



Títol del Treball:

**La pellofa d'arròs per al tractament d'aigües grises:
Estudi preliminar en batch de l'alliberament de carboni
orgànic i característiques de l'aigua tractada**

Estudiant: Èric Herrán i Morueco

Correu electrònic: erichm18@gmail.com

Grau en Biotecnologia

Tutor: Joaquim Comas Matas

Correu electrònic: joaquim.comas@udg.edu

Cotutora: Joana América Castellar da Cunha

Correu electrònic: joana.castellar@cetaqua.com

Institució: Institut Català de Recerca de l'Aigua (ICRA)

Juliol de 2023

Agraïments

M'agradaria expressar el meu agraïment a totes aquelles persones que m'han ajudat durant aquest treball de fi de grau i per extensió, també durant tot el grau.

Vull fer una menció especial als meus tutors: A la Dra. Joana Castellar per tot el temps dedicat i el seguiment que m'ha fet, pels seus bons consells i per donar-me la oportunitat de fer un petit tast del món de la recerca en el camp de l'aigua. I al Dr. Joaquim Comas, pel seu suport durant tot el procés i per esclarir-me dubtes sobre el meu futur.

No poden faltar en aquest agraïment a les persones que m'han fet suport cada dia. A la meva família. En especial a la meva mare Susana, el meu pare Octavi i el meu germà Òscar, per donar-me el que faci falta sempre que ho necessito.

I finalment a l'AEiG Roca Guillerà. L'entitat que m'ha donat més i a la que li dec tant. Gràcies caps i PiCs per fer-me costat sempre.

Índex

1 Resums	4
2 Reflexió sobre ètica, sostenibilitat i perspectiva de gènere	5
2.1 Reflexió d'ètica i sostenibilitat sobre el cicle integral de l'aigua	5
2.2 Reflexió de gènere dins la recerca de l'aigua	7
3 Introducció	9
4 Objectives	11
5 Metodologia	12
5.1 Preparació de la pellofa d'arròs	12
5.2 Tractament previ de l'aigua grisa	12
5.3 Temps de contacte	12
5.4 Condicions experimentals	13
5.5 Disseny experimental i materials	13
5.6 Paràmetres analitzats	17
5.6.1 pH	17
5.6.2 Conductivitat	17
5.6.3 Nitrats i nitrits	18
5.6.4 TOC	18
5.6.5 Potassi	18
5.6.6 Oxigen dissolt	18
5.7 Anàlisi estadístic dels resultats	18
5.8 Cinètica d'alliberament de TOC	19
6 Resultats i Discussió	21
6.1 Anàlisi dels paràmetres analitzats	21
6.1.1 pH	21
6.1.2 Conductivitat	22
6.1.3 Oxigen dissolt	22
6.2 Anàlisi de l'adsorció de nitrits i nitrats	23
6.3 Anàlisi de l'alliberació de TOC	26
6.3.1 Càlcul estadístic de l'alliberament de TOC en funció del CT	26
6.3.2 Correlació de l'alliberament de TOC amb altres paràmetres	30
6.3.3 Cinètica de l'alliberament de TOC	32
7 Conclusions	34
8 Bibliografia	35

1 Resums

Resum

La pel·lofa d'arròs (RH, de l'anglès rice husk) és un subproducte de l'agricultura produït en grans quantitats però actualment infrautilitzat. Durant els darrers anys, s'ha començat a investigar els seus possibles aprofitaments en diferents modalitats i s'ha pogut comprovar la seva capacitat d'adsorció d'alguns compostos. Reutilitzar RH com a adsorbent pot tenir especial rellevància per garantir la sostenibilitat de les solucions basades en la natura (NBS) per a tractament d'aigües grises. La seva capacitat d'adsorció de nutrients, juntament amb la capacitat d'alliberament de carboni orgànic fa pensar que pot ser un material prometedor per mantenir colònies de microorganismes desnitrificants. S'ha realitzat part d'un estudi preliminar en batch de la capacitat adsorbent de l'RH envers els nitrats i altres compostos, i també de la seva capacitat d'alliberament de carboni orgànic total (TOC). Per fer-ho, a més, s'ha utilitzat aigua grisa real. Els nostres resultats afirmen que el RH podria ser un material viable com a font de carboni per a l'ús com a substrat en parets verdes o altres NBS. Ha demostrat poder alliberar quantitats significatives de TOC. No s'ha pogut determinar però, una capacitat d'adsorció dels nitrats. S'ha descrit també una correlació positiva entre el TOC, la Conductivitat i alguns ions alliberats. S'ha proposat un mecanisme per explicar aquestes correlacions, tot i que caldrien estudis específics per confirmar-lo. S'ha realitzat un anàlisi d'encaix de la cinètica de desorció del TOC comparant-lo amb els models de pseudo-primer ordre i de pseudo-segon ordre. L'encaix és bo als dos models, però el de pseudo-primer ordre sembla millor. Possibles línies d'investigació futures serien l'estudi del RH directament utilitzat en plantes pilots d'NBS, l'estudi de la capacitat d'adsorció o desorció de nitrats amb aigües grises sintètiques o bé l'anàlisi de la càrrega de microorganismes en funció de la degradació de TOC, especialment d'aquells amb capacitat desnitrificant.

Resumen

La cáscara de arroz (RH, del inglés rice husk) es un subproducto de la agricultura producido en grandes cantidades pero actualmente infrautilizado. Durante los últimos años, se ha empezado a investigar sus posibles aprovechamientos en distintas modalidades y se ha podido comprobar su capacidad de adsorción de algunos compuestos. Reutilizar RH como adsorbente puede tener especial relevancia para garantizar la sostenibilidad de las soluciones basadas en la naturaleza (NBS) para el tratamiento de aguas grises. Su capacidad de adsorción de nutrientes, junto con la capacidad de liberación de carbono orgánico, hace pensar que puede ser un material prometedoro para mantener colonias de microorganismos desnitrificantes. Se ha realizado parte de un estudio preliminar en batch de la capacidad adsorbente de RH con nitratos y otros compuestos, así como de su capacidad de liberación de carbono orgánico total (TOC). Para ello, además, se ha utilizado agua gris real. Nuestros resultados afirman que el RH podría ser un material viable como fuente de carbono para su uso como sustrato en paredes verdes u otros NBS. Ha demostrado

poder liberar cantidades significativas de TOC. Sin embargo, no se ha podido determinar una capacidad de adsorción de los nitratos. Se ha descrito también una correlación positiva entre el TOC, la Conductividad y algunos iones liberados. Se ha propuesto un mecanismo para explicar estas correlaciones, aunque se necesitarían estudios específicos para confirmarlo. Se ha realizado un análisis de encaje de la cinética de desorción del TOC comparándolo con los modelos de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden. El encaje es bueno en ambos modelos, pero el de pseudo-primer orden parece mejor. Posibles líneas de investigación futuras serían el estudio del RH directamente utilizado en plantas piloto de NBS, el estudio de la capacidad de adsorción o desorción de nitratos con aguas grises sintéticas o bien el análisis de la carga de microorganismos en función de la degradación de TOC, especialmente de aquellos con capacidad desnitrificante.

Abstract

Rice husk (RH) is an agricultural by-product produced in large quantities but currently underutilized. During the last few years, it has begun to investigate its possible uses in different modalities and it has been possible to check its adsorption capacity for some compounds. Reusing RH as an adsorbent can be of particular relevance to ensure the sustainability of nature-based solutions (NBS) for greywater treatment. Its ability to adsorb nutrients, together with the ability to release organic carbon, suggests that it may be a promising material for maintaining colonies of denitrifying microorganisms. In this work, we've carried out part of a preliminary batch study of the adsorbent capacity of RH towards nitrates and other compounds, and also of its total organic carbon (TOC) release capacity. To do this, in addition, real gray water has been used. Our results state that RH could be a viable material as a carbon source for use as a substrate in green walls or other NBS. It has been shown to release significant amounts of TOC. However, it has not been possible to determine an adsorption capacity for nitrates. A positive correlation between TOC, Conductivity and some released ions has also been described. A mechanism has been proposed to explain these correlations, although specific studies would be needed to confirm it. A fit analysis of the TOC desorption kinetics has been performed comparing it with pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The fit is good in both models, but the pseudo-first-order one seems better. Possible lines of research would be the study of RH directly used in NBS pilot plants, the study of the adsorption or desorption capacity of nitrates with synthetic gray waters or the analysis of the load of microorganisms in function of TOC degradation, especially those with denitrifying capacity.

2 Reflexió sobre ètica, sostenibilitat i perspectiva de gènere

2.1 Reflexió d'ètica i sostenibilitat sobre el cicle integral de l'aigua

El cicle integral de l'aigua és tot el procés que ha de realitzar l'aigua des que es capta fins que es torna a alliberar al medi natural, passant per la utilització que en fem els humans en

el nostre dia a dia (“Aigües de Catalunya”, s/ d).

A Catalunya, l'Agència Catalana de l'Aigua és l'òrgan competent per la gestió d'aquest cicle integral a les conques internes, que comprenen la totalitat de les comarques gironines i una gran part del territori català.

Aquesta gestió del cicle integral de l'aigua ha acostumat a implicar un impacte important al nostre entorn i als ecosistemes que giren entorn l'aigua (Naiman & Dudgeon, 2011). Podem pensar molts exemples. Des de la construcció de canals de regadiu, embassaments, rescloses per permetre el bany, fins el simple fet de l'extracció d'aigua per potabilitzar-la i utilitzar-la pel consum humà. Qualsevol d'aquestes actuacions altera la vida d'espècies que es relacionen d'alguna manera amb aquest medi, vivint-hi o no.

Hem de ser conscients que estem posant l'espècie humana per sobre de la resta d'espècies del nostre territori. Estem tenint un tracte desfavorable per aquells que no són de la nostra espècie, i això es considera especisme (Horta, 2020). Els estem privant del seu medi autòcton tal i com era. Són aquestes altres espècies les que s'han d'adaptar als nostres canvis: menys nivell d'aigua, parts d'un riu comunicades per una barrera física, desviació de lleres fluvials, etc.

