

ELIMINACIÓ D'IONS METÀL·LICS D'AIGÜES
RESIDUALS D'UNA INDÚSTRIA DE
RECOBRIMENT DE SUPERFÍCIES MITJANÇANT
RESIDUS VEGETALS

David PUJOL ORIOLA

Dipòsit legal: Gi. 876-2015
<http://hdl.handle.net/10803/290268>



<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



Universitat de Girona

TESI DOCTORAL

ELIMINACIÓ D'IONS METÀL·LICS D'AIGÜES
RESIDUALS D'UNA INDÚSTRIA DE
RECOBRIMENT DE SUPERFÍCIES
MITJANÇANT RESIDUS VEGETALS

David Pujol Oriola

2015



Universitat de Girona

TESI DOCTORAL

ELIMINACIÓ D'IONS METÀL·LICS D'AIGÜES
RESIDUALS D'UNA INDÚSTRIA DE
RECOBRIMENT DE SUPERFÍCIES
MITJANÇANT RESIDUS VEGETALS

Annex I: Publicacions

David Pujol Oriola
2015

Programa de doctorat:
Ciències experimentals i sostenibilitat.

Dirigida per:
Núria Fiol Santaló.

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



Universitat de Girona

La Dra. Núria Fiol Santaló, de la Universitat de Girona.

DECLARA:

Que el treball realitzat en la tesi doctoral ELIMINACIÓ D'IONS METÀL·LICS D'AIGÜES RESIDUALS D'UNA INDÚSTRIA DE RECOBRIMENT DE SUPERFÍCIES MITJANÇANT RESIDUS VEGETALS, presentada per David Pujol Oriola, 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. Núria Fiol Santaló

A Girona, a 3 de gener de 2015.

**Als meus pares i germana.
A les meves tietes Laura i Tere**

Agraïments:

Primer de tot volia donar les gràcies especialment a la meva Directora, la Núria Fiol: has tingut una paciència i dedicació, en la supervisió d'aquesta tesi enormes. Has sabut transmetre'm molt bé el coneixement de l'apassionant món de l'adsorció i l'enginyeria química, sempre amb una actitud positiva i constructiva. Ha estat un plaer poder debatre cada passa endavant que hem donat. Et vull agrair tots els bons moments que hem compartit quan hem obtingut bons resultats, que són, en gran part, gràcies a tu.

La Isabel Villaescusa ha estat també, en gran part, responsable de que avui tingui la sensació que sóc una mica millor que quan vaig començar. Et vull donar les gràcies per haver-me donat la possibilitat de formar part del grup de recerca, per haver-me proporcionat tots els mitjans tècnics disponibles al nostre abast, per les elevades dosis d'ànims que m'has donat i per haver pogut comptar sempre amb tu i la teva font interminable de saviesa.

Aquest treball tampoc hagués estat possible sense en Jordi Poch. Et vull donar les gràcies per totes les llargues estones que m'has dedicat i per haver acceptat el repte de crear i dissenyar nous models capaços d'ajustar les capritxoses formes de les isoterms dels metalls en barreges. D'altra banda, també et vull donar les gràcies per haver-me donat la possibilitat de participar en la organització del congrés CAIP 2011: encara tinc molt viu el record d'aquesta experiència tant agradable.

També vull donar les gràcies a l'Àngels Olivella per haver-me ensenyat coses realment interessants de la composició química dels materials vegetals i, per preocupar-se i posar-me en contacte amb el grup de recerca de Lisboa, que em va permetre realitzar una estada per caracteritzar els materials. En referència a aquesta estada, també vull donar les gràcies a l'Helena Pereira per haver-me guiat en el treball de caracterització i per la seva bona acollida. D'altra banda, també vull agrair l'ajut de les persones que van aportar el seu granet de sorra i van fer possible el seu aprofitament: Jorge Gominho, Isabel Miranda i Joaquina Martins.

L'anàlisi del Cr(VI), també fonamental per aquest treball, ha resultat un joc de nens gràcies a en Florencio de la Torre a qui volia donar les gràcies per atendre a totes les necessitats per millorar i adaptar tant el sistema d'anàlisi com el sistema de càlcul. També volia agrair a la companya Chang Liu els bons moments que hem compartit al laboratori i als seus esforços per a que aprenguéssim una mica de xinès. D'altra banda,

vull donar les gràcies als estudiants de final de carrera que han passat pel laboratori del grup d'investigació durant la realització de la meva tasca, cadascun d'ells ha deixat almenys una petita empremta en aquest treball. Tot i això, vull donar les gràcies especialment a en Marc Bartrolí, la Jana Beyts i en Federico Maverick, amb els que vaig compartir un any extraordinari al laboratori.

El treball del dia a dia ha resultat molt més fàcil gràcies també a les persones que m'han ajudat en la compra de reactius, material i reparació d'equips: la Núria Cabezas, la Gemma Rustullet, l'Elena Recas i l'Anna Maria Aymerich.

També vull anomenar a les persones que cada cop que hem coincidit han fet la meva estada una mica més agradable: la Gemma Rosselló, la Mireia Puig, la Nuria Company, la Cristina Ruíz i, als professors: Pere Sarquella, Farners Corrales, Josep Puig, Jaume Camps, Carme Coll i Montse Coldecarrera.

També agraeixo a la Universitat de Girona la beca de recerca pre-doctoral (BR 10/09) que ha permès finançar aquest treball durant tres anys i destacant el constant suport que he sentit durant tot aquest temps per part de l'Escola de Doctorat, concretament a les persones que m'han ajudat a resoldre gran quantitat de dubtes administratius que m'han sorgit: la Margarida Casadevall i en Miquel Solà. Agraeixo també la resposta instantània de les persones que van aportar el seu granet de sorra als inicis facilitant-me els documents necessaris per a sol·licitar les beques: la Mercedes Pescador de Sandoz i la Mercè Cabré de Bionet Europa.

Vull donar les gràcies especialment a la Mireia Vendrell per haver-me acompanyat durant la major part d'aquest temps, pel seu suport i per haver-me entès durant tots aquests anys. També vull donar les gràcies als bons amics i familiars que sempre s'han preocupat i m'han donat suport, l'Umut Sen, Lídia Silva, Maria del Carmen Soriano, Manuel Soriano, Caterina Icart i Joan Pujol.

Vull finalitzar amb les dues persones que han estat tota la vida al meu costat, inclosa aquesta etapa: els meus Pares, us vull donar gràcies per haver-me encoratjat sempre i, per haver-me acollit altre cop a casa durant una bona temporada.

Llistat de Publicacions derivades de la tesi:

Articles:

Pujol, D., Bartrolí; Fiol, N., de la Torre, F., Villaescusa, I., Poch, J., 2013. Modelling synergistic sorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) onto exhausted coffee wastes from binary mixtures Cr(VI)-Cu(II) and Cr(VI)-Ni(II). *Chemical Engineering Journal*. 230: 396-405.

Pujol D., Liu C., Gominho J., Olivella M.À., Fiol N., Villaescusa I., Pereira H., 2013. The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products*.50: 423-429.

Pujol D., Liu C., Fiol N., Olivella M.À., Gominho J., Villaescusa I., Pereira H., 2013. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. *Industrial Crops and Products*. 50: 494-500.

Capítol de llibre:

Pujol, D., Fiol, N., Poch, J., Villaescusa, I., 2013. Actas del Congreso: CAIP 2013 11º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos. Dins *Modelización de los efectos sinérgicos entre los componentes de una mezcla en procesos de adsorción*. Lima (Perú). ISBN 978-9972-2885-6-2.

Abreviatures:

b	Valor d'afinitat d'adsorció
BSTFA	(bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide).
BDST	Model de bed depth service time
C	Concentració
C_b	Concentració de trencament.
$C_{e,exp,i}$	Concentració equilibri experimental.
$C_{e,calc,i}$	Concentració equilibri calculada.
C_i	Concentració inicial
cm	Centímetres
$C_{fCu(II)}$	Concentració final de coure
C_f	Concentració final
°C	Graus centígrads.
g	Grams
h	Hores
H^+	Protons.
k	Constant cinètica.
k_1	Constant cinètica de pseudo-primer ordre.
k_2	Constant cinètica de pseudo-segon ordre.
K	Constant relacionada amb la limitació de l'adsorció a baixes concentracions.
$K_{YN}(h^{-1})$	Constant de Yoon Nelson.
L	Litres.
mg	Mil·ligrams
mmol	Mil·limols.
N_t	Capacitat volumètrica de llit.

pH_e	pH d'equilibri
pH_f	pH final
pH_i	pH inicial
pH_{pzc}	Valor de pH de punt de càrrega zero
Q	Cabal
q	Capacitat d'adsorció
q_e	Capacitat d'adsorció a l'equilibri
q_{exp}	Capacitats d'equilibri experimentals.
q_{calc}	Capacitats d'equilibri calculades.
q_{max}	Capacitat d'adsorció màxima.
q_t	Capacitat d'adsorció per a un determinat temps de contacte.
q_{tot}	Capacitat d'adsorció total.
rpm	Revolucions per minut.
R^2	Coefficient de regressió
SEM	Microscopia electrònica de rastreig
SIA	“Sequential Injection analysis” (Aparell utilitzat per a la determinació del Cr(VI).
τ	Temps requerit per adsorbir el 50% de l'adsorbat inicial.
τ_{cal}	Temps requerit per adsorbir el 50% de l'adsorbat inicial calculat en hores.
τ_{exp}	Temps requerit per adsorbir el 50% de l'adsorbat inicial experimental.
t	Temps
v	Velocitat de la solució a l'interior de la columna.
V	Volum
W	Massa d'adsorbent
Z	Alçada de llit.

Índex de Figures:

Capítol 3: Caracterització físico-química de la rapa de raïm i el marro de cafè

Figura 1. Esquema del procediment experimental seguit per realitzar l'extracció seqüencial i obtenir el material lliure en extractius.....	29
Figura 2. Esquema procés extracció Soxtec utilitzat en l'extracció mitjançant CH ₂ Cl ₂ , EtOH i aigua.	30
Figura 3. Imatges de microscòpia electrònica de rastreig obtingudes per a la rapa de raïm amb mida de partícula. a) $1 \leq \emptyset \leq 1.6$; b) $1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$	42
Figura 4. Imatges SEM i espectres EDX corresponents al cap i al tronc de la rapa de raïm a) partícula complerta (20 augments), b) cap (200 augments) c) tronc (200 augments), d) espectres EDX corresponents a les ampliacions del peduncle i del tronc. Temps acumulació espectres EDX 65 segons.	43
Figura 5. Imatge de SEM del marro de cafè amb mida de partícula petita (30 augments).	44
Figura 6. Imatge de SEM del marro de cafè amb mida de partícula petita (800 augments).	44
Figura 7. Espectre FTIR de diferents fraccions de rapa de raïm.	45
Figura 8. Espectre FTIR del marro de cafè.	47
Figura 9. Extraccions portades a terme i compostos extrets per a cadascuna de les etapes.	50
Figura 10. Contingut en extractius en la rapa de raïm de diferents fraccions i marro de cafè (w/w).....	52
Figura 11. Contingut de lignina Klason i lignina soluble de les fraccions de rapa de raïm de marro de cafè.	60
Figura 12. pH _{eq} després de posar en contacte la solució de KNO ₃ amb partícules de diferents mides de rapa de raïm, mitjana ($1 \leq \emptyset \leq 1.6$) i gran ($1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$).	66

Capítol 4: Adsorció de metalls en mescles binàries Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) mitjançant rapa de raïm i marro de cafè. Estudi en batch

- Figura 1.** Capacitat d'adsorció de la rapa de raïm per al crom, coure i capacitat total en funció del pH inicial. C_{iM} 0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Cu(II) $T=20^{\circ}\text{C}$ i $t=24$ hores. 83
- Figura 2.** Eliminació de Cu(II) amb rapa en solució simple de Cu(II), en barreja Cr(VI) + Cu(II) i de Cu(II) amb rapa després de l'adsorció de Cr(VI). $C_{iCu(II)}$ 0.2 mM, $T=20^{\circ}\text{C}$. Barreges $t=24$ h, Simple Cu(II) i Cu(II) segona etapa $t=2$ h. 86
- Figura 3.** $C_{fCu(II)}$ de la solució després de l'adsorció a partir d'una solució simple de Cu(II), d'una barreja Cr(VI) + Cu(II) i d'una solució Cu(II) amb rapa després de l'adsorció de Cr(VI), en funció del pH final. $C_{iCu(II)}$ 0.2 mM, $T=20^{\circ}\text{C}$. Barreges $t=24$ h, Simple Cu(II) i Cu(II) segona etapa $t=2$ h. 87
- Figura 4.** Eliminació de crom després de l'adsorció amb rapa d'una solució simple de Cr(VI), d'una barreja Cr(VI) + Cu(II) i, d'una solució de Cr(VI) amb rapa després de l'adsorció de Cu(II), en funció dels pH_i. C_{iM} 0.2mM, $T=20^{\circ}\text{C}$, $t=24$ hores. 90
- Figura 5.** Concentració final de crom i pH_f obtinguts per a diferents experiments d'adsorció amb diferent pH_i en barreges de Cr(VI) + Cu(II), solucions simples de Cr(VI) i portant a terme l'adsorció de Cr(VI) després de l'adsorció de Cu(II) en fer servir rapa de raïm. C_{iM} 0.2mM, $T=20^{\circ}\text{C}$, $t=24$ hores. 91
- Figura 6.** Capacitat d'adsorció de la rapa de raïm per al crom, níquel i total per a barreges equimolars Cr(VI) + Ni(II) a diferents pH_i. C_{iM} 0.2 mM, $T=20^{\circ}\text{C}$ i $t=24$ hores. 93
- Figura 7.** Concentracions de Cu(II) en solució en funció del temps de contacte per a les solucions simples de Cu(II) a pH_i 3 i 5 i, per a la barreja Cr(VI) + Cu(II) a pH_i 3. C_{iM} 2 mM i $T=20^{\circ}\text{C}$ 95
- Figura 8.** Evolució del pH en funció del temps de contacte per a les solucions simples de Cu(II) a pH 3 i 5 i les barreges Cr(VI)+Cu(II) a pH_i 3. C_{iM} 2 mM i $T=20^{\circ}\text{C}$ 96
- Figura 9.** Concentració de níquel i evolució del pH en funció del temps de contacte per a pH_i 3 i 4. $C_{iNi(II)}$ 0.2 mM i $T=20^{\circ}\text{C}$ 97
- Figura 10.** Concentració de Ni(II) en funció del temps de contacte per a una barreja equimolar Cr(VI) + Ni(II). C_{iM} 2 mM i $T=20^{\circ}\text{C}$ 98
- Figura 11.** Concentracions de crom total en funció del temps de contacte per a una solució simple de Cr(VI) i una barreja de Cr(VI) + Cu(II). C_{iM} 2mM, pH_i 3 i $T=20^{\circ}\text{C}$. 99

Figura 12. Evolució del pH en funció del temps de contacte d'una solució simple de Cr(VI) i barreges equimolars Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) amb rapa de raïm. C_{iM} 2 mM i $T=20^{\circ}C$	100
Figura 13. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) en solució als diferents temps de contacte amb rapa de raïm, per a la solució simple de Cr(VI) i la barreja Cr(VI)+Cu(II). C_{iM} 2 mM, $t=48h$ i $T=20^{\circ}C$	101
Figura 14. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) en solució per als diferents temps de contacte amb rapa de raïm, per a la solució simple de Cr(VI) i la barreja Cr(VI) + Ni(II). C_{iM} 2mM, $T=20^{\circ}C$ i $t=48h$	102
Figura 15. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) al llarg del temps per a barreges equimolars Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). C_{iM} 2mM, $t=48h$ i $T=20^{\circ}C$	103
Figura 16. Dades experimentals linealitzades segons el model de pseudo-primer ordre i ajust lineal de les dades dels primers 30 minuts. a) crom solució simple Cr(VI), barreges Cr(VI)+Cu(II) i barreges Cr(VI)+Ni(II), b) coure solució simple Cu(II), barreges Cr(VI)+Cu(II) i níquel barreges Cr(VI) + Ni(II). pH_i 3, C_{iM} 2mM, $t=48h$, $T=20^{\circ}C$	106
Figura 17. Valors capacitat d'adsorció experimentals i calculats mitjançant model pseudo-primer ordre per a les solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i, per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II): a) adsorció de crom, b) adsorció de coure o níquel. pH_i 3, C_{iM} 2 mM, $T=20^{\circ}C$, $t=0-30$ min.	108
Figura 18. Dades experimentals linealitzades i rectes de regressió obtingudes mitjançant el model de pseudo-segon ordre linealitzat, per a la solució simple de Cr(VI), Cu(II) i per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II): a) adsorció de crom, b) adsorció de coure o níquel. pH_i 3, C_{iM} 2mM, $T=20^{\circ}C$	110
Figura 19. Valors capacitat d'adsorció experimentals i calculats mitjançant el model pseudo-segon ordre per als metalls de les solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II): a) adsorció de crom, b) adsorció de coure i níquel. pH_i 3, C_{iM} 2mM, $T=20^{\circ}C$, $t=0-4230$ min.	113
Figura 20. Isotermes d'adsorció de crom a diferents concentracions inicials de Cu(II): 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=48h$, $T=20^{\circ}C$	118
Figura 21. Concentracions d'equilibri de Cr(VI) i Cr(III) per a les $C_{iCu(II)}$ 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. a) $C_{iCr(VI)}$ 0.5 i b) $C_{iCr(VI)}$ 12 mM. pH_i 3, $t=48h$, $T=20^{\circ}C$	119
Figura 22. Isotermes d'adsorció de crom i ajust al model S-Langmuir en diferents barreges amb Cu(II). $C_{iCu(II)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=48h$, $T=20^{\circ}C$	125

Figura 23. pH d'equilibri de les solucions per a les diferents barreges de Cr(VI) + Cu(II). pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	127
Figura 24. Isoterma de coure a l'equilibri per a les diferents concentracions inicials de Cr(VI): 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i 12 mM. pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	128
Figura 25. Dades experimentals i calculades mitjançant el model de Langmuir per a les isoterms de coure amb diferent C _{iCr(VI)} : 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i, 12 mM. pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	130
Figura 26. Isoterms d'adsorció de crom a diferents concentracions inicials de Ni(II): 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	133
Figura 27. Concentracions d'equilibri de Cr(VI) i Cr(III) per a les diferents C _{iNi(II)} (0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM) per a les C _{iCr(VI)} : a) 0.5mM b) 12 mM. pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	135
Figura 28. Isoterms d'adsorció de crom i ajust al model de Langmuir en diferents barreges amb Ni(II). C _{iNi(II)} : 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH _i 3, t=48h, T=20°C.	138
Figura 29. pH d'equilibri de les solucions per a les diferents barreges de Cr(VI) + Ni(II). pH _i 3, t=48h, T=20°C.	140
Figura 30. Isoterms de níquel per a les diferents concentracions fixes de Cr(VI). C _{iCr(VI)} : 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i 12 mM. pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	141
Figura 31. Isoterms d'adsorció de níquel i ajust al model de Langmuir en diferents barreges amb Cr(VI). C _{iCr(VI)} : 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i, 12 mM. pH _i 3, t=48h, T=20°C...	143
Figura 32. Superfícies d'adsorció corresponents al crom, coure i total(crom + coure)en representar q _{ei} en funció de C _{eCr} i C _{eCu(II)} : 1.1) q _{eCr} , 2.1) q _{eCu} i 3.1) q _{eCr + Cu(II)} i ajustos de les dades calculades a les dades experimentals : 1.2) Cr, 2.2) Cu(II) i 3.2) Cr + Cu(II). pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	147
Figura 33. Superfícies d'adsorció obtingudes per al crom, níquel i total(crom + níquel)en representar q _{ei} en funció de C _{eCr} i C _{eNi(II)} (1.1) q _{eCr} , 2.1) q _{eNi} i 3.1) q _{eCr + Ni(II)} i ajustos de les dades calculades a les dades experimentals (1.2) Cr, 2.2) Ni(II) i 3.2) Cr + Ni(II)). pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	150
Figura 34. Partícules de rapa de raïm després d'haver estat en contacte amb diferents solucions. a) Blanc, b) Cr(VI), c) Cu(II) i d) Ni(II). C _M =1000 ppm, t= 48 h Temperatura ambient. 20 X.	152
Figura 35. Espectres EDX de les superfícies de les partícules de rapa de raïm. 1) cap, 2) tronc, a) Blanc i Cr(VI), b) Blanc i Cu(II), c) Blanc i Ni(II). C _M =1000 mg/L, t _{adsorció} = 48 h Temperatura ambient, t _{acumulació} =65 segons.	153

Figura 36. Percentatge d'eliminació de Cu(II) i Ni(II) en solució simple. $C_{iM(II)}$ 0.2 mM, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{h}$.	156
Figura 37. Concentracions de Cu(II) i Ni(II) en funció del temps de contacte amb marro de cafè per a les solucions simples de Cu(II) i Ni(II) a pH_i 's 3 i 5 i, per a la barreja Cr(VI) + Cu(II) a pH_i 3. C_{iM} 0.2 mM i $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	159
Figura 38. Valors de pH_f obtinguts en funció del temps per a les solucions simples de Cu(II) i Ni(II) a pH 3 i 5 i per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) a pH_i 3. C_{iM} 0.2 mM i $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	160
Figura 39. Concentracions de crom total en funció del temps de contacte amb marro de cafè per a una solució simple de Cr(VI) i una barreja de Cr(VI) + Cu(II). C_{iM} 0.2mM, pH_i 3 i $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	161
Figura 40. Evolució del pH en funció del temps de contacte d'una solució simple de Cr(VI) i en barreja equimolar Cr(VI) + Cu(II) amb marro de cafè. C_{iM} 0.2 mM i $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	162
Figura 41. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) a diferents temps de contacte per a la solució simple de Cr(VI) i la barreja Cr(VI)+Cu(II) amb marro de cafè. C_{iM} 0.2 mM i $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	163
Figura 42. Capacitats d'adsorció experimentals i calculats mitjançant el model pseudo-segon ordre per a: a) Solució simple de Cr i Cr barreges Cr(VI) + Cu(II) C_{iM} 0.2 mM, b) Metalls solucions simples Cu(II), Ni(II) i Cu(II) barreges Cr(VI) + Cu(II) C_{iM} 0.2 mM. pH_i 3, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=0-10080$ min.	166
Figura 43. Isothermes d'adsorció de crom a diferents concentracions inicials de Cu(II): 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=144\text{h}$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	170
Figura 44. Dades experimentals $q_{eCr(VI)}$ en funció de $C_{eCr(VI)}$ i isothermes SIPS per a les barreges amb $C_{iCu(II)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=48\text{h}$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	172
Figura 45. Isotherma de coure a l'equilibri per a les diferents concentracions inicials de Cr(VI): 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i 12 mM. pH_i 3, $t=144\text{h}$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	174
Figura 46. Dades experimentals i calculades mitjançant el model de Langmuir per a les isothermes de coure amb diferent $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i, 12 mM. pH_i 3, $t=144\text{h}$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	177
Figura 47. Isotherma d'adsorció de crom per a diferents $C_{iNi(II)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=144\text{h}$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	180

Figura 48. Dades experimentals i calculades mitjançant el model de SIPS per a les isoterms de crom amb diferent $C_{iNi(II)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$	182
Figura 49. Isothermes de níquel obtingudes per a les diferents $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i 12 mM. pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$	184
Figura 50. Dades experimentals i calculades mitjançant el model de Langmuir per a les isoterms de Ni(II) amb diferent $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i, 12 mM. pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$	186
Figura 51. Superfícies d'adsorció corresponents al crom, coure i totals (crom+coure) en representar q_{ei} en funció de C_{eCr} i $C_{eCu(II)}$. 1.1) q_{eCr} , 2.1) q_{eCu} , 3.1) q_{Cr+Cu} . Es representen també els respectius ajustos entre les dades calculades a les dades experimentals(1.2) 2.2) i 3.2). pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$	189
Figura 52. Superfícies d'adsorció corresponents al crom, coure i totals en representar q_{ei} en funció de C_{eCr} i $C_{eNi(II)}$. 1.1) q_{eCr} , 2.1) q_{eNi} , 3.1) q_{Cr+Ni} . Es representen també els respectius ajustos obtinguts entre les dades calculades a les dades experimentals(1.2) 2.2) i 3.2). pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$	190
Figura 53. Partícules de marro de cafè després d'haver estat en contacte amb diferents solucions de metalls a) Aigua MQ(blanc), b) Cr(VI), c) Cu(II) i d) Ni(II). $C_M= 2$ mM, $t= 48$ h, Temperatura ambient. 800x.	192
Figura 54. Espectres EDX obtinguts sobre la superfície dels les partícules de marro de cafè. a) Blanc i Cr(VI), b) Blanc i Cu(II), c) Blanc i Ni(II). $C_M= 1000$ mg/L , $t_{adsorció}= 48$ h, Temperatura ambient, $t_{acumulació}=95$ segons.	193

Capítol 5: Adsorció de metalls en mescla binària Cr(VI) + Cu(II) mitjançant rapa de raïm. Estudi en columnes.

Figura 1. Esquema experimental dels equips utilitzats en els assajos l'adsorció mitjançant columnes.	202
Figura 2. Equips utilitzats en els assajos l'adsorció mitjançant columnes.	203
Figura 3. Corbes de trencament de la columna de rapa de raïm per a una barreja equimolar de Cr(VI)+Cu(II). h: 30 cm, Cabal : 1.54 mL/min, C_{iM} 2 mM, pH 3.	205

Figura 4. Corbes de trencament de crom total (a) i coure (b) en funció del cabal d'operació. h: 30 cm, C_{iM} 2mM, pH 3.....	207
Figura 5. Corbes de trencament per al Cr(VI) en funció del cabal d'operació. h: 30 cm, C_{iM} 2mM, pH 3.....	209
Figura 6. Corbes de trencament experimentals (punts) i ajust al model de Yoon-Nelson (línies) en utilitzar diferents cabals d'operació. a) crom total, b) coure i c) Cr(VI). h: 30cm; C_M 2mM, pH 3.....	213
Figura 7. Corbes de trencament de crom total (a) i coure (b) en funció de la concentració d'operació. Q: 1.54mL/min, h: 30 cm, pH 3.....	214
Figura 8. Corbes de trencament de Cr(VI) en funció de la concentració d'operació. Q: 1.54mL/min, h: 30 cm, C_{iM} 2mM, pH 3.....	216
Figura 9. Corbes de trencament experimentals (punts) i ajust al model de Yoon-Nelson (línies) en utilitzar diferents cabals d'operació. a) crom total, b) coure i c) Cr(VI). Q: 1.54mL/min, h: 30 cm, pH 3.	219
Figura 10. Corbes de trencament de crom total (a) i coure (b) i Cr(VI) en funció de la l'alçada de llit. Q: 1.54mL/min, C_i : 1 mM, pH 3.....	221

Capítol 6: Tractament d'eliminació de metalls de les aigües residuals d'una indústria de recobriment de superfícies de crom amb rapa de raïm, en planta pilot.

Figura 1. Etapes de tractament experimental programades per portar a terme l'eliminació de metalls d'aigües residuals reals.....	234
Figura 2. Equips de la planta pilot per al tractament d'aigües residuals industrials mitjançant adsorció.....	236
Figura 3. Evolució de la concentració de crom total, Cr(VI) i pH durant el procés d'adsorció sense control de pH.....	240
Figura 4. Evolució de la concentració de coure, ferro i níquel i pH durant el procés d'adsorció sense control de pH.....	242
Figura 5. Evolució de la concentració de crom total i Cr(VI) durant la segona etapa d'adsorció amb rapa de raïm, sense control de pH. pH_i 3, $C_{iCr_{total}}$ 1.252 mM, $C_{iCr(VI)}$ 0.227 mM.	244
Figura 6. Evolució de la concentració de coure, ferro, níquel i pH durant la segona etapa d'adsorció amb rapa de raïm sense control de pH. pH_i 3, $C_{iCu(II)}$ 0.036 mM, C_{iFe} 0.087 i C_{iNi} , 0.018 mM	245

Figura 7. Evolució de la concentració de Cr(III) i el pH al llarg del temps en portar a terme una tercera etapa d'adsorció en rapa de raïm.	248
Figura 8. Evolució de la concentració de coure, ferro, níquel i pH al llarg del temps en portar a terme una tercera etapa d'adsorció en rapa de raïm.	249
Figura 9. Concentracions de Cr(III) i Cr(VI) presents en la solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. $C_{\text{Cr(VI)}}$ 0.690 mM, $C_{\text{Cr(III)}}$ 0.544 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.099 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.0136 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.	253
Figura 10. Concentracions de Cu(II), Fe(III), Ni(II) i Al(III) presents en la solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. $C_{\text{Cr(VI)}}$ 0.690 mM, $C_{\text{Cr(III)}}$ 0.544 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.099 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.0136 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.	254
Figura 11. Concentracions de Cr(III), Cr(VI) i Fe(III) presents en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de FeCl_3 . $C_{\text{Cr(VI)}}$ 0.690 mM, $C_{\text{Cr(III)}}$ 0.544 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.099 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.0136 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.	256
Figura 12. Concentracions de Cu(II) i Ni(II) presents en la solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de FeCl_3 . $C_{\text{Cr(VI)}}$ 0.690 mM, $C_{\text{Cr(III)}}$ 0.544 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.099 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.0136 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.	257
Figura 13. Concentracions residuals de Cr(III) i Cr(VI) després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de PAC. $C_{\text{Cr(VI)}}$ 0.690 mM, $C_{\text{Cr(III)}}$ 0.544 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.099 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.0136 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.	259
Figura 14. Concentracions de metalls residuals després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de PAC. $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.099 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.0136 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.	260
Figura 15. Evolució de la concentració de crom total i Cr(VI) durant el procés d'adsorció a pH controlat 3. pH_i 3, $C_{\text{Cr(VI)}}$ 5.488 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.190 mM, C_{Fe} 0.235 mM i $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.049 mM, T ambient.	263
Figura 16. Evolució de la concentració Cu(II), Fe i Ni(II) durant el procés d'adsorció a pH controlat 3. pH_i 3, $C_{\text{Cr(VI)}}$ 5.488 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.190 mM, C_{Fe} 0.235 mM i $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.049 mM, T ambient.	264
Figura 17. Evolució de la concentració de Cr(III) i pH de metalls al llarg del temps en el procés d'adsorció sense control de pH. pH_i 6, $C_{\text{Cr(III)}}$ 1.430 mM.	268

Figura 18. Evolució de les concentracions de metalls al llarg del temps en el procés d'adsorció sense control de pH. pH_i 6, $C_{i\text{Cu(II)}}$ 0.070 mM, $C_{i\text{Fe}}$ 0.036 mM i $C_{i\text{Ni(II)}}$ 0.042 mM.	268
Figura 19. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació a diferents dosis d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. $C_{i\text{Cr(III)}}$ 0.27 mM , $C_{i\text{Cu(II)}}$ 0.01 mM, , $C_{i\text{Ni(II)}}$ 0.01 mM, $C_{i\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.	272
Figura 20. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis d' FeCl_3 . $C_{i\text{Cr(III)}}$ 0.27 mM , $C_{i\text{Cu(II)}}$ 0.01 mM, , $C_{i\text{Ni(II)}}$ 0.01 mM, $C_{i\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.....	274
Figura 21. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de PAC. $C_{i\text{Cr(III)}}$ 0.27 mM , $C_{i\text{Cu(II)}}$ 0.01 mM, , $C_{i\text{Ni(II)}}$ 0.01 mM, $C_{i\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.....	276
Figura 22. Esquema resum de l'estudi d'eliminació de metalls de les aigües industrials i indicació de si els resultats compleixen amb la legislació d'abocament vigent.....	280
Figura 23. Evolució de la suspensió al llarg de l'etapa de sedimentació.	283
Figura 24. Evolució de la concentració metalls al sobrenedant durant l'etapa de sedimentació	283
Figura 25. Concentracions de metalls després del tractament de coagulació-floculació mitjançant l'addició de diferents dosis d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. $C_{i\text{Cr(III)}}$ 2.722 mM, $C_{i\text{Cu(II)}}$ 0.112 mM, $C_{i\text{Fe}}$ 0.090 mM, $C_{i\text{Ni(II)}}$ 0.045 mM, $C_{i\text{Al(III)}}$ 0.067 mM.	285
Figura 26. Evolució de la concentració metalls al sobrenedant després de l'etapa de coagulació-floculació a la planta pilot.....	286

Índex de Taules:

Capítol 3: Caracterització físico-química de la rapa de raïm i el marro de cafè.

Taula 1. Grups àcids sobre la superfície de diferents fraccions de rapa de raïm i pel marro de cafè.	40
Taula 2. Percentatge en pes en cendres i percentatge relatiu de cadascun dels minerals per a les diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.	48
Taula 3. Percentatge d'extractius obtinguts per extracció amb diferents dissolvents, per diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.....	51
Taula 4. Composició dels extracte de diclorometà de les diferents fraccions de rapa de raïm, presentats com a percentatge d'àrea de pic sobre àrea total de pics detectats per GC-MS.....	54
Taula 5. Composició dels extracte de diclorometà del marro de cafè, presentats com a percentatge d'àrea de pic sobre l'àrea total de pics detectats per GC-MS	56
Taula 6. Contingut total de polifenols (expressat com a % en massa equivalent en àcid gàl·lic % EAG w/w) en els extractes d'etanol, aigua i NaOH 1% per a diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.....	57
Taula 7. Contingut de tanins condensats (expressat com a % en massa equivalent en àcid gàl·lic % EAG w/w) en els extractes d'etanol, aigua i NaOH 1 % per a diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.....	58
Taula 8. Contingut de polisacàrids(w monòmers/w inicial total) i contingut de cadascun dels monòmers (w monòmer/w polisacàrids) de les fraccions de rapa de raïm i pel marro de cafè.	62
Taula 9. Anàlisi elemental de la rapa de raïm i el marro de cafè (Ø <0.25 mm).	63
Taula 10. Densitat de partícula, densitat aparent i porositat de la rapa de raïm.	65

Capítol 4: Adsorció de metalls en mesclades binàries Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) mitjançant rapa de raïm i marro de cafè. Estudi en batch.

Taula 1. Condicions experimentals utilitzades en els diferents assajos per avaluar l'efecte del pH en l'adsorció amb rapa de raïm i marro de cafè.....	76
Taula 2. Condicions experimentals utilitzades en els diferents assajos per avaluar l'efecte del temps de contacte en l'adsorció amb rapa de raïm i marro de cafè.....	77
Taula 3. Concentracions inicials de les barreges metàl·liques amb diferent $C_{iCr(VI)}$ i $C_{iM(II)}$. On M(II): Cu(II) o Ni(II). pH _i 3, T 20°C, t 48 hores per a la rapa de raïm i 6 dies per al marro de cafè.	79
Taula 4. pH _f i concentració de crom i coure en funció dels pH _i de les solucions de barreges equimolars de Cr(VI) + Cu(II). C_{iM} 0.2 mM, T= 20°C i t= 24 hores.....	81
Taula 5. Concentracions de coure a l'equilibri després de l'adsorció amb rapa d'una solució simple de Cu(II), d'una barreja Cr(VI) + Cu(II) i d'una solució de Cu(II) amb rapa després de l'adsorció de Cr(VI). $C_{iCu(II)}$ 0.2 mM, T= 20 °C. Barreges t=24h, Simple Cu(II) i Cu(II) segona etapa t=2h.	85
Taula 6. Grups àcids en la superfície de la rapa de raïm original i després del contacte amb Cr(VI) a pH _i 3.	88
Taula 7. Concentracions de crom d'equilibri, després de l'adsorció amb rapa d'una solució simple de Cr(VI), d'una barreja Cr(VI) + Cu(II) i, d'una solució de Cr(VI) amb rapa després de l'adsorció de Cu(II), en funció dels pH _i C_{iM} 0.2mM, T=20°C, t= 24 hores.	89
Taula 8. pH _f i concentracions de crom i níquel en funció dels pH _i de les solucions de barreges equimolars de Cr(VI) + Ni(II). T= 20°C, C_{iM} 0.2 mM i t= 24 hores.	92
Taula 9. Paràmetres pseudo-primer ordre (k_1 , q_e , R^2) per a la cinètica d'adsorció en solució simple de Cr(VI), Cr en barreges Cr(VI)+Cu(II) i Cr(VI)+Ni(II), solució simple de Cu(II), Cu en barreges Cr(VI)+Cu(II), solució simple de Ni(II) i Ni en barreges Cr(VI)+Ni(II). C_{iM} :2Mm pH _i 3, t=0-30 min.	107
Taula 10. Paràmetres pseudo-segon ordre obtinguts (k_2 , q_e , R^2) per a als metalls de la solució simple de Cr(VI), Cu(II) i per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). pH _i 3, C_{iM} 2mM, T=20°C, t =0-4230 min.	111
Taula 11. pH d'equilibri, concentracions de crom total, crom hexavalent, crom trivalent, coure i capacitat d'adsorció de crom a l'equilibri, en funció de la concentració	

inicial de Cr(VI) i, per a les diferents concentracions inicial de Cu(II). pH _i 3.00, t=48h, T=20°C.....	115
Taula 12. Errors ortogonals de les dades calculades mitjançant els models de Langmuir, S-Langmuir i SIPS respecte a les dades experimentals. pH _i 3, t=48h, T=20°C.	123
Taula 13. Paràmetres de la isoterma determinats a partir del model S-Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de coure. C _{iCu(II)} 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH _i 3, t=48h, T=20°C.	124
Taula 14. pH d'equilibri, concentracions de coure i capacitat d'adsorció de coure a l'equilibri en funció de la concentració inicial de Cu(II) per a diferents concentracions inicials fixes de Cr (VI). pH _i 3.00, t=48h, T=20°C.....	126
Taula 15. Paràmetres de les isoterms de Cu(II) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de crom. pH _i 3, t=48h, T=20°C.	129
Taula 16. pH d'equilibri, concentracions de crom total, crom hexavalent, crom trivalent, coure i capacitat d'adsorció de crom a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cr(VI), per a les diferents concentracions inicial de Ni(II). pH _i 3.00, t=48h, T=20°C.....	131
Taula 17. Errors ortogonals obtinguts entre les dades calculades mitjançant els models de Langmuir, S-Langmuir i SIPS i les dades experimentals. pH _i 3, t=48h, T=20°C. ..	136
Taula 18. Paràmetres de les isoterms de Cr(VI) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de Ni(II). pH _i 3, t=48h, T=20°C.	137
Taula 19. pH d'equilibri, concentracions de níquel i capacitat d'adsorció de níquel a l'equilibri en funció de la concentració inicial de Ni(II), per a diferents concentracions inicials fixes de Cr(VI). pH _i 3.00, t=48h, T=20°C.....	139
Taula 20. Paràmetres de les isoterms de Ni(II) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de Cr(VI). pH _i 3, t=48h, T=20°C.	142
Taula 21. Coeficients obtinguts en minimitzar els errors quadràtics per a les isoterms binàries de crom i coure. pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	146
Taula 22. Pendants, ordenades d'origen i coeficients de correlació que descriuen els valors de q _{e,calc} calculats mitjançant els models d'adsorció binària, en funció dels valors q _{e,exp} per a les superfícies d'adsorció del crom, coure i total(Cr + Cu). pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	148

Taula 23. Coeficients obtinguts en minimitzar els errors quadràtics per a les isoterms binàries de crom i coure. pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	149
Taula 24. Pendants, ordenades d'origen i coeficients de correlació que descriuen els valors de $q_{e,calc}$ mitjançant els models d'adsorció binària, en funció dels valors q_e experimentals per a les superfícies d'adsorció del crom, coure i total (crom + coure). pH _i 3, t=48h, T=20°C.....	151
Taula 25. Concentracions finals de coure i níquel després del contacte amb marro de cafè en solució simple en funció del pH inicial. $C_{iM(II)}$ 0.2 mM, T= 20 °C. t=2h.....	156
Taula 26. Concentracions de crom total, Cr(VI) i Cr(III) a l'equilibri en funció dels pH _i . $C_{iCr(VI)}$ 0.2mM, T=20°C, t= 24 hores.....	157
Taula 27. Paràmetres pseudo-primer ordre (k_1 , q_e , R^2) per a la cinètica d'adsorció en solució simple de Cr(VI), Cr en barreges Cr(VI)+Cu(II), solució simple de Ni (II) i Cu(II), Cu en barreges Cr(VI)+Cu(II). pH _i 3. C_{iM} 0.2 mM, t=30 min.....	164
Taula 28. Paràmetres pseudo-segon ordre (k_2 , q_e , R^2) per a la cinètica d'adsorció en solució simple de Cr(VI), Cr en barreges Cu(II), solució simple de Ni (II) i Cu(II), Cu(II) en barreja Cr(VI) + Cu(II). C_{iM} 0.2 mM, pH _i 3, T=20°C, t =0-10080 min.....	164
Taula 29. pH, concentracions de crom total, crom hexavalent, crom trivalent i capacitat d'adsorció de crom a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cr(VI) i per a les diferents concentracions inicial de Cu(II). pH _i 3.00, t=144h, T=20°C.....	168
Taula 30. Paràmetres de les isoterms de Cr(VI) determinats a partir del model SIPS per a cadascuna de les concentracions fixes de Cu(II). pH _i 3, t=144h, T=20°C.....	171
Taula 31. pH, concentracions de coure i capacitat d'adsorció de coure a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cu(II) i per a les diferents concentracions inicial de Cr(VI). pH _i 3.00, t=144h, T=20°C.....	173
Taula 32. Grups àcid que es poden trobar a la superfície del marro de cafè original i després del contacte amb Cr(VI). $C_{iCr(VI)}$ 20 mM, pH _i 3. $0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$	175
Taula 33. Paràmetres de les isoterms de Cu(II) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de Cr(VI). pH _i 3, t=144h, T=20°C.....	176
Taula 34. pH, concentracions de crom total, crom hexavalent, crom trivalent i capacitat d'adsorció de crom a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cr(VI) i per a les diferents concentracions inicial de Ni(II). pH _i 3.00, t=144h, T=20°C.....	178
Taula 35. Paràmetres de les isoterms de Cr(VI) determinats a partir del model SIPS per a cadascuna de les concentracions fixes de Ni(II). pH _i 3, t=144h, T=20°C.....	181

Taula 36. pH d'equilibri, concentracions níquel i capacitat d'adsorció de níquel a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Ni(II) i per a les diferents concentracions inicial de Cr(VI). pH _i 3.00, t=144h, T=20°C.....	183
Taula 37. Paràmetres de les isoterms de Ni(II) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de Cr(VI). pH _i 3, t=144h, T=20°C.....	185
Taula 38. Coeficients obtinguts en minimitzar els errors quadràtics per a les barreges binàries de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). pH _i 3, t=144h, T=20°C.	188
Taula 39. Pendants, ordenades d'origen i coeficients de correlació descrits pels valors de capacitat calculats mitjançant els models d'adsorció binària, en funció dels valors experimentals per a als sistemes Cr(VI) +Cu(II) i Cr(VI) +Ni(II). pH _i 3, t=144h, T=20°C.....	191

Capítol 5: Adsorció de metalls en mescla binària Cr(VI) + Cu(II) mitjançant rapa de raïm. Estudi en columnes.

Taula 1. Capacitats d'adsorció de crom i coure en rapa de raïm empaquetada en columnes després dels assajos d'adsorció en barreges equimolars de Cr(VI) + Cu(II) a tres cabals diferents. C _{iM} 2mM, pH 3.	210
Taula 2. Coeficients del model de Yoon-Nelson de les tres corbes de trencament obtingudes a diferents cabals d'operació. h: 30 cm, C _{iM} 2mM, pH 3.	212
Taula 3. Capacitats d'adsorció en columna de crom i coure en rapa de raïm després dels assajos d'adsorció mitjançant barreges de Cr(VI) + Cu(II) a les tres concentracions inicials diferents. Cabal: 1.54 mL/min, h: 30cm i pH 3.	217
Taula 4. Paràmetres del model de Yoon-Nelson de les tres corbes de trencament obtingudes a diferents concentracions inicials de metalls.	218
Taula 5. N _t i k obtinguts per al crom total. C _b 10 mg/L, Q=1.54 mL/min, pH 3.....	223
Taula 6. N _t i k obtinguts per al Cu(II). C _b 10 mg/L, Q=1.54 mL/min, pH 3.....	223
Taula 7. N _t i k obtinguts per al Cr(VI). C _b 10 mg/L, Q=1.54 mL/min, pH 3.	223
Taula 8. Valors de temps de servei experimentals i calculats mitjançant el model de beth depth service time per a experiments amb diferents concentracions inicials (Q=1.54 mL/min) i per a la concentració 2 mM a cabal 3.26 mL/min.....	224

Capítol 6: Tractament d'eliminació de metalls de les aigües residuals d'una indústria de recobriment de superfícies de crom amb rapa de raïm, en planta pilot.

Taula 1. Valors de concentració màxima d'abocament de metalls i color a xarxa de clavegueram connectada a EDAR.....	227
Taula 2. Caracterització de les aigües residuals reals de l'empresa de recobriment de superfícies.....	239
Taula 3. Concentracions inicials i finals després de la primera etapa d'adsorció sense control de pH i límit d'abocament a xarxa de clavegueram segons el Reglament públic de sanejament.	243
Taula 4. Concentracions inicials i finals després de la segona etapa d'adsorció sense control de pH i límit d'abocament a xarxa de clavegueram segons el Reglament públic de sanejament.	247
Taula 5. Concentració de metalls abans i després de l'ajust del pH de la solució a pH 6.	248
Taula 6. Concentracions de metalls de les aigües residuals inicials i després de portar a terme les tres etapes d'adsorció sense control de pH i percentatge d'eliminació global del tractament.	250
Taula 7. Concentracions de metalls després de la primera etapa d'adsorció i després de la precipitació a pH 9.....	251
Taula 8. Concentracions de metalls després del tractament de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 61.7 mg $Al_2(SO_4)_3/100mL$	255
Taula 9. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 6 mg $FeCl_3/100mL$	258
Taula 10. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 80 mg PAC/100mL.	261
Taula 11. Concentracions de metalls residuals després del tractament mitjançant la dosis òptima dels coagulants-floculants.	262
Taula 12. Concentracions inicials i finals després de la primera etapa d'adsorció amb control de pH 3.	265
Taula 13. Concentracions de Cr(VI), Cr(III), Cu(II), Fe i Ni(II) obtingudes després de l'adsorció amb rapa de raïm. Temps de contacte amb control de pH 68.75 hores i sense control de pH 138.5 h.	266

Taula 14. Concentracions de metalls abans i després del canvi a pH a 6 de la solució procedent d'una etapa d'adsorció a pH controlat 3.	267
Taula 15. Concentracions de metalls de les aigües residuals inicials i després de portar a terme les dues etapes d'adsorció amb control de pH a la primera etapa i percentatge d'eliminació global del tractament.	269
Taula 16. Percentatges d'eliminació dels metalls després de diferents etapes d'adsorció amb rapa de raïm, sense control de pH (3 etapes) i amb control de pH (2 etapes).	269
Taula 17. Concentracions de metalls en solució després de 48 hores d'adsorció a pH controlat 3 i, en canviar el pH a 9.	271
Taula 18. Concentracions de metalls en solució després del procés de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 51.38mg $Al_2(SO_4)_3/100mL$	273
Taula 19. Concentracions de metalls en solució després del procés de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 42.0 mg/100 mL de $FeCl_3$	275
Taula 20. Concentracions de metalls inicials i finals després del procés de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 80 mg PAC/100mL.	278
Taula 21. Concentracions de metalls en solució després del tractament mitjançant les dosis òptimes dels diferents coagulants utilitzats juntament amb el límit permès per la legislació.	279
Taula 22. Concentracions de metalls inicial i en finalitzar el tractament de les aigües residuals.	282
Taula 23. Concentracions de metalls inicial, després de la coagulació-floculació i límit d'abocament en portar a terme l'eliminació de metalls d'aigües residuals industrials amb crom afegit en planta pilot.	287

Índex General:

Resum.....	1
Resumen.....	3
Summary.....	5
Capítol 1: Introducció General.....	5
Capítol 2: Objectius Generals.....	16
Capítol 3: Caracterització físico-química de la rapa de raïm i el marro de cafè.....	18
3.1 Introducció.....	19
3.2 Objectius.....	22
3.3 Experimental.....	23
3.3.1 Dissolvents i reactius.....	23
3.3.2 Equips.....	24
3.4 Metodologia.....	25
3.4.1 Preparació de la rapa de raïm i el marro de cafè.....	25
3.4.1.1 Preparació rapa de raïm.....	25
3.4.1.2 Preparació marro de cafè.....	26
3.4.2 Caracterització dels materials adsorbents: rapa de raïm i marro de cafè.....	26
3.4.2.1 Determinació dels grups àcids superficials.....	26
3.4.2.2 Morfologia de les partícules de rapa de raïm i marro de cafè.....	27
3.4.2.3 Determinació de grups funcionals per Espectroscòpia Infraroja amb Transformada de Fourier (FTIR).....	27
3.4.3 Composició química de la rapa de raïm i el marro de cafè.....	27
3.4.3.1 Determinació de la quantitat de cendres i composició en minerals.....	28
3.4.3.2 Determinació d'extractius.....	28
1) Determinació de la quantitat d'extractius solubles en CH ₂ Cl ₂	31
1.1) Determinació dels compostos majoritaris solubles en diclorometà per GC-MS.....	31
2) Determinació de la quantitat d'extractius solubles en EtOH.....	32
3) Determinació de la quantitat d'extractius solubles en aigua.....	32
4) Determinació de la quantitat d'extractius hidrolitzables en hidròxid sòdic 1%.....	33
3.4.3.3 Determinació dels fenols totals i tanins condensats presents als extractius d'etanol, aigua i NaOH 1% de la rapa de raïm i el marro de cafè.....	34
1) Determinació dels polifenols totals.....	34
2) Determinació de tanins condensats.....	34
3.4.3.4 Determinació de la lignina Klason i lignina soluble.....	35

1) Determinació de la lignina Klason:.....	35
2) Determinació de la lignina soluble.....	35
3.4.3.5 Determinació del contingut en polisacàrids i monòmers que els formen.	36
1) Neutralització i concentració.....	36
2) Reducció.....	37
3) Acetilació.	37
3.4.3.6 Anàlisi elemental.	38
3.4.3.7 Determinació de la densitat aparent, densitat de partícula i porositat. ...	38
1) Determinació de la densitat aparent de rapa de raïm:	38
2) Determinació de la densitat de les partícules de rapa de raïm:	38
3) Determinació de la porositat de rapa de raïm:.....	39
3.4.3.8 Determinació del pH de punt de càrrega zero.	39
3.5 Resultats i Discussió.....	40
3.5.1 Caracterització materials adsorbents: rapa de raïm i marro de cafè.....	40
3.5.1.1 Grups àcid sobre la superfície.	40
3.5.1.2 Morfologia de les partícules de rapa de raïm i marro de cafè.	41
3.5.1.3 Determinació de grups funcionals per Espectroscòpia Infraroja amb Transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.5.2 Composició química de la rapa de raïm i el marro de cafè.	48
3.5.2.1 Determinació de la quantitat de cendres i composició en minerals.....	48
3.5.2.2 Determinació d' extractius.....	50
1) Determinació dels compostos majoritaris solubles en diclorometà per GC- MS.	53
1.1) Rapa de raïm.....	53
1.2) Marro de cafè.	55
3.5.2.3 Determinació dels polifenols totals i tanins condensats presents als extractius d'etanol, aigua i NaOH 1% de la rapa de raïm i el marro de cafè.	57
3.5.2.4 Determinació de la lignina Klason i la lignina soluble.....	60
3.5.2.5 Determinació del contingut en polisacàrids i monòmers que els formen.	62
3.5.2.6 Anàlisi elemental.	63
3.5.2.7 Determinació de la densitat aparent, densitat de partícula i porositat. ...	64
3.5.2.8 Determinació del pH de punt de càrrega zero.	65
Capítol 4: Adsorció de metalls en mesclures binàries Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) mitjançant rapa de raïm i marro de cafè. Estudi en batch.	67
4.1 Introducció.....	68
4.2 Objectius.....	70
4.3 Experimental.....	71

4.3.1 Dissolvents i reactius.....	71
4.3.2 Equips.....	71
4.4 Metodologia.....	73
4.4.1 Preparació del material adsorbent.....	73
4.4.1.1 Preparació de la rapa de raïm.	73
4.4.1.2 Preparació del marro de cafè.	73
4.4.2 Estudis adsorció Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) en rapa de raïm i marro de cafè.....	74
4.4.2.1 Efecte del pH en l'adsorció de barreges Cr(VI)+Cu(II) i Cr(VI)+Ni(II).75	
4.4.2.2 Cinètiques d'adsorció de metalls simples: Cr(VI), Cu(II), Ni(II) i en barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).....	76
4.4.2.3 Efecte de la concentració inicial de metall en l'adsorció en solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i en mescles binàries de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).....	78
4.4.2.4 Determinació dels grups àcids superficials de la rapa de raïm i el marro de cafè després de l'adsorció de crom.....	79
4.4.2.5 Efecte de l'adsorció de metalls en la composició la rapa de raïm i el marro de cafè. Utilització de microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDX).80	
4.5 Resultats i Discussió Adsorció de metalls en mescles binàries mitjançant rapa de raïm.....	81
4.5.1 Efecte del pH_i en l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).....	81
4.5.1.1 Efecte del pH en l'extracció de Cr(VI) i Cu(II) en barreja equimolar Cr(VI) + Cu(II).	81
1) Efecte de la presència d'un metall carregat en la rapa en l'adsorció d'un altre metall.	84
1.1) Efecte del Cr(VI) en l'adsorció de Cu(II), en funció del pH_i	84
1.2) Efecte del Cu(II) en l'adsorció de Cr(VI), en funció del pH_i	89
4.5.1.2 Efecte del pH en l'extracció de Cr(VI) i Ni(II) en barreja equimolar Cr(VI) + Ni(II).....	92
4.5.2 Efecte del temps de Contacte en l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).....	94
4.5.2.1 Adsorció de solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) en funció del temps de contacte.	94
1) Adsorció de Cu(II) en solució simple i en barreja Cr(VI) + Cu(II) en funció del temps de contacte.....	94
2) Adsorció de Ni(II) en solució simple i en barreja Cr(VI) + Ni(II) en funció del temps de contacte.....	97
3) Adsorció de Cr(VI) en solució simple, en barreges Cr(VI) + Cu(II) i en barreges Cr(VI) + Ni(II) en funció del temps de contacte.....	98
4.5.2.2 Ajust models cinètics de pseudo-primer i pseudo-segon ordre a les dades experimentals d'adsorció per a solucions simples Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i en barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).....	104
1) Ajust model de pseudo-primer ordre.....	104

2) Ajust model de pseudo-segon ordre.....	109
4.5.3 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) i Cu(II) en l'adsorció dels dos metalls.....	114
4.5.3.1 Efecte de la concentració inicial de Cu(II) en l'adsorció de Cr.....	115
1) Modelització isoterms de Crom en presència de Cu(II).....	121
4.5.3.2 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció de Cu(II).....	125
2) Modelització isoterms de Cu(II) en presència de Cr(VI).....	128
4.5.4 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) i Ni(II) en l'adsorció dels dos metalls.....	130
4.5.4.1 Efecte de la concentració inicial de Ni(II).....	131
1) Modelització isoterms de Cr en presència de Ni(II):.....	136
4.5.4.2 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció de Ni(II).....	138
1) Modelització isoterms de Ni(II) en presència de Cr(VI).....	141
4.5.5 Isoterms binàries Cr(VI) + Cu(II).....	143
4.5.6 Isoterms binàries Cr(VI) + Ni(II).....	148
4.5.7 Efecte de l'adsorció de metalls (Cr(VI), Cu(II) i Ni(II)) a la morfologia i a la composició de metalls sobre la superfície de la rapa de raïm ($1.6 \leq \emptyset \leq 3.15 \text{mm}$) mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDX).....	151
4.6 Resultats i Discussió Adsorció de metalls en mescles binàries mitjançant marro de cafè.....	155
4.6.1 Efecte del pH_i en l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).....	155
4.6.1.1 Adsorció solució simple de Cu(II) i Ni(II).....	155
4.6.1.2 Adsorció solució simple de Cr(VI).....	157
4.6.2 Efecte del temps de Contacte en l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).....	158
4.6.2.1 Adsorció de solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i barreges Cr(VI) + Cu(II) en funció del temps de contacte.....	158
4.6.2.2 Ajust models cinètics de pseudo-primer i pseudo-segon ordre a les dades experimentals d'adsorció per a solucions simples Cr(VI), Cu(II), Ni(II) i en barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).....	163
1) Ajust model de pseudo-primer ordre.....	164
2) Ajust model de pseudo-segon ordre.....	164
4.6.3 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) i Cu(II) en l'adsorció dels dos metalls.....	167
4.6.3.1 Efecte de la concentració inicial de Cu(II) en l'adsorció de Cr.....	167
1) Modelització isoterms de Crom en presència de Cu(II).....	170
4.6.3.2 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció de Cu(II).....	172
1) Modelització isoterms de Cu(II) en presència de Cr(VI).....	175
4.6.4 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) i Ni(II).....	177
4.6.4.1 Efecte de la concentració inicial de Ni(II) en l'adsorció de crom.....	177

1) Modelització isoterms de Cr en presència de Ni(II):.....	180
4.6.4.2 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció de Ni(II).	182
1) Modelització isoterms de Ni(II) en presència de Cr(VI):.....	185
4.6.5 Isoterms binàries Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).	186
4.6.6 Efecte de l'adsorció de metalls(Cr(VI), Cu(II) i Ni(II)) a la morfologia i a la composició de metalls del marro de cafè mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDX).....	191
Capítol 5: Adsorció de metalls en mescla binària Cr(VI) + Cu(II) mitjançant rapa de raïm. Estudi en columnes.	195
5.1 Introducció.....	196
5.2 Objectius.....	199
5.3 Experimental.....	200
5.3.1 Dissolvents i reactius.....	200
5.3.2 Equips:.....	200
5.4 Metodologia.....	202
5.4.1 Efecte del cabal.....	203
5.4.2 Efecte de la concentració inicial.....	204
5.4.3 Efecte de l'alçada de la columna.	204
5.5 Resultats i Discussió.....	205
5.5.1 Efecte del cabal.....	206
Modelització de les dades experimentals:	210
5.5.2 Efecte de la concentració inicial de metall.	214
Modelització de les dades experimentals:	218
5.5.3 Efecte de l'alçada de la columna.	220
Capítol 6: Tractament d'eliminació de metalls de les aigües residuals d'una indústria de recobriments de superfícies de crom amb rapa de raïm, en planta pilot.	225
6.1 Introducció.....	226
6.2 Objectiu.	230
6.3 Experimental.....	231
6.3.1 Dissolvents i reactius:.....	231
6.3.2 Equips.	232
6.4 Metodologia.....	233
6.4.1 Preparació de la rapa raïm.	233
6.4.2 Caracterització de les aigües residuals:	233
6.4.3 Determinació configuració òptima per a l'eliminació de metalls d'aigües residuals industrials.	234
6.4.3.1 Adsorció de metalls mitjançant rapa de raïm sense control de pH.....	236
1.1) Primera etapa d'adsorció pH _i 3.	236

1.2) Segona etapa adsorció o precipitació	236
6.4.3.2 Adsorció de metalls mitjançant rapa de raïm amb control de pH.	237
1.1) Primera etapa d'adsorció a pH controlat 3.	237
1.2) Segona etapa adsorció o precipitació	237
6.4.4 Validació del procés total d'eliminació de metalls.....	238
6.5 Resultats i discussió.....	239
6.5.1 Caracterització de les aigües residuals.	239
6.5.2 Determinació configuració òptima per a l'eliminació de metalls d'aigües residuals industrials.	240
6.5.2.1 Adsorció de metalls mitjançant rapa de raïm sense control de pH a la primera etapa d'adsorció.	240
1) Primera etapa: Adsorció pH _i 3.	240
2) Segona etapa.....	243
2.1) Segona etapa: Adsorció amb rapa de raïm sense control de pH a pH _i 3.	244
2.1.1) Tercera etapa Adsorció amb rapa a pH _i 6:	247
2.2) Adsorció sense control de pH + precipitació + coagulació-floculació.	251
2.2.1) Determinació dosis òptima Coagulants:.....	252
a) Adsorció sense control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant Al ₂ (SO ₄) ₃ :	252
b) Adsorció sense control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant FeCl ₃ :	255
c) Adsorció sense control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant PAC:	258
2.2.2) Comparació dosis òptimes diferents coagulants sense controlar el pH a la primera etapa d'adsorció:	261
6.5.2.2 Adsorció de metalls mitjançant rapa de raïm amb control de pH 3 a la primera etapa d'adsorció.	262
1) Primera etapa: Adsorció amb control de pH 3.	262
2) Segona etapa.....	266
2.1) Segona Etapa: Adsorció sense control de pH a pH _i 6.	267
2.2) Adsorció amb control de pH + precipitació a pH 9 + coagulació-Floculació.	270
2.2.1) Determinació dosis òptima Coagulants.....	272
a) Adsorció amb control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant Al ₂ (SO ₄) ₃ :	272
b) Adsorció amb control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant FeCl ₃ :	274
c) Adsorció amb control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant PAC.	276

2.2.2) Comparació dosis òptimes diferents coagulants controlant pH a la primera etapa d'adsorció.	278
6.5.3 Validació del procés total d'eliminació de metalls.....	281
6.5.3.1 Validació del procés global d'eliminació de metall d'aigües residuals en planta pilot.	281
6.5.3.2 Reactor aigües residuals amb addició de Cr(VI).	284
Capítol 7: Conclusions.....	288
Capítol 8: Bibliografia.....	292
Annex I publicacions derivades de la tesi.....	310

Resum.

Els ions metàl·lics són contaminants no biodegradables que es poden trobar a les aigües i que poden acumular-se en els organismes vius, causant diverses malalties i trastorns. Un dels metalls més contaminant i àmpliament utilitzat en les indústries és el crom. Aquest metall es troba, majoritàriament en solució aquosa, en forma de crom trivalent (Cr(III)) i crom hexavalent (Cr(VI)). L'espècie Cr(VI) presenta una elevada toxicitat i, per aquest motiu, resulta especialment necessària la seva eliminació de les aigües. El Cr(VI) es troba habitualment en aigües residuals d'indústries de recobriment de superfícies de crom, en barreja amb altres metalls divalents, com el Cu(II) i el Ni(II).

Els mètodes utilitzats convencionalment per eliminar crom i altres metalls d'efluents industrials suposen alts costos operatius. Per aquest motiu, en els últims anys, el grup de recerca Metalls i Medi Ambient de la Universitat de Girona ha estat estudiant l'eliminació de crom i altres metalls de solucions sintètiques, mitjançant un sistema de baix cost, com és l'adsorció sobre residus vegetals. En aquests estudis s'ha demostrat que la rapa de raïm i el marro de cafè, dos residus obtinguts en grans quantitats a la nostra regió, són dos materials que presenten un bon comportament per ser utilitzats com a materials adsorbents d'ions metàl·lics. Tot i això, en els estudis que s'han fet fins ara, mai s'ha estudiat la seva aplicació per al tractament d'aigües residuals industrials reals, aigües que contenen, a més de metalls en barreja, altres compostos que poden interferir en el procés d'adsorció dels metalls.

L'objectiu d'aquesta tesi ha estat desenvolupar un sistema de tractament d'aigües residuals d'una indústria de recobriment de superfícies que conté crom hexavalent en barreja amb altres metalls i compostos químics, mitjançant un tractament basat en l'adsorció mitjançant residus vegetals. Per assolir aquest objectiu, s'han utilitzat dos residus vegetals, rapa de raïm i marro de cafè, i s'han portat a terme assajos a nivell de laboratori amb aigües sintètiques i dos tipus de procediment operacionals, en discontinu (batch) i continu (columnes).

En primer lloc s'ha portat a terme la caracterització físico-química i morfològica de la rapa de raïm i del marro de cafè, determinant els compostos que poden estar involucrats en l'adsorció de metalls i en la reducció de Cr(VI) a Cr(III), com el contingut en minerals, extractius, polisacàrids, lignina, polifenols totals i tanins condensats.

El següent pas que s'ha realitzat ha estat caracteritzar les aigües residuals d'una indústria de recobriment de superfícies, determinant els metalls més abundants d'aquestes aigües, que són, en ordre d'abundància, Cr(VI), Cu(II) i Ni(II), però també altres metalls a concentracions molt més baixes. Tenint en compte aquesta composició de metalls, s'ha estudiat l'eliminació de barreges sintètiques de Cr(VI) amb els dos metalls divalents majoritaris, mitjançant rapa de raïm i marro de cafè en batch, a nivell de laboratori i s'han determinat les condicions de pH d'adsorció òptimes, el temps necessari per assolir l'equilibri i l'efecte de la concentració inicial en l'adsorció dels dos metalls. També s'han dissenyat models matemàtics capaços de descriure l'adsorció de metalls a diferents concentracions inicials de la barreja. Aquests models han tingut en consideració l'efecte sinèrgic o competitiu en l'eliminació dels metalls que s'han identificat en aquest treball en barreges. A partir dels resultats d'aquest estudi, s'ha seleccionat la rapa de raïm com a adsorbent més adequat per al tractament d'eliminació de Cr(VI) i metalls divalents en barreja.

Tenint en compte que el procés en continu és un dels sistemes utilitzats habitualment en el tractament d'aigües a nivell industrial, s'ha estudiat el comportament de la rapa de raïm en l'adsorció de Cr(VI) i Cu(II) en barreges sintètiques, mitjançant el tractament amb columnes farcides amb rapa de raïm, a nivell escala planta pilot. Els resultats d'aquest estudi demostren que el tractament en continu no és efectiu per a l'eliminació dels metalls en barreges.

Un cop seleccionat el millor sorbent i definides les millors condicions d'operació, s'ha estudiat l'aplicació del tractament a aigües residuals procedents d'una indústria de recobriment de superfícies amb crom. S'han estudiat, en un equip en planta pilot, diferents configuracions de tractament i s'ha determinat la configuració òptima per a l'eliminació de tots els metalls presents en l'aigua residual fins a concentracions per sota de la que estableix la legislació catalana d'abocament d'aigües residuals a xarxa de clavagueram. Finalment, s'ha validat el sistema de tractament amb aigües residuals amb diferent concentració de crom inicial.

En aquesta tesi s'ha establert un tractament efectiu per eliminar ions metàl·lics que es troben en les aigües residuals d'una indústria de recobriment de superfícies basat en l'adsorció mitjançant rapa de raïm. Aquest sistema de tractament pot ser adaptat fàcilment a les variacions de concentracions inicials de metalls que sovint es troben en les aigües residuals industrials.

Resumen.

Los iones metálicos son contaminantes no biodegradables que pueden encontrarse en las aguas y que pueden acumularse en los organismos vivos, causando varias enfermedades y trastornos. Uno de los metales más contaminante y ampliamente utilizado en las industrias es el cromo. Este metal se encuentra mayoritariamente, en solución acuosa, en forma de cromo trivalente (Cr(III)) y cromo hexavalente (Cr(VI)). La especie Cr(VI) presenta una elevada toxicidad por lo que resulta especialmente necesaria su eliminación de las aguas. El cromo (VI) se encuentran habitualmente en aguas residuales de industrias de recubrimiento de superficies con cromo, en mezcla con otros metales divalentes como el Cu(II) y el Ni(II).

Los métodos convencionalmente utilizados para eliminar cromo y otros metales de efluentes industriales suponen altos costes operativos. Por este motivo, en los últimos años, el grupo de investigación “Metalls i Medi Ambient” de la Universidad de Girona ha estudiado la eliminación de cromo y otros metales de soluciones sintéticas mediante un sistema de bajo coste, como es la adsorción sobre residuos vegetales. En estos estudios se ha demostrado que el raspo de uva y el marro de café, dos residuos obtenidos en grandes cantidades en nuestra región, son dos materiales que presentan un buen comportamiento para ser utilizados como materiales adsorbentes de iones metálicos. En los estudios que se han realizado hasta ahora no se ha estudiado su aplicación para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. Estas aguas contienen, además de metales en mezcla, otros compuestos que pueden interferir en el proceso de adsorción de los metales.

El objetivo de esta tesis ha sido desarrollar un sistema de tratamiento de aguas residuales de una industria de recubrimiento de superficies que contiene cromo hexavalente, en mezcla con otros metales y compuestos químicos, mediante un tratamiento basado en la adsorción en residuos vegetales. Para lograr este objetivo, se han utilizado dos residuos vegetales, raspo de uva y marro de café, llevando a cabo ensayos a nivel de laboratorio con aguas sintéticas y, utilizando dos tipos de procedimientos operacionales, en discontinuo (batch) y en continuo (columnas).

En primer lugar se ha llevado a cabo la caracterización físico-química y morfológica del raspo de uva y el marro de café, determinando los compuestos que pueden estar involucrados en la adsorción de metales y en la reducción de Cr(VI) a Cr(III), como el contenido en minerales, extractivos, polisacáridos, lignina, polifenoles totales y taninos condensados.

El siguiente paso que se ha realizado ha sido caracterizar las aguas residuales de una industria de recubrimiento de superficies, determinando los metales más abundantes de estas aguas, que son, en orden de abundancia, Cr(VI), Cu(II) y Ni(II) y otros metales a concentraciones mucho más bajas. Teniendo en cuenta esta composición de metales, se ha estudiado la eliminación de mezclas sintéticas de Cr(VI) con los dos metales divalentes mayoritarios, mediante raspo de uva y marro de café en batch, a nivel de laboratorio y se han determinado las condiciones de pH de adsorción óptimas, el tiempo necesario para lograr el equilibrio y el efecto de la concentración inicial en la adsorción de los dos metales. También se han diseñado modelos matemáticos capaces de describir la adsorción de mezcla de metales a diferentes concentraciones iniciales. Estos modelos han tenido en consideración el efecto sinérgico o competitivo en la eliminación de los metales que se ha identificado en este estudio en mezclas. A partir de los resultados de este estudio, se ha seleccionado el raspo de uva como adsorbente más adecuado para el tratamiento de eliminación de Cr(VI) y metales divalentes en mezcla.

Una vez se ha seleccionado el mejor adsorbente, se han definido las mejores condiciones de operación y se ha estudiado la aplicación del tratamiento a aguas residuales procedentes de una industria de recubrimiento de superficies con cromo. Se han estudiado, en un equipo en planta piloto, diferentes configuraciones de tratamiento y se ha determinado la configuración óptima para la eliminación de todos los metales presentes en el agua residual hasta concentraciones por debajo de lo establecido en la legislación catalana de vertido de aguas residuales. Finalmente se ha validado el sistema de tratamiento seleccionado con aguas residuales con diferente concentración de cromo inicial.

En esta tesis se ha establecido un tratamiento efectivo para eliminar iones metálicos que se encuentran en aguas residuales de una industria de recubrimiento de superficies basado en la adsorción mediante raspo de uva. Este sistema de tratamiento puede ser adaptado fácilmente a las variaciones de concentraciones iniciales de metales que pueden encontrarse a menudo en las aguas residuales industriales.

Summary.

The metal ions are non-biodegradable pollutants that can be found in water and that can be accumulated in living organisms, causing various diseases and disorders. Chromium is one of the most polluting and widely used metal in the industries, the major species found in aqueous solutions are trivalent chromium (Cr(III)) and hexavalent chromium (Cr(VI)). The hexavalent chromium specie is highly toxic, and for this reason it is especially necessary to remove it from water, this specie can be found frequently in combination with other divalent metals such as Cu(II) and Ni(II) in real electroplating wastewaters.

The conventional methods used to remove chromium and other metals from industrial effluents usually generate high operational costs. That's why, during the recent years, the research group "Metalls i Medi Ambient" of the University of Girona has been studying the elimination of chromium and other metal ions from synthetic solutions using the adsorption technology based on low cost materials used as sorbents, such as vegetable wastes. In these studies, it has been demonstrated that grape stalks and coffee waste exhibit a good performance for the removal of some metals from aqueous solutions. Both residues are obtained in large quantities in the region of Catalonia. However, in these previous studies, the treatment of industrial wastewaters that contain metal mixtures and other compounds that can affect the metal sorption hasn't been studied.

The objective of this thesis is to develop a technology based in metal ions adsorption using low cost vegetable wastes, for the wastewater treatment of electroplating industry that contains hexavalent chromium in mixture with other metals and chemicals. To achieve this goal, two vegetable wastes, grape stalks and exhausted coffee, have been used and different tests were carried out in the laboratory with synthetic solutions and two different operational set ups: discontinuous (batch) and continuous (columns) systems.

In a first step, the physicochemical characterization and morphology of grape stalks and coffee grounds were performed, determining which compounds may be involved in metal adsorption and reduction of Cr(VI) to Cr(III), as well the material composition in minerals, extractives, polysaccharides, lignin, polyphenols and condensed tannins.

The next step was the characterization of the industrial electroplating wastewater, to determine its metal composition. The results show that the most abundant metals are, in order of abundance, Cr(VI), Cu(II) and Ni(II). This metal composition has been used as a base to study the metal elimination of Cr(VI) in mixtures with divalent metals using grape stalks and coffee waste in batch laboratory tests. The best operational conditions for metal sorption have been determined: optimal pH, contact time to reach equilibrium and the effect of the initial metal concentration in the metal adsorption of metals in mixtures. Mathematical models have been developed to describe the metal adsorption for different initial concentrations for binary metal mixtures containing Cr(VI) and divalent metals (Cu(II) or Ni(II)). The models have to take into account the different effects observed in this work in metal sorption: synergistic or antagonistic. From the results of this study, grape stalks have been selected as the most suitable adsorbent for the treatment of Cr(VI) and divalent metal in mixtures.

Continuous processes are commonly used for industrial wastewater treatment. For this reason, metal sorption of Cr(VI) + Cu(II) in binary mixtures in synthetic solutions using grape stalks packed in fixed bed columns have been studied at pilot plant scale. The results of this study demonstrate that the continuous process is not effective for Cr(VI) and Cu(II) elimination by using grape stalks.

Once the best sorbent has been selected and the best operational conditions have been determined, the application of sorption for industrial electroplating wastewater treatment has been studied. This study has been performed via different possible configurations for the wastewater treatment, using a batch reactor at pilot plant scale. The optimal configuration for the highest removal of all the metal ions present in the initial wastewater has been established. Using this treatment, the final metal concentrations were below the Catalan discharge wastewater regulation. Finally the treatment by using the selected configuration has been validated using wastewaters with different initial concentration of chromium.

In this thesis, an effective treatment based on adsorption by grape stalks to remove metal ions present in industrial electroplating wastewater has been established. The developed treatment can be easily adapted to wastewater with different initial chromium concentrations, as frequently occurs in the industrial wastewater effluents.

Capítol 1: Introducció General

L'aigua té unes propietats químiques úniques: la seva polaritat i capacitat d'interaccionar a través de ponts d'hidrogen fa que pugui dissoldre, absorbir o bé mantenir en suspensió molts compostos diferents (WHO, 2007). Aquest fet comporta que l'aigua que es troba a la natura no sigui pura i adquireixi fàcilment contaminants del seu entorn (Mendie, 2005).

Els ions metàl·lics són compostos que es poden trobar a les aigües i es consideren contaminants a causa de la toxicitat que poden provocar sobre els éssers vius. El grau de toxicitat dels ions metàl·lics dependrà del metall i de l'estat d'oxidació en que es trobi.

Els metalls han estat utilitzats al llarg de milers d'anys per diverses utilitats. La seva emissió al medi ambient ja sigui a l'aire, a les aigües superficials o al sòl succeeix mitjançant una gran quantitat de processos industrials (Järup, 2003) i es troben freqüentment com a contaminants en solucions aquoses. Durant els últims anys ha incrementat molt la seva presència al medi natural com a conseqüència del gran creixement industrial. Així doncs, metalls com cadmi, zinc, coure, níquel, plom, mercuri o crom es detecten sovint en aigües naturals on s'han produït abocaments d'aigües d'indústries de recobriments de superfícies, mineria, fabricació de bateries, curtint de pell, refinat de petroli, fabricació de pintures, pesticides, pigments o en indústries d'impressió (Kadirvelu, 2001; Williams, 1998).

A diferència dels contaminants orgànics, que són susceptibles a la degradació biològica, els ions metàl·lics no es degraden en productes finals innocus (Gupta *et al.*, 2001). A més, els metalls pesants tenen tendència a acumular-se als organismes vius (Bailey, 1999). L'acumulació de metalls pesants a la cadena alimentària i la seva persistència a la natura, un cop s'han abocat, és un fenomen ben conegut i, provoquen toxicitat als organismes vius degut a la complexació d'aquests amb proteïnes; complexes que involucren àcids carboxílics (-COOH), amines (-NH₂) i grups tiol (-SH). Aquestes molècules biològiques perden la seva capacitat de funcionar correctament o provoquen la mort de les cèl·lules. A més, quan alguns metalls s'enllacen a aquests grups poden desactivar importants sistemes enzimàtics o poden afectar a la estructura de la proteïna

vinculada a les propietats catalítiques dels enzims. Per altra banda, també poden causar l'oxidació de les molècules biològiques (Momodu i Anyakora, 2010).

Entre les indústries que generen aigües contaminades amb ions metàl·lics del nostre país es troben les indústries de recobriment de superfícies. El procés de recobriment consisteix en la deposició electroquímica de capes fines de metall sobre la superfície d'una peça submergida en una solució aquosa, en presència dels ions metàl·lics del metall a dipositar. Llavors, en aplicar un corrent extern directe, aquest es diposita sobre la superfície. També hi ha mètodes de recobriment sense la necessitat d'aplicació de corrent externa.

El metall dipositat sobre la peça recoberta dona unes propietats que originàriament aquesta no presentava i pot millorar algunes de les seves propietats inicials, com per exemple l'aspecte o bé la resistència a la corrosió o al desgast. Els tractaments més habituals de recobriment de superfícies mitjançant metalls són el recobriment de crom, níquel, coure i zinc. Per aplicar els recobriments s'utilitzen banys que contenen ions metàl·lics i, s'hi submergeixen les peces a recobrir. Com a conseqüència d'aquest procés, les empreses de recobriment de superfícies generen efluents que contenen metalls pesants com Cu, Cr i Ni (Machado *et al.*, 2010).

Un dels metalls més emprats per pel recobriment de peces a causa de les propietats antioxidants embellidores i que dona resistència és el recobriment de crom dur. Aquest proporciona a les peces una gran duresa, un aspecte brillant sense decoloració i resistència als ambients corrosius, a més, es pot aplicar fàcilment (Suárez García, 2006). El cromat convencional es realitza mitjançant banys de crom que contenen crom hexavalent mitjançant la addició de 200-250 g/L de CrO₃ i entre 1-2 g/L d'àcid sulfúric. Les aigües residuals en les indústries de recobriment amb crom es generen principalment durant de l'esbandit de les peces a la sortida del bany i contenen, principalment, crom hexavalent.

El crom és un contaminant ambiental molt persistent que en sistemes aquosos es troba majoritàriament en dos estats d'oxidació: crom hexavalent (Cr(VI)) i crom trivalent (Cr(III)). Depenent de l'estat d'oxidació, el seu efecte fisiològic en organismes vius serà diferent. L'espècie Cr(VI) és molt tòxica: els principals efectes de la ingesta elevada sobre la salut humana són danys als ronyons, ulceració crònica i asma (Memon *et al.* , 2005). A més a més, el Cr(VI) és un agent carcinogen i mutagènic (Carson *et al.* , 1986). Segons Selomulya *et al.* . (1999), l'espècie Cr(