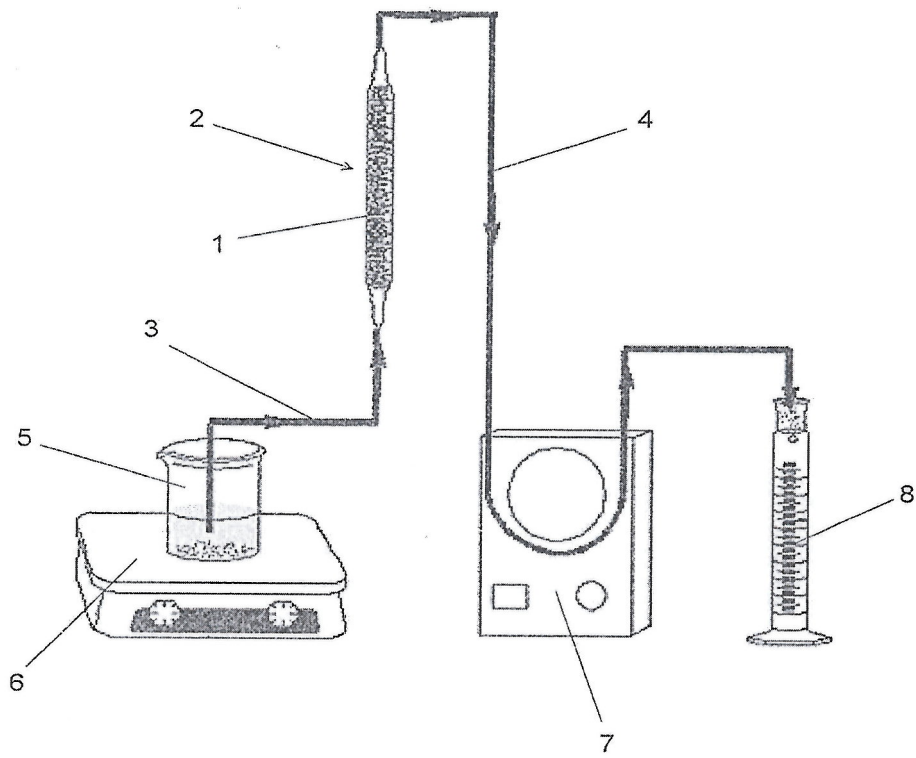


Fig. 2

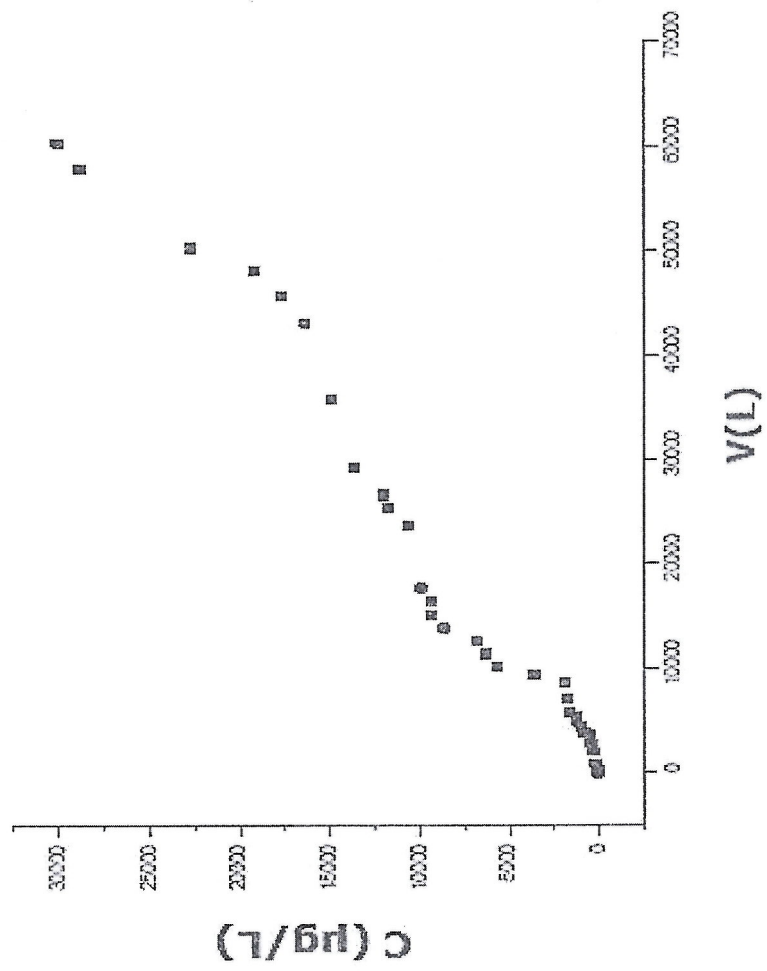


Fig. 3

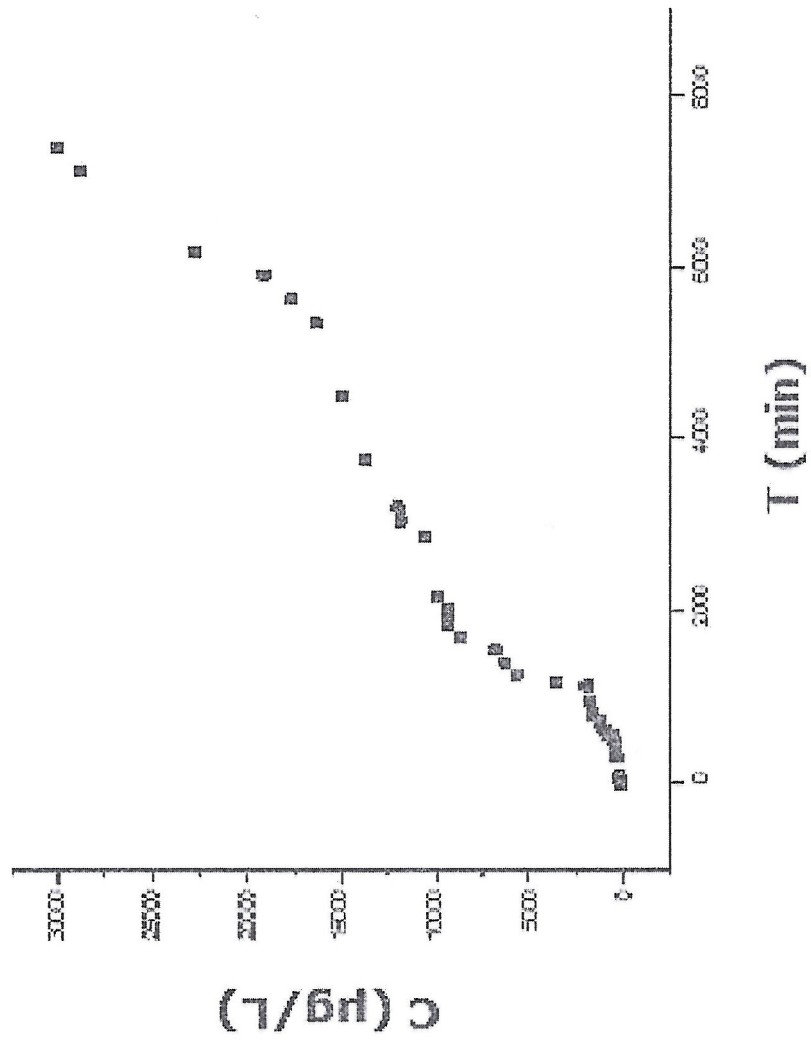


Fig. 4

INFORMACIÓN IMPORTANTE

MODELO DE UTILIDAD

PRIORIDAD

Esta solicitud de Modelo de Utilidad les confiere un derecho de prioridad de un año a contar desde la fecha de su presentación, para proceder a su depósito en otros países, según lo establece el Convenio de la Unión de París.

MANTENIMIENTO DE DERECHOS

La vigencia de este Modelo de Utilidad es de diez años improrrogables y para mantenerla **se debe realizar un pago anual, durante toda su vigencia, pago que hay que hacer por años adelantados y de acuerdo con su fecha de depósito.**

Es responsabilidad del titular del Modelo de Utilidad realizar el pago de las anualidades dentro de la fecha establecida y de no llevarlo a cabo se producirá la **caducidad** del Modelo.

Por último y dentro del plazo comprendido entre los cuatro años desde la fecha de presentación de este Modelo, o los tres años de su concesión, se debe llevar a cabo la explotación industrial del objeto del Modelo.

INFORMACIÓN/LEGISLACIÓN

A través de la web de la OEPM (<http://www.oepm.es>) Uds. pueden acceder a la información sobre aspectos de la tramitación, tasas oficiales, etc., y obtener la legislación actualizada, tanto nacional, como internacional en materia de Propiedad Industrial.