Fins a quin punt és això justificable? És públic i notori que actualment ens trobem en una sequera greu. L'ACA publica regularment les dades d'aigua embassada, i actualment trobem dades alarmants a les portes de l'estiu (ACA, s/ d). Estar en sequera agreuja el fet de prioritzar-nos a nosaltres davant d'altres espècies, que provoca situacions que siguin socialment controvertides, com ha estat la pesca de la totalitat dels peixos del pantà de Sau, salvant-ne les espècies autòctones i sacrificant-ne les invasores.

També podem trobar exemples més propers a l'àmbit de recerca d'aquest treball. El cultiu de l'arròs, amb del qual nosaltres n'aprofitem la pellofa en aquest estudi, requereix una gran aportació de recursos hídrics. Penso que està molt bé poder aprofitar la totalitat del cultiu i no només una petita part. A més, pensar en solucions basades en la natura per fer tractament d'aigües grises o residuals, faria el seu tractament més sostenible. Actualment aquest tractament tradicional d'aigua no arriba a tot arreu del món i requereix un alt consum d'energia per mantenir actius tots els processos. Caminar cap a possibles alternatives ens apropa a la sostenibilitat d'aquest sector.

La ONU diu en un dels seus objectius de desenvolupament sostenible que cal una aigua neta i amb sanejament (“Agua y saneamiento”, s/ d). A més, també prioritza els ecosistemes subaquàtics i terrestres en altres objectius. Crec que voler els dos conceptes alhora té contradiccions, però també crec que són contradiccions que hem d'assumir.

Pel simple fet d'existir i de voler mantenir una societat desenvolupada, cal assumir que afec-

tarem al nostre medi més proper. Crec que la solució ha de passar per conuiu i respectar el màxim possible el medi original, sense fer alteracions innecessàries o evitables amb altres solucions.

Penso, per tant, que cal seguir investigant per trobar optimitzacions i millores dels nostres recursos hídrics en tot el seu cicle integral. En aquest sentit, l'Institut Català de Recerca de l'Aigua hi està jugant un paper important.

2.2 Reflexió de gènere dins la recerca de l'aigua

Aquest TFG s'ha realitzat en conveni amb l'Institut Català de Recerca de l'Aigua (ICRA). Aquesta institució va ser creada pel govern de la Generalitat de Catalunya, i per tant és un institut de recerca públic.

Dins de l'ICRA, s'ha recopilat la informació pública al web (ICRA, [s/ d](#)) i les estadístiques home-dona dins les diferents categories laborals estan compreses a la taula 1.

Taula 1: Estadística home-dona en funció del lloc de treball.

Lloc de treball	Nº dones	Nº homes	% dones	% homes
Predoc reseracher	5	9	35.7	64.3
Postdoc reseracher	9	7	56.3	43.8
Technician	4	1	80.0	20.0
Research technician	8	2	80.0	20.0
Research professor	1	8	11.1	88.9
Research scientist	3	5	37.5	62.5
Altres llocs no científics	7	5	58.3	41.7
Total	37	37	50.0	50.0

Com podem observar, hi ha categories laborals en les que hi ha un fort biaix home-dona. Aquestes són en especial, les de tècnic de laboratori, tècnic de recerca i professor de recerca. En les dues primeres hi ténen una forta prevalència les dones, mentre que en la categoria de professor hi té una especial prevalència el gènere masculí.

Aquest fenomen pot ser degut al terra enganxós. Les dones es troben amb obstacles al llarg de la seva carrera que no ténen els homes. Socialment, se li associen una sèrie de càrregues afegides en el seu dia a dia: des de les tasques domèstiques més pesades, fins a la criança dels fills, passant per les cures a les persones més grans (TermCAT, [s/ d](#)).

És precisament aquest terra enganxós el que contribueix a acabar provocant el que s'ha anomenat com un sostre de vidre per les dones. És la barrera invisible que no permet ascendir

per sobre d'un punt a l'escala laboral. Els factors són múltiples, però el fet que hi hagi aquestes càrregues extres representa obstacles en el currículum de les dones científiques (Gallego-Morón & Matus-López, 2018).

En especial amb el fet de dones professores, trobem que els mèrits que calen per optar a una plaça són molts. El fet de, per exemple, destinar uns mesos de la carrera professional a tenir cura d'un infant, per via de baixa per maternitat, per exemple, acaba provocant que els homes tinguin un avantatge de 6 mesos respecte d'aquesta dona. Si sumem totes les petites càrregues que s'emporten les dones, la diferència pot ser avismal.

Considero, per tant, que s'han de prendre mesures per garantir la igualtat real d'oportunitats en totes les categories laborals. Hem aconseguit que institucions com l'ICRA tinguin una paritat absoluta en l'espectre home-dona. Ara cal seguir avançant per tenir paritat en totes les escales laborals, i per una igualtat real en tots els aspectes de la societat.

3 Introducció

La pellofa d'arròs (Rice Husk, RH) és un subproducte de l'agricultura arreu del món. La seva producció representa un terç del total de producte generat als cultius d'arròs. No és d'estranyar, per tant, que l'RH sigui una de les matèries primeres més abundants i amb més disponibilitat (Carlevaris et al., 2023). Malgrat això, la pellofa d'arròs encara està infrautilitzada i només té aplicació comercial en temes molt concrets.

En aquest treball es fa una part de l'estudi preliminar en batch d'avaluació d'aquest material. Cal dir que es realitza amb la mirada posada en la seva aplicació com a adsorbent per a tractament d'aigües residuals amb solucions basades en la natura (NBS). Les NBS es defineixen com "accions per protegir, gestionar i restaurar de manera sostenible ecosistemes naturals o modificats que aborden els reptes de la societat de manera eficaç i adaptativa, proporcionant alhora beneficis pels humans i per la biodiversitat" (Cross et al., 2021). Aquestes NBS també tenen la seva aplicació particular dins l'àmbit del tractament d'aigües grises i residuals. Una d'aquestes aplicacions i en les que s'inspirarà aquest treball és la paret verda per a tractament d'aigües grises. Concretament s'avaluarà el RH com a possible substrat d'una paret verda per a tractament d'aigües grises domèstiques, amb estructura similar a la que descriu Castellar Da Cunha et al., 2018.

Aquest material, sense tractament químic, ha mostrat una capacitat d'adsorció de nitrats en altres estudis (Sooksawat et al., 2021). Això està causat per la seva composició. L'RH està format per cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina, però també conté altres components inorgànics. Aquests components inorgànics confereixen les propietats protectores que realitza la pellofa envers el gra d'arròs (Carlevaris et al., 2023). El més important d'aquests components inorgànics és l'òxid de silici, que és un compost amb capacitat adsorbent. Aquest òxid de silici representa prop del 16%w del RH (Sánchez-Molina et al., 2021).

Espectroscòpies FTIR del RH realitzades per Azat et al., 2019 ens mostren diversos pics d'absorció. Els tres més importants són a uns 3500cm^{-1} , 1632cm^{-1} i 1095cm^{-1} . El primer, a 3500cm^{-1} correspondria a les vibracions d'estirament dels enllaços —O—H— de l'aigua. El segon pic, a 1632cm^{-1} estaria representant les vibracions d'estirament dels enllaços —C=O— , presents en alhids i cetones. Finalment, el pic a 1095cm^{-1} i d'altres pics més petits representarien les vibracions d'estirament dels siloxans, amb enllaços Si—O—Si (Azat et al., 2019).

A més, la pellofa d'arròs també podria ser interessant com a substrat d'espècies vegetals per a NBS perquè podria arribar a presentar una alliberació de carboni orgànic d'entre 15 i $50 \frac{\text{mgTOC}}{\text{gRHL}}$ (Zhang et al., 2018).

Aquesta alliberació de carboni orgànic juntament amb la posterior alliberació dels nitrats i

altres nutrients adsorbits pels compostos de silici (Sooksawat et al., 2021) proporcionen un medi enriquit amb els components necessaris pel creixement d'espècies vegetals. A més, també proporcionen els elements necessaris per al creixement de microorganismes amb capacitat desnitrificant.

Segons Peungtim et al., 2021, en un biorreactor, la taxa de consum de TOC respecte el consum de nitrogen en microorganismes, és d'entre 1,7 i 1,8. Això vol dir que per cada miligram de nitrogen consumit, es necessitarien entre 1,7 i 1,8 miligrams de carboni per poder tenir una font de carboni suficientment bona per mantenir biomassa amb capacitat desnitrificant. És precisament aquesta capacitat desnitrificant d'alguns microorganismes el que es vol aprofitar en les NBS per tractament d'aigües grises.

Comprovar el bon alliberament de TOC de la pellofa d'arròs, per tant, és essencial per saber que es pot tenir una quantitat de biomassa sostinguda i suficientment gran com per poder dur a terme processos desnitrificants. A més, no s'ha trobat bibliografia sobre l'alliberament de TOC en RH.

Aquest treball, doncs, és una part de l'estudi preliminar en batch de la capacitat desorbent del RH sense tractaments químics envers el TOC. Aquest estudi va realitzar-se amb aigües grises reals, no sintetitzades. Aquest estudi preliminar, com ja s'ha comentat, té com a objectiu últim l'avaluació del RH com a substrat per espècies vegetals d'una paret verda per a tractament secundari d'aigües grises o altres NBS.

4 Objectives

The aim of this study is to contribute to assess how good is raw rice husk as a substrate for grey water treatment, using NBS.

In order to achieve that, our main objectives are:

1. To evaluate how is TOC released from the material. That includes assessing whether TOC release is statistically significant, exploring possible correlations with other variables and fitting possible kinetics curves.
2. To evaluate RH's nitrate adsorption capacity.

5 Metodologia

5.1 Preparació de la pellofa d'arròs

La pellofa d'arròs va ser obtinguda a través de l'Institut Català de Recerca de l'Aigua, provinent del Molí de Pals. Es va rentar el material amb aigua de l'aixeta a temperatura ambient i es va deixar assecar en forn a 60°C. Després va ser tamissat amb un tamís de 2-4mm per extreure possibles impureses macroscòpiques (Katal et al., 2012).

Un cop sec, es va posar tot el material en un contenidor tancat, protegit de la humitat i es va conservar a temperatura ambient, al voltant de 20°C (Shao et al., 2008). Es va reservar durant menys de 24h per tal de dur a terme l'experiment l'endemà.

5.2 Tractament previ de l'aigua grisa

L'aigua grisa utilitzada va ser obtinguda de les piques dels lavabos i de la cuina de l'ICRA. Es van obtenir 20L totals d'aigua grisa per mostra integrada durant dos dies consecutius de 12h a 14h. Aquestes mostres van ser conservades a temperatura ambient i utilitzades per l'experimentació en les següents 24h.

5.3 Temps de contacte

Els temps de contacte utilitzats es basen en les dades obtingudes de la bibliografia, compreses a les taules 2 i 3. Sembla que el temps d'adsorció de l'amoni és més gran que la resta. Si ens fixem en els resultats obtinguts concretament als diversos estudis, l'adsorció del nitrat s'estabilitza entre 90 i 120 min, mentre que l'amoni tarda més, cap als 750 min (Kizito et al., 2015).

No s'ha trobat bibliografia que analitzi el TOC amb pellofa d'arròs sense tractaments. Sí que n'hi ha que treballen amb cendra de RH o biocarboni actiu. És per això que s'ha dissenyat l'experiment utilitzant uns *contact times* (Temps de contacte) basats en els altres compostos.

Taula 2: Comparativa dels temps de contacte utilitzats amb pellofa d'arròs per l'anàlisi d'adsorció de nitrats en diversos estudis.

Contact time	Nutrient analitzat	Estudi
		Bahrami i Amiri, 2022
2-300 min	Nitrats	Katal et al., 2012
		Sooksawat et al., 2021

Taula 3: Comparativa dels temps de contacte utilitzats amb pellofa d'arròs per l'anàlisi d'adsorció d'altres components en diferents estudis.

Contact time	Nutrient analitzat	Estudi
1-75 min	Amoníac	Halim et al., 2011
60-1140 min	Amoni	Kizito et al., 2015

Segons la bibliografia de la taula [2](#), els valors màxims d'adsorció de nitrats amb diferència significativa es van assolir entre els 90 i els 240 min. Malgrat aquests estudis van utilitzar CT més grans, per logística de l'experiment es va decidir acurtar el CT fins al màxim significatiu de les adsorcions de nitrats: 240 min.

Per tant, els nostres CT es van definir com a 0, 15, 30, 60, 120 i 240 minuts cadascun. D'aquesta manera es vol poder observar, en funció del temps de contacte, l'alliberament de TOC i l'adsorció o desorció de nitrats i altres components.

5.4 Condicions experimentals

De cada temps de contacte se n'han fet 3 rèpliques. Les diferents mostres s'han introduït en pots de vidre de 400mL. S'ha utilitzat una dosi d'adsorbent basant-nos en la bibliografia, de 36g/L (Sooksawat et al., [2021](#)). Per tant, a cada pot s'hi ha afegit 15g de pellofa d'arròs.

S'ha fet l'experiment en condicions de temperatura ambient, uns 20°C que s'han comprovat abans de començar els experiments. S'ha utilitzat també un agitador orbital a 100rpm (Sooksawat et al., [2021](#)), on s'hi ha col·locat totes les mostres. S'ha escollit una agitació més baixa que l'utilitzada a la bibliografia per la finalitat última d'aquest estudi. En una paret vertical per tractament d'aigües grises o altres NBS sol haver-hi poca agitació d'aquesta aigua, i es vol veure quina adsorció tindria la pellofa d'arròs en aquestes condicions. A més, amb una agitació més baixa evitem que el material es malmeti i conservi la seva forma original.

Un cop passat el temps de contacte corresponent de cada pot, s'ha retirat de l'agitador, s'ha filtrat el contingut amb un paper de filtre i s'ha analitzat l'aigua extreta (Halim et al., [2011](#)).

5.5 Disseny experimental i materials

A la figura [1](#) podem observar l'esquema de disseny experimental que s'ha seguit. Com es pot observar, s'ha realitzat un experiment amb dos controls. L'experiment (AG+RH) consisteix en barrejar aigua grisa amb pellofa d'arròs i mesurar-ne diferents variables de l'aigua tractada a temps diferents.

El control AG és aigua grisa sola, sense RH, que també es sotmetrà al procés d'agitació i filtratge i s'anirà analitzant a cada temps corresponent.

El control AD+RH consisteix en barrejar aigua destil·lada amb pellofa d'arròs, sotmetre'l al mateix procediment anterior i analitzar a cada temps.

D'aquesta manera, tindriem una manera de comprovar si els efectes que observem a l'experiment AG+RH són provocats per l'AG o bé pel RH.

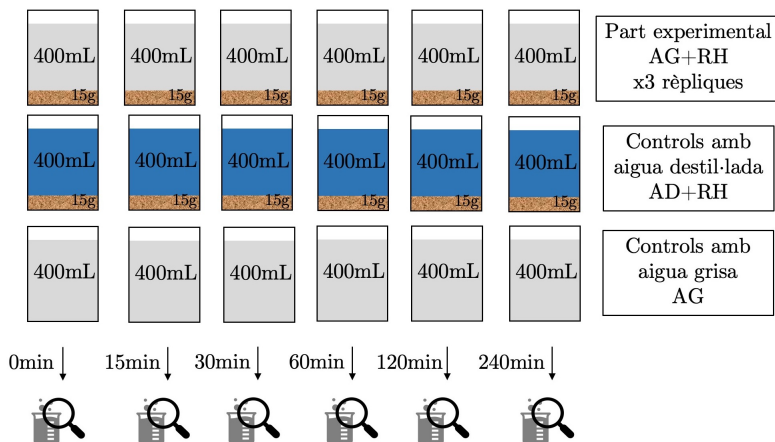


Figura 1: Resum del disseny experimental realitzat.

També es pot veure el resum visual de tot el procés a la figura 2.

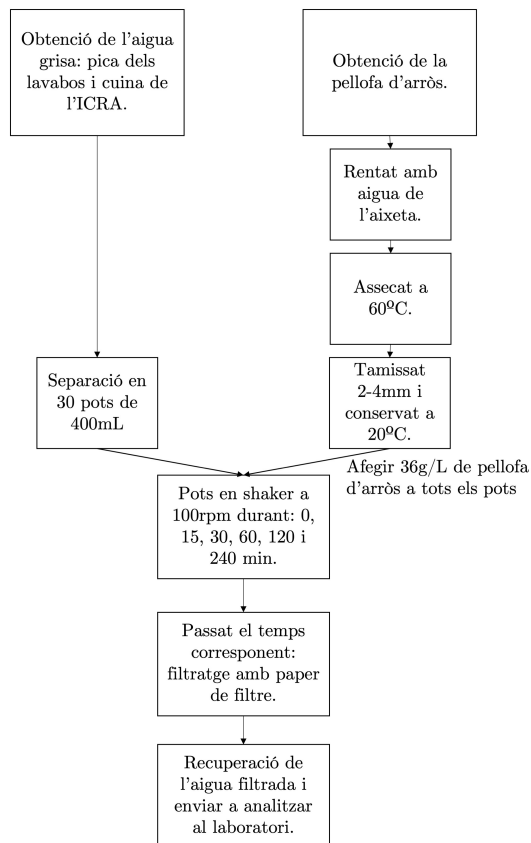


Figura 2: Resum visual dels passos seguits al laboratori.

Per realitzar l'experiment, a més, la llista de material que s'ha utilitzat ha estat la següent:

Taula 4: Llistat de material emprat.

Categoria	Quantitat	Material	Detalls	Ubicació
Preparació del material adsorbent	1	Shaker amb capacitat per a 30 pots (100rpm).	Batch: Agitació de totes les mostres.	UdG
	360g	Pellofa d'arròs	Pellofa sense tractament químic, només rentat i assecat a 60°C. Adsorbent a analitzar amb els experiments en batch.	ICRA
	1	Estufa a 60°C		ICRA
	1	Recipient apte per introduir la pellofa d'arròs a l'estufa	Assecat de la pellofa d'arròs.	ICRA
	1	Bàscula		
	1	Vas de precipitats	Distribució de la dosi d'adsorbent per pot	UdG
	1	Espàtula		
	1	Tamís de 2-4mm	Eliminació de partícules estranyes de l'adsorbent	ICRA
Preparació del Batch	4L	Aigua destil·lada	3L AD+RH (6 temps de 500mL sense rèpliques) 1L Imprevistos.	UdG
	20L	Aigua grisa	9L AG+RH (6 temps amb 3 rèpliques de 500mL) 3L AG (6 temps de 500mL, sense rèpliques). 8L Imprevistos.	ICRA
	2	Garrafes de 10L	Recol·lecció i transport d'aigua grisa d'ICRA a UdG	ICRA
	1	Marcador permanent de vidre	Etiquetatge dels experiments i controls	UdG
Batch	30	Recipients de vidre de 0,5L	18 recipients AG+RH (6 temps amb 3 rèpliques). 6 recipients Control AD+RH (6 temps sense rèpliques). 6 recipients Control AG (6 temps sense rèpliques)	ICRA
	18	Xeringa de 500mL	Utensili per poder introduir 500mL d'AG o AD a cada recipient.	UdG
	1	Cronòmetre	Aparell per saber en quin moment s'acaba cada experiment i control en batch	UdG
Tractament post-batch	10	Embut de vidre	Retirada del material adsorbent. Recol·lecció de l'aigua post-batch	UdG
	50	Papers de filtre, diàmetre 10cm		UdG
Anàlisi de mostres	1	Sensor OD	Anàlisi dels paràmetres de l'aigua	UdG
	30	Recipients de vidre de 0,5L	18 recipients AG+RH (6 temps amb 3 rèpliques) 6 recipients Control AD+RH (6 temps sense rèpliques) 6 recipients Control AG (6 temps, sense rèpliques) Aquests són els pots que s'envien a analitzar.	ICRA

La fase d'experimentació va ser realitzada en el transcurs d'una setmana. Dilluns es va iniciar la recollecció de l'aigua grisa a ICRA, de 12h a 14h.

Dimarts es va seguir recollectant aigua també de 12h a 14h i es va fer el rentat, tamissat i assecat de la pellofa d'arròs.

L'endemà, es va fer el pesatge i la distribució de la dosi de pellofa d'arròs a tots els pots i es van etiquetar adequadament.

Es va traslladar l'aigua grisa de l'ICRA als laboratoris de la Facultat de Ciències de la Universitat de Girona i es va iniciar els experiments descrits a la figura 1.

Un cop acabats aquests experiments es va recuperar l'aigua un cop separada de la pellofa d'arròs i es va enviar a analitzar. Al laboratori es va comprovar la temperatura ambiental de la sala a uns 20°C i també de l'aigua grisa. Es va mesurar in situ amb un sensor el valor de l'oxigen dissolt, a les mostres en que va ser possible logísticament.

Un cop fet l'enviament de les mostres, es van rebre els resultats i se'n va fer l'anàlisi de dades.

5.6 Paràmetres analitzats

5.6.1 pH

Durant l'experiment, s'han mesurat tot un seguit de paràmetres quantificables de les mostres d'aigua. En primer lloc hi tenim el pH. El pH és una mesura del grau d'acidesa o basicitat d'una solució. És la concentració d'ions $[H^+]$ d'una mostra. (“PH”, s/ d) Aquesta concentració d'ions ens permet establir hipòtesis sobre possibles processos químics o microbiològics que puguin estar ocorrent.

Aquest paràmetre s'ha quantificat als laboratoris d'anàlisi de l'ICRA mitjançant potenciometria. Consisteix a mesurar la diferència de potencial elèctric entre uns electròdes que passen per la mostra problema (<http://www.cienciacierta.uadec.mx/author/cc>, 2014).

5.6.2 Conductivitat

La conductivitat molar d'una solució és la capacitat de conducció elèctrica d'una solució electrolítica. Està associada a la concentració d'ions dissolts en una mostra (“Conductividad_molar”, s/ d).

En aquest cas, la conductivitat també s'ha mesurat als laboratoris de l'ICRA i pel mateix mètode que a l'apartat anterior, per potenciometria.

5.6.3 Nitrats i nitrits

També s'ha mesurat la concentració de les molècules de nitrat (NO_3^-) i nitrit (NO_2^-) de les nostres mostres. En aquest cas, s'ha analitzat als laboratoris d'ICRA i s'ha fet per via de cromatografia iònica.

Aquesta tècnica s'ha realitzat en concordança amb la secció 4110 de “Standard Methods”, 2023.

5.6.4 TOC

El valor de TOC ens indica la mesura de la concentració de tot el carboni orgànic que hi ha present a la mostra, en les seves múltiples molècules (“What is total organic carbon?”, s/ d). Es considera que és una bona mesura de la contaminació o puresa d'una mostra d'aigua.

En aquest cas, la mesura s'ha fet a ICRA i ha estat realitzada per determinació per combustió. El que es fa és fer un procediment de combustió i oxidació de la mostra, injecció de CO_2 al sistema i el posterior anàlisi de la quantitat de CO_2 emesa via un detector de gasos, tal com es descriu a la secció 5310 de “Standard Methods”, 2023.

5.6.5 Potassi

També es va mesurar la concentració dels ions potassi (K^+) a les mostres. Es va realitzar a ICRA, també utilitzant el mètode de determinació de cations per cromatografia iònica, seguint el descrit a la secció 3500 de “Standard Methods”, 2023.

5.6.6 Oxigen dissolt

L'últim paràmetre analitzat és la concentració d'oxigen gas dissolt a les nostres mostres. Aquest paràmetre només va poder ser analitzat en alguns dels temps de contacte de l'experiment, per una qüestió de temps al laboratori. Es va mesurar directament amb una sonda portàtil in situ al laboratori de l'UdG on van realitzar-se els experiments.

5.7 Anàlisi estadístic dels resultats

Tot el càlcul estadístic d'aquest treball ha estat realitzat amb el software IBM SPSS Statistics (Versió 29).

Per a analitzar la significació estadística dels resultats, s'utilitza en molts apartats l'anàlisi ANOVA. Aquest anàlisi permet comparar les mitjanes entre diferents grups, en el nostre cas diferents temps de contacte. Aquesta comparativa també ens permet concloure si les mitjanes dels diferents grups són estadísticament iguals o no.

En tots els casos, s'ha comprovat els supòsits d'homogeneïtat de les variàncies i s'ha obtingut un p-valor de l'ANOVA. En el cas d'obtenir-lo de $<0,001$, s'ha fet un anàlisi Post Hoc per a veure entre quins temps concrets sí que hi havia una diferència estadística.

Per tal d'avaluar l'homogeneïtat de les dades, es plantegen les següents hipòtesis **1** i **2**:

$$H_0 : \text{Dades homogènies} \quad (1)$$

$$H_1 : \text{Dades no homogènies} \quad (2)$$

Seguidament, realitzem el test d'homogeneïtat de les variables, obtenint un p-valor que ens permeti rebutjar o no rebutjar H_0 . Si p-valor $<0,05$, llavors podrem rebutjar H_0 i quedar-nos amb H_1 .

Per fer l'anàlisi de variància (ANOVA), aquest cop establim les següents hipòtesis **3** i **4**, on A, B, C, D, E i F representen les mitjanes de la concentració d'un compost per un CT.

$$H_0 : A = B = C = D = E = F \quad (3)$$

$$H_1 : A \neq B \neq C \neq D \neq E \neq F \quad (4)$$

Altre cop, si p-valor $<0,05$, rebutjarem H_0 i ens quedarem amb H_1 .

En el cas d'avaluar possibles correlacions, es realitzarà un test de Pearson. Aquesta prova ens mesurarà si un succés segueix un determinat patró. En el nostre cas, si dos variables segueixen un patró igual o invers o no ho segueixen amb prou significació estadística.

Aquest cop, les hipòtesis que es definiran pel test de Pearson són:

$$H_0 : \text{No hi ha correlació significativa entre les dades} \quad (5)$$

$$H_1 : \text{Hi ha correlació entre les dades} \quad (6)$$

5.8 Cinètica d'alliberament de TOC

Per avaluar la cinètica que segueix l'alliberament de TOC del RH, s'ha fet un encaix no-lineal dels models cinètics de pseudo-primer ordre i pseudo-segon ordre.

S'ha utilitzat el programa OriginPro(2023) per a la realització de la corba teòrica dels dos models i l'encaix dels punts dels valors trobats experimentalment.

La quantitat de TOC desadsorbit a l'equilibri per cada temps de contacte, s'ha calculat amb l'equació **7** (Adewoye et al., 2021).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (7)$$

On C_0 representa la concentració inicial de TOC present a l'aigua grisa, C_e representa la concentració de TOC a cada temps, m representa la massa de RH per pot i V representa el volum del pot.

Aquestes q_e a cada temps s'han utilitzat tan pel model de pseudo-primer ordre com pel de pseudo-segon ordre.

Posteriorment, s'ha hagut de calcular la q_t de cada temps específica per cada model. La q_{t1} , pel model de pseudo-primer ordre, s'ha calculat via l'equació número 8 (Li et al., 2013), mentre que la q_{t2} , pel de pseudo-segon ordre, s'ha calculat aïllant-la de la número 9 (Adewoye et al., 2021).

$$q_{t1} = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_{t2}} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Com desconeixem encara k_1 i k_2 i també les q_{t1} i q_{t2} , s'ha realitzat una iteració, optimitzant els paràmetres amb els nostres resultats via MATLAB i la llibreria optimset. Amb això, s'ha obtingut els valors de les constants d'equilibri dels dos models, els quals són: $k_1 = 0,0133$ i $k_2 = 0,0125$. Un cop fet això, s'ha obtingut les diferents q_t per cada model i temps i s'ha graficat els resultats.

6 Resultats i Discussió

6.1 Anàlisi dels paràmetres analitzats

6.1.1 pH

Com podem veure a la figura 3, els resultats dels valors de pH mesurats han estat compresos entre 6,1 i 7,58 a l'escala de pH. Malgrat això, si representem la gràfica classificant els punts per cadascun dels experiments i controls, podem observar visualment que els valors de pH dels controls d'AD+RH semblen mantenir-se lleugerament per sobre que els valors de pH de la resta d'experiments amb aigua grisa.

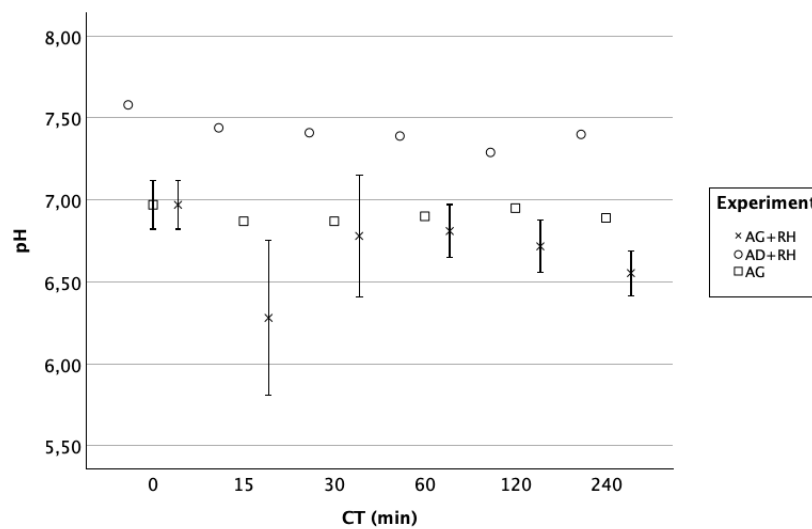


Figura 3: Valors de pH en funció del temps de contacte, representant per separat l'experiment d'AG+RH i els dos controls.

Tot i això, no podem concloure que aquesta diferència visual de les dades sigui significativa estadísticament. No és possible realitzar un anàlisi de la variància entre aquests dos conjunts de dades, perquè els controls d'aigua grisa (AG) i d'aigua destil·lada amb pellofa d'arròs (AD+RH) només té una rèplica.

Si ens centrem en les dades de l'experiment d'AG+RH, sí que podem concloure que hi ha diferència estadística significativa entre els valors de CT = 0 min i CT = 240 min, i també entre el CT = 15 min i tota la resta de temps de contacte.

Aquesta diferència estadística ha estat obtinguda via ANOVA unifactorial entre els diferents CT i els valors de pH d'AG+RH. Aquest procediment s'explica més detalladament a l'apartat [6.3.1](#).

6.1.2 Conductivitat

En quant a la conductivitat, hem obtingut valors compresos entre els 69,7 i els 760 $\mu S/cm$. Si representem les dades obtingudes en front als temps de contacte i classifiquem les dades per experiment, obtenim la figura 4.

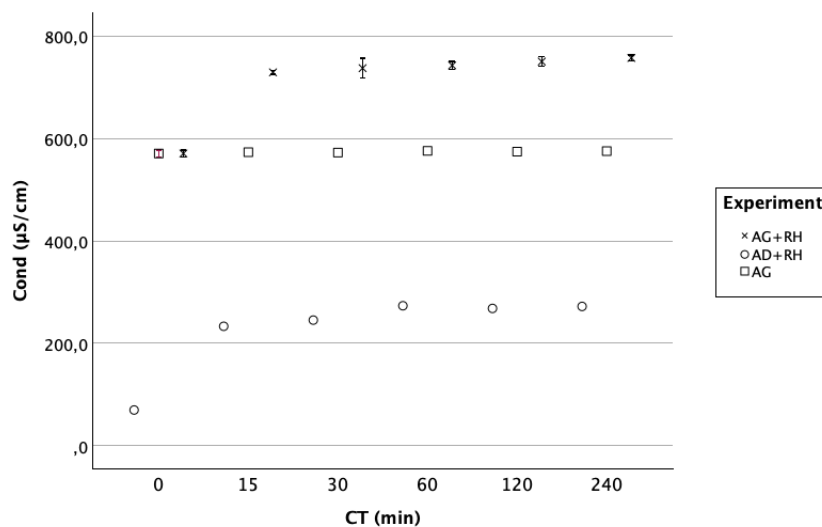


Figura 4: Valors de conductivitat en funció del temps de contacte, representant per separat l'experiment d'AG+RH i els dos controls.

Com podem veure, en aquest cas sí que s'aprecia una diferència clara de conductivitats entre les mostres amb aigua destil·lada i les mostres amb aigua grisa. També s'aprecia que el control AG té una conductivitat que sembla constant en els diferents CT, mentre que els valors de l'experiment AG+RH té una conductivitat que augmenta amb el temps i visualment semblen estancar-se.

Si fem un anàlisi ANOVA centrant-nos en AG+RH, arribem a la conclusió que el temps 0 és significativament diferent a tota la resta. També ens ho reafirma la corba del control AD+RH: Afegir pellofa d'arròs a l'aigua n'augmenta la seva conductivitat en poc temps.

A la meseta de la corba de AG+RH, trobem que hi ha diferències significatives entre tots els punts no consecutius, però mai amb el punt del costat. És a dir, hi ha diferència significativa entre les conductivitats dels CT 15 i 60 min, però no se n'aprecia entre els CT 30 i 60 min. Per tant, sembla que és una meseta de dades que creix poc a poc, acostant-se al seu màxim.

6.1.3 Oxigen dissolt

Un cop obtinguda la figura 5, les dades obtingudes d'OD de l'experiment i els controls són força disperses. A primera vista sembla que els controls amb l'AD+RH té una tendència

a estancar-se o pujar lleugerament, mentre que l'oxigen dissolt en AG i AG+RH sembla disminuir. Aquesta baixada sembla més constant a l'AG+RH.

Amb els resultats obtinguts de l'ANOVA feta amb l'OD de AG+RH respecte CT, podem dir que almenys dos dels temps analitzats sí que té una diferència estadística entre ells. No podem determinar quins són aquests dos CTs, ja que no tenim prou rèpliques ni valors.

El que sí podem dir amb significància estadística és que l'OD de AG+RH no es manté igual, és prou diferent com per dir que baixa al llarg del temps, en algun moment.

Això tindria sentit amb les dades que es veuran a l'apartat 6.3. Segons Wan Ngah i Hanafiah, 2008, l'alliberament de TOC comporta un esgotament de l'oxigen dissolt a l'aigua, ja que es lliberen compostos orgànics que reaccionen amb l'OD. Com veurem en el proper apartat, tenim més TOC en AG que en AD+RG, i encara més en AG+RH. Això tindria sentit amb les dades obtingudes d'oxigen dissolt. Quan la mostra té més TOC, més li disminueix l'OD.

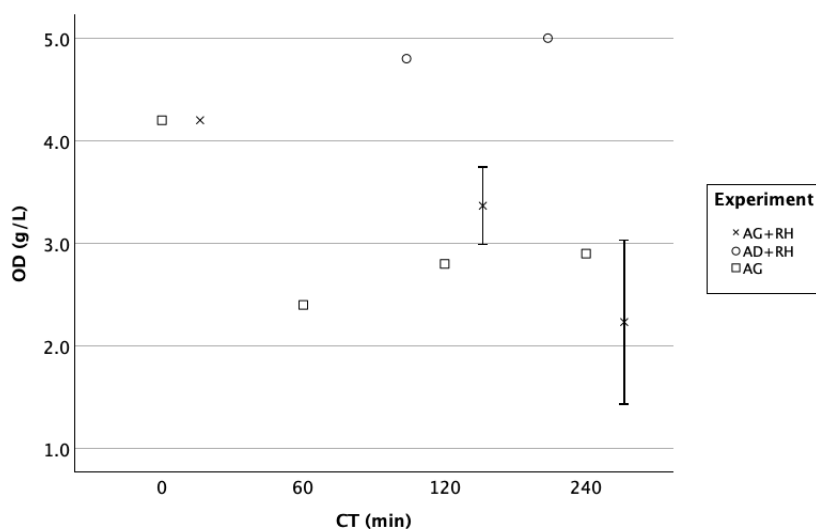


Figura 5: Valors d'oxigen dissolt en funció del temps de contacte, representant per separat l'experiment d'AG+RH i els dos controls.

A més, també cal plantejar la hipòtesi que potser aquesta OD estigui disminuint per algun tipus de consum per creixement de biomassa. L'aigua grisa pot contenir una gran quantitat de microorganismes, i de fet, se'n recomana la seva desinfecció un cop acabat el seu tractament per la seva reutilització (Ghaitidak & Yadav, 2013).

6.2 Anàlisi de l'adsorció de nitrats i nitrats

Les dades experimentals obtingudes respecte l'adsorció de nitrats i nitrats no ens permeten arribar a gaires conclusions, i es recullen explícitament a la taula 5.

Segons la bibliografia, les aigües grises reals en països desenvolupats contenen molt poc nitrat, aproximadament entre 0,7 i 3,9 mg/L de nitrat (Ghaitidak & Yadav, 2013). És per això que en la majoria d'experiments es sintetitza aigua grisa afegint una quantitat elevada de nitrats, simulant una possible nitrificació.

Aquesta petita concentració de nitrats i nitrits de l'aigua grisa real, no s'observa en el nostre cas, ja que la majoria de mostres no han pogut ser quantificades, per estar per sota del límit de quantificació (LOQ = 0,003 per nitrats i 0,002 per nitrits).

Taula 5: Resultats obtinguts per cada mostra

Mostra	N-NO ₂ (mg/L)	N-NO ₃ (mg/L)
AG+RH CT= 0	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 0	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 0	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 15	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 15	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 15	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 30	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 30	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 30	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 60	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 60	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 60	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 120	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 120	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 120	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 240	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 240	<LOQ	<LOQ
AG+RH CT= 240	<LOQ	<LOQ
AG CT = 15	<LOQ	<LOQ
AG CT = 30	<LOQ	<LOQ
AG CT = 60	<LOQ	<LOQ
AG CT = 120	<LOQ	<LOQ
AG CT = 240	<LOQ	<LOQ
AD+RH CT = 0	<LOQ	0,731
AD+RH CT = 15	<LOQ	0,836
AD+RH CT = 30	0,003	0,827
AD+RH CT = 60	0,040	0,279
AD+RH CT = 120	0,121	0,678
AD+RH CT = 240	0,020	0,801

El primer que crida l'atenció és que hi ha detecció de nitrits i nitrats al control d'AD+RH, mentre que no hi ha cap dada quantificable a l'experiment AG+RH ni al control d'AG.

El que es pretenia comprovar és si la pellofa d'arròs té capacitat adsortiva de nitrats. Això sobta, ja que la concentració tant de nitrit com de nitrat és molt baixa. Si ens refiem de les petites escales, sembla augmentar lleugerament als controls AD+RH. A més, no hi ha nitrats ni nitrits a la pròpia AG inicial. Ens porta a pensar que potser està havent-hi algun tipus de

desorció de la mateixa pellofa d'arròs en molt petit nivell.

L'estrany, però, és que no es veu aquesta mateixa possible petita desorció al propi experiment amb AG+RH. Amb tot això, doncs, podria fer pensar que hi ha algun tipus de mecanisme a la pròpia aigua grisa que podria estar compensant aquesta mateixa desorció de compostos que sembla observar-se a l'AD+RH. I podríem estar parlant, per exemple, de microorganismes amb capacitat de dur a terme reaccions de nitrificació i desnitrificació. D'aquesta manera, els nitrats i nitrits que s'estarien desadsorbint del RH estarien passant pel procés de nitrificació i desnitrificació i estarien veient com ja han estat consumits.

Aquesta hipòtesi, però, no la podem comprovar amb les dades que tenim. A més, podria ser que fóssin unes dades insignificantment petites com per tenir en compte aquesta petita pujada.

També podria passar que a la pròpia aigua grisa no hi hagués nitrat ni nitrit, com semblen indicar les analítiques. Tindria sentit, ja que com hem dit, l'aigua grisa de pica sol tenir concentracions força baixes d'aquests compostos. No obstant això, no s'explicaria com en AD+RH tenim valors de concentració de nitrats i nitrits, mentre que no veiem gens de concentració de nitrats ni nitrits en el control d'AG ni en l'experiment AG+RH.

A més, tenim una dada que ens fa pensar que alguna cosa no ha acabat d'anar bé: La concentració de nitrats al control AD+RH a $CT = 0$ no és 0. Al ser el control a temps 0 és únicament aigua destil·lada que ha passat per un paper de filtre. No s'entén com pot tenir una concentració de nitrat tan elevada considerant que no hi ha ni aquesta concentració a l'aigua grisa. Es va repetir l'anàlisi per cromatografia d'aquesta mostra i el resultat va ser el mateix.

Per tant, com tenim un valor al control negatiu, no podem considerar vàlides les dades de nitrats, i per tant, no podem arribar a cap conclusió ferma.

De totes maneres, les hipòtesis que s'havien plantejat s'haurien de comprovar igualment. Algunes de les possibles comprovacions a fer serien: fer un anàlisi microbiològic de la pròpia aigua grisa i tornar a repetir l'experiment amb aigua grisa acabada d'obtenir, sense esperar 24-48h.

Una manera de comprovar la capacitat adsorptiva de nitrats de RH més fàcilment seria amb aigua grisa sintètica. D'aquesta manera, ens podríem assegurar que a la mostra hi ha alguna quantitat coneguda de nitrats i altres component. Això, com s'ha dit, no va realitzar-se per voler veure com era el comportament de la pellofa d'arròs amb el tipus d'aigua grisa que s'enfrontaria en una NBS, l'aigua grisa real.

6.3 Anàlisi de l'alliberació de TOC

6.3.1 Càlcul estadístic de l'alliberament de TOC en funció del CT

Un cop obtingudes les dades de concentració del carboni orgànic total pels diferents temps i experiments, s'han representat primerament en la figura 6.

A simple vista veiem una tendència a l'alça d'aquest TOC en els experiments on hi ha hagut presència de pellofa d'arròs (AD+RH i AG+RH). Veiem que també hi ha valors de TOC al control amb AG però semblen mantenir-se.

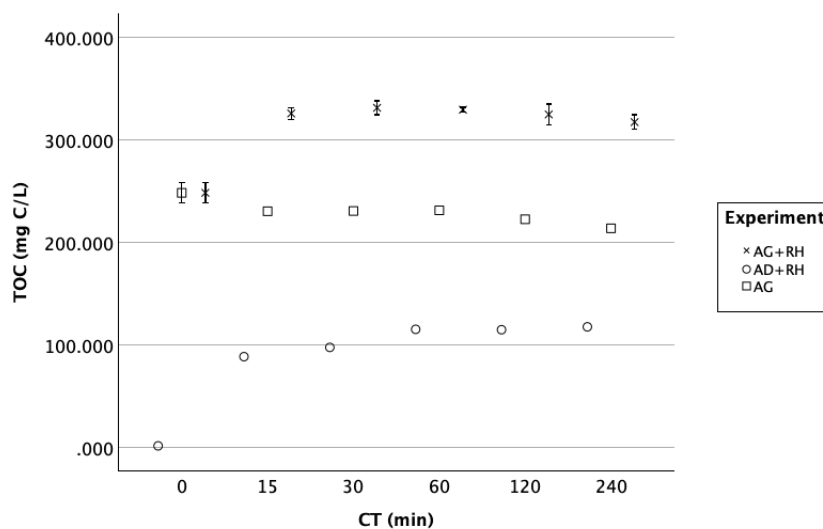


Figura 6: Valors de carboni orgànic total (TOC) en funció del temps de contacte, representant per separat l'experiment d'AG+RH i els dos controls.

El que comprovarem és si a l'experiment d'AG+RH, la pujada de la concentració de TOC és o no és significativa estadísticament.

Primer de tot, s'ha realitzat una taula (Taula 6) de descriptius d'aquesta variable. El que ens aporta són les dades numèriques de la concentració de TOC per cada CT, juntament amb la seva desviació i errors estàndard.

Com veiem en aquesta taula 6, les mitjanes sí que semblen augmentar i mantenir-se, i els errors estàndards no són massa grans. Per tant, les dades de cada CT són prou semblants.

Taula 6: Descriptius estadístics de la variable TOC en funció del temps de contacte.

CT (min)	N	Mitjana	sd	Error est.
0	3	248,30000	3,968627	2,291288
15	3	325,63333	2,350177	1,356875
30	3	331,10000	2,707397	1,563117
60	3	329,26667	1,011599	0,584047
120	3	324,66667	4,012896	2,316847
240	3	317,20000	2,882707	1,664332
Total	18	312,69444	30,079668	7,089846

Per comprovar que aquesta mitjana realment pateix un augment estadísticament significatiu, s'ha realitzat un anàlisi de la variància (ANOVA), amb una variable (TOC AG+RH) i un factor (CT).

Per començar, cal evaluar l'homogeneïtat de les dades. El resultat del test està comprès a la taula 7.

Taula 7: Prova d'homogeneïtat de les dades experimentals de TOC.

TOC (AG+RH)	Estadístic de Levene	gl1	gl2	Sig.
Basat en mitjana	1,564	5	12	0,243
Basat en mediana	0,224	5	12	0,945
Basat en mediana, gl ajustat	0,224	5	7,048	0,941
Basat en mitjana truncada	1,380	5	12	0,299

Com podem veure, el p-valor basat en la mitjana de les dades és de 0,243. Com que $p\text{-valor} > 0,05$, no podem rebutjar H_0 . Per tant, les variàncies no són significativament diferents com per poder concloure que les dades no són homogènies. No podem descartar que les variàncies siguin iguals.

Per tant, assegurat aquest pas, podem procedir a fer l'ANOVA. Al obtenir la taula 8, veiem que el p-valor de l'ANOVA és menor a 0,001. Això indica que $p\text{-valor} < 0,05$, i per tant podem rebutjar H_0 i quedar-nos amb H_1 .

Taula 8: ANOVA de les dades experimentals de TOC.

	Suma quadrats	gl	Mitjana quadràtica	F	Sig.
Entre grups	15273,289	5	3054,658	339,155	<0,001
Dins grups	108,080	12	9,007		
Total	15381,369	17			

Podem dir, per tant, que la igualtat de mitjanes dels CT no es compleix. Com a mínim hi ha diferència estadística entre els valors de TOC obtinguts en dos dels temps de contacte.

Un cop confirmem que almenys hi ha dos temps de contacte amb diferència significativa entre les seves mitjanes, farem el test de proves post-hoc de diferència entre mitjanes de tots els grups.

A la taula 9, podem veure recollits els valors de diferència de les mitjanes entre els CT, en una matriu confrontats tots amb tots.

Taula 9: Proves post-hoc de l'ANOVA de TOC de les dades experimentals.

CT (I)	CT (J)	Diferència mitjanes (I-J)	Error est.	Sig.	Lím. inf.	Lím. sup.
0	15	-77,333333*	2,450397	<0,001	-85,56402	-69,10264
	30	-82,800000*	2,450397	<0,001	-91,03069	-74,56931
	60	-80,966667*	2,450397	<0,001	-89,19736	-72,73598
	120	-76,366667*	2,450397	<0,001	-84,59736	-68,13598
	240	-68,900000*	2,450397	<0,001	-77,13069	-60,66931
15	0	77,333333*	2,450397	<0,001	69,10264	85,56402
	30	-5,466667	2,450397	0,292	-13,69736	2,76402
	60	-3,633333	2,450397	0,681	-11,86402	4,59736
	120	0,966667	2,450397	0,998	-7,26402	9,19736
	240	8,433333*	2,450397	0,044	0,20264	16,66402
30	0	82,800000*	2,450397	<0,001	74,56931	91,03069
	15	5,466667	2,450397	0,292	-2,76402	13,69736
	60	1,833333	2,450397	0,971	-6,39736	10,06402
	120	6,433333	2,450397	0,164	-1,79736	14,66402
	240	13,900000*	2,450397	0,001	5,66931	22,13069
60	0	80,966667*	2,450397	<0,001	72,73598	89,19736
	15	3,633333	2,450397	0,681	-4,59736	11,86402
	30	-1,833333	2,450397	0,971	-10,06402	6,39736
	120	4,6	2,450397	0,458	-3,63069	12,83069
	240	12,066667*	2,450397	0,004	3,83598	20,29736
120	0	76,366667*	2,450397	<0,001	68,13598	84,59736
	15	-0,966667	2,450397	0,998	-9,19736	7,26402
	30	-6,433333	2,450397	0,164	-14,66402	1,79736
	60	-4,6	2,450397	0,458	-12,83069	3,63069
	240	7,466667	2,450397	0,084	-0,76402	15,69736
240	0	68,900000*	2,450397	<0,001	60,66931	77,13069
	15	-8,433333*	2,450397	0,044	-16,66402	-0,20264
	30	-13,900000*	2,450397	0,001	-22,13069	-5,66931
	60	-12,066667*	2,450397	0,004	-20,29736	-3,83598
	120	-7,466667	2,450397	0,084	-15,69736	0,76402

(a) [*] La diferència de mitjanes és significativa al nivell 0,05.

Com podem observar, tenim diferència estadística en tots els CT respecte de 0. Podem dir, per tant, que hi ha una pujada estadísticament significativa de la concentració de TOC al afegir RH a l'aigua.

A més, també veiem que el temps 240 també presenta diferència significativament estadística respecte la majoria de temps (excepte el CT = 120). Això ens podria indicar amb significació, que el TOC disminueix al cap d'un temps. Podria relacionar-se amb la baixada de l'OD vista a l'apartat 6.1.3, ja que també encaixaria amb l'hipòtesi que hi hagués biomassa creixent dins l'aigua grisa (Ghaitidak & Yadav, 2013).

Com ja hem dit abans, però, no ha estat possible comprovar aquesta suposició.

6.3.2 Correlació de l'alliberament de TOC amb altres paràmetres

No podem deixar de banda el fet que la figura 4, que ens representa la conductivitat en funció del temps de contacte amb l'RH, és visualment molt similar a la figura 6, que ens representa la quantitat de TOC dissolt en funció del CT.

Com que es sospita una possible correlació entre algunes variables, es farà un test de Pearson, de comprovació de correlacions.

Taula 10: Test de correlació de les variables analitzades.

		TOC	pH	Cond	OD	P-PO4
TOC	Correlació Pearson	1	-0,46	0,961**	-0,563	0,890**
	Sig. (bilateral)		0,055	<0,001	0,188	<0,001
	N	18	18	18	7	18
pH	Correlació Pearson	-0,46	1	-0,487*	0,897**	-0,423
	Sig. (bilateral)	0,055		0,04	0,006	0,08
	N	18	18	18	7	18
Cond	Correlació Pearson	0,961**	-0,487*	1	-0,7	0,961**
	Sig. (bilateral)	<0,001	0,04		0,08	<0,001
	N	18	18	18	7	18
OD	Correlació Pearson	-0,563	0,897**	-0,7	1	-0,626
	Sig. (bilateral)	0,188	0,006	0,08		0,133
	N	7	7	7	7	7
P-PO4	Correlació Pearson	0,890**	-0,423	0,961**	-0,626	1
	Sig. (bilateral)	<0,001	0,08	<0,001	0,133	
	N	18	18	18	7	18

(a) [**] La diferència de mitjanes és significativa al nivell 0,01.

(b) [*] La diferència de mitjanes és significativa al nivell 0,05.

Els resultats d'aquest test es recullen a la taula 10. Altre cop tenim els resultats del test de correlació de Pearson, confrontats tots amb tots.

Com podem veure, els resultats marcats amb l'asterisc són aquells amb els quals el p-valor > 0,05 o 0,01, segon correspongui. Per tant, són aquells valors pels quals descartarem H_0 i ens quedarem amb H_1 , i per tant sí podem dir que ténen una correlació estadísticament significativa.

Aquestes correlacions són:

1. Correlació positiva de TOC amb Conductivitat, com es sospitava, i amb un molt bon

coeficient de correlació.

2. Correlació positiva de pH amb Oxigen dissolt.
3. Correlació negativa de pH amb Conductivitat

No es pot inferir el perquè d'aquestes correlacions. Sí que es poden formular hipòtesis, tot i que no podran ser demostrades.

En primer lloc, es sospita que les correlacions de TOC amb Conductivitat i TOC amb PO_4 ténen l'origen en interaccions electrostàtiques similars entre els compostos dissolts en l'aigua i la superfície de la pellofa.

Segons Sooksawat et al., 2021, l'alliberació de compostos estaria ocasionada per les interaccions electrostàtiques entre ions positius presents a l'aigua i la càrrega negativa de la superfície del RH. Aquest fet seria el que deixaria lliure components de l'exterior de la pellofa. La desorció, a més, s'accentuaria significativament en dosis superiors a 14g/L de RH, com és el nostre cas (36g/L).

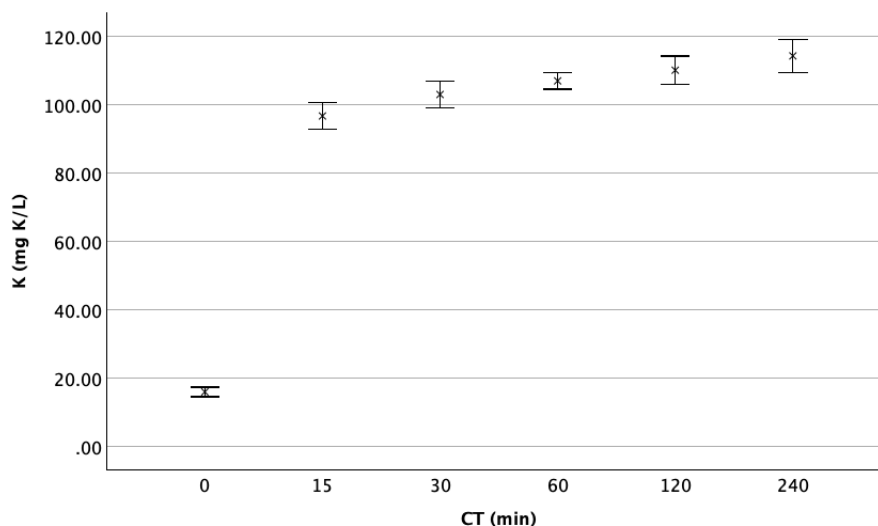


Figura 7: Valors de la concentració de potassi en funció del temps de contacte a l'experiment d'AG+RH.

A més, aquesta hipòtesi es veuria recolzada per una dada més: La concentració de potassi a la mostra. Aquesta variable nova té una forta correlació amb la conductivitat (p-valor = 0,999). Està representada a la figura 7, i com es pot veure, té visualment el mateix espectre que les gràfiques d'AG+RH de TOC i Conductivitat.

El fet que augmenti la concentració de potassi, a causa d'aquestes interaccions electrostàtiques, és el que precisament faria que augmentés la conductivitat, correlacionant-se així totes tres variables.

Aquesta correlació entre TOC i conductivitat podria reafirmar la hipòtesi proposada per Sooksawat et al., 2021 sobre el mecanisme de desorció de compostos de la superfície del RH a través d'interaccions electrostàtiques amb altres molècules.

Caldria fer anàlisi de més ions per encaminar millor la formulació d'aquesta hipòtesi i tenir més certeses que la conductivitat està augmentat a causa d'aquesta lliberació de compostos via interaccions electrostàtiques.

6.3.3 Cinètica de l'alliberament de TOC

Per estudiar la cinètica d'alliberament de TOC de la pel·lofa d'arròs, s'ha realitzat un ajustament no lineal amb els models cinètics de pseudo-primer ordre i de pseudo-segon ordre.

Com podem veure a les figures 8 i 9, els nostres valors de obtinguts d'alliberació/desorció de TOC encaixen molt bé amb qualsevol dels dos models cinètics. L'encaix de les dades del model de pseudo-primer ordre, però, sembla ser millor a simple vista.

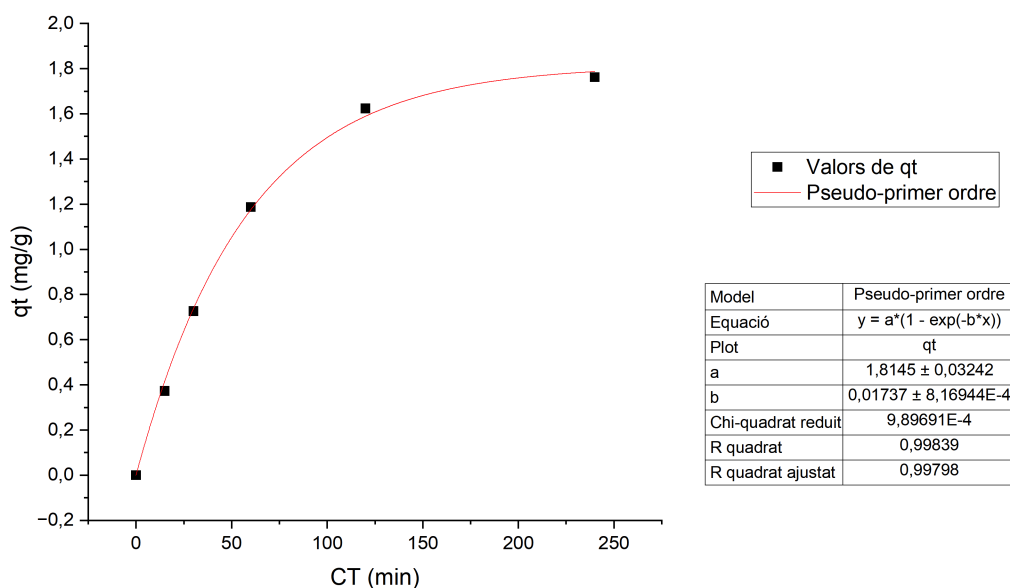


Figura 8: Ajust dels valors experimentals de q_t respecte el model cinètic de pseudo-primer ordre, en funció del temps de contacte.

Si comparem les R^2 ajustades dels dos models, podem veure que la R del model de pseudo-primer ordre és de 0,99798, mentre que la del model de pseudo-segon ordre és de 0,95745. Per tant, encaixa lleugerament millor el model de pseudo-primer ordre.

Això ens podria indicar que la velocitat de desorció del nostre reactiu d'interès, el TOC, només ve determinada per la seva concentració, malgrat hi hagi altres molècules participant de la reacció de desorció. (“Adsorption Kinetics - an overview | ScienceDirect Topics”, [s/ d](#))

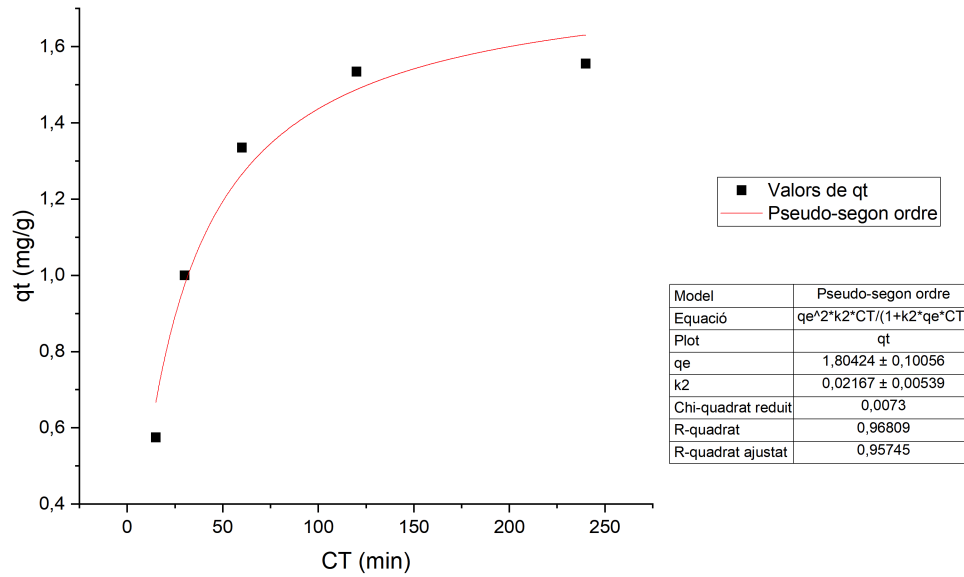


Figura 9: Ajust dels valors experimentals de q_t respecte el model cinètic de pseudo-segon ordre, en funció del temps de contacte.

7 Conclusions

In this study it was possible to determine that TOC is released from the rice husk with a statistical difference. This release appears to be rapid, most of it within the first 15 minutes. This is a really important conclusion, as the liberation of TOC is crucial to sustain denitrifying biomass. That biomass is what is essential to biologically treat domestic grey waters.

In addition, it was possible to fit the data with pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. Although the two models could fit correctly, it is concluded that the pseudo-first-order kinetic model fits the data slightly better.

This could indicate that the TOC desorption rate is only determined by its own concentration, despite the fact that there are more molecules involved in the process.

Another interesting conclusion is that we have significant correlations with several of the evaluated parameters. Between TOC and conductivity, between TOC and phosphates, between pH and conductivity and between pH and OD. The one that could have the most applications would be between TOC and conductivity.

It has not been possible to determine whether RH has an adsorptive or desorptive capacity for nitrates, as there are odd values in these data. It would be necessary to repeat the experiment again perhaps with synthetic gray water, to make sure that we know the concentration of the compounds beforehand. Otherwise it is difficult to reach conclusions. Despite this, other studies confirm that RH could have a significant nitrate adsorption capacity.

Finally, it is concluded that rice husk could be a good candidate as a carbon source for plant species in the context of an NBS for greywater treatment. Further studies testing the material as a substrate would be needed, but it looks like a promising product.

8 Bibliografia

Referències

- Aigües de Catalunya* [Aigües de Catalunya]. (s/ d). Consultat el 15 de maig de 2023, a partir de <https://www.xn--aiges-mva.cat>
- Naiman, R. J., & Dudgeon, D. (2011). Global alteration of freshwaters: Influences on human and environmental well-being. *Ecological Research*, 26(5), 865-873. <https://doi.org/10.1007/s11284-010-0693-3>
- Horta, O. (2020). *¿Qué es el especismo?* [Google Docs]. Consultat el 15 de maig de 2023, a partir de https://drive.google.com/file/d/1jYcNxJglwTT3Uqbb_zKhGdHJ5fgmY0ab/view?usp=embed_facebook
- ACA. (s/ d). *Estat de les reserves d'aigua als embassaments* [Agència Catalana de l'Aigua] [Idioma: ca]. Consultat el 15 de maig de 2023, a partir de <http://aca.gencat.cat/ca/laigua/estat-del-medi-hidric/recursos-disponibles/estat-de-les-reserves-daigua-als-embassaments/>
- Agua y saneamiento* [Desarrollo Sostenible]. (s/ d). Consultat el 15 de maig de 2023, a partir de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>
- ICRA. (s/ d). *ICRA*. Consultat el 15 de maig de 2023, a partir de https://www.icra.cat/persones_llista.php?page=1
- TermCAT. (s/ d). *Terra enganxós*. Consultat el 15 de maig de 2023, a partir de <https://www.termcat.cat/es/diccionaris-en-linia/285/fitxa/NDMzMzI4NA%3D%3D>
- Gallego-Morón, N., & Matus-López, M. (2018). Techo de cristal en las universidades españolas. Diagnóstico y causas [Number: 3]. *Profesorado, Revista de Currículum y Formación del Profesorado*, 22(3), 209-229. <https://doi.org/10.30827/profesorado.v22i3.7999>
- Carlevaris, D., Leonardi, M., Straffellini, G., & Gialanella, S. (2023). Design of a friction material for brake pads based on rice husk and its derivatives. *Wear*, 526-527, 204893. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204893>
- Cross, K., Tondera, K., Rizzo, A., Andrews, L., Pucher, B., Istenič, D., Karres, N., & McDonald, R. (2021, 17 de agost). *Nature-Based Solutions for Wastewater Treatment: A Series of Factsheets and Case Studies*. <https://doi.org/10.2166/9781789062267>
- Castellar Da Cunha, J. A., Arias, C. A., Carvalho, P., Rysulova, M., Canals, J. M., Perez, G., Gonzalez, M. B., & Morató, J. F. (2018). “WETWALL” - an innovative design concept for the treatment of wastewater at an urban scale. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 109, 205-220. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22143>
- Sooksawat, N., Santibenchakul, S., Kruatrachue, M., & Inthorn, D. (2021). Recycling rice husk for removal of phosphate and nitrate from synthetic and swine wastewater: Adsorption

- study and nutrient analysis of modified rice husk. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 56, 1-13. <https://doi.org/10.1080/10934529.2021.1962165>
- Sánchez-Molina, J., Bautista-Ruiz, J., & Sánchez-Zúñiga, J. (2021). CHARACTERIZATION OF CLAY MATERIAL AND RICE HUSK FROM NORTHEAST COLOMBIA. *Rasayan Journal of Chemistry*, 14, 105-110. <https://doi.org/10.31788/RJC.2021.1416019>
- Azat, S., Korobeinyk, A. V., Moustakas, K., & Inglezakis, V. J. (2019). Sustainable production of pure silica from rice husk waste in kazakhstan. *Journal of Cleaner Production*, 217, 352-359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.142>
- Zhang, W., Ruan, X., Bai, Y., & Yin, L. (2018). The characteristics and performance of sustainable-releasing compound carbon source material applied on groundwater nitrate in-situ remediation. *Chemosphere*, 205, 635-642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.133>
- Peungtim, P., Meesungnoen, O., Mahachai, P., Subsoontorn, P., Do, T. N., Nakaruk, A., & Khanitchaidecha, W. (2021). Enhancement of nitrate removal under limited organic carbon with hydrogen-driven autotrophic denitrification in low-cost electrode bioelectrochemical reactors [eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jctb.6788>]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96(9), 2520-2528. <https://doi.org/10.1002/jctb.6788>
- Katal, R., Baei, M. S., Rahmati, H. T., & Esfandian, H. (2012). Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.035>
- Shao, L., Xu, Z., Yin, H., & Chu, H. (2008). Rice husk as carbon source and biofilm carrier for water denitrification. *Journal of Biotechnology*, 136, S662. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2008.07.1534>
- Kizito, S., Wu, S., Kipkemoi Kirui, W., Lei, M., Lu, Q., Bah, H., & Dong, R. (2015). Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Science of The Total Environment*, 505, 102-112. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.096>
- Bahrami, M., & Amiri, M. J. (2022). Nitrate removal from contaminated waters using modified rice husk ash by hexadecyltrimethylammonium bromide surfactant. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 135(1), 459-478. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02149-8>
- Halim, A. A., Abidin, N. N. Z., Awang, N., Ithnin, A., Othman, M. S., & Wahab, M. I. (2011). Ammonia and Cod Removal from Synthetic Leachate Using Rice Husk Composite Adsorbent [Num Pages: 8 Place: Jao Pessoa, Brazil Publisher: Journal of Urban and Environmental Engineering]. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 5(1),

- 24-31. Consultat el 3 de maig de 2023, a partir de <https://www.proquest.com/docview/927581570/citation/FB5AF25B2CE1492CPQ/1>
- PH. (s/ d). Consultat el 28 de juny de 2023, a partir de <https://www.quimica.es/enciclopedia/PH.html>
- <http://www.cienciacierta.uadec.mx/author/cc>. (2014, 5 de juny). *Potenciometría: Usos y Aplicaciones* [CienciaCierta] [Section: CC #38 Abril-junio 2014]. Consultat el 28 de juny de 2023, a partir de <http://www.cienciacierta.uadec.mx/2014/06/05/potenciometria-usos-y-aplicaciones/>
- Conductividad molar*. (s/ d). Consultat el 28 de juny de 2023, a partir de https://www.quimica.es/enciclopedia/Conductividad_molar.html
- Standard methods* [Standard methods for the examination of water and wastewater]. (2023). Consultat el 3 de juliol de 2023, a partir de <https://www.standardmethods.org/>
- What is total organic carbon?* | *SciMed*. (s/ d). Consultat el 28 de juny de 2023, a partir de <https://www.scimed.co.uk/education/what-is-total-organic-carbon/>
- Adewoye, T. L., Ogunleye, O. O., Abdulkareem, A. S., Salawudeen, T. O., & Tijani, J. O. (2021). Optimization of the adsorption of total organic carbon from produced water using functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Heliyon*, 7(1), e05866. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05866>
- Li, J., Fu, J., Xiang, X., Wu, M., & Liu, X. (2013). Kinetics, equilibrium, and mechanisms of sorption and desorption of 17 α -ethinyl estradiol in two natural soils and their organic fractions. *Science of The Total Environment*, 452-453, 404-410. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.009>
- Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935-3948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>
- Ghaitidak, D. M., & Yadav, K. D. (2013). Characteristics and treatment of greywater—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 2795-2809. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1533-0>
- Adsorption Kinetics - an overview* | *ScienceDirect Topics*. (s/ d). Consultat el 29 de juny de 2023, a partir de <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/adsorption-kinetics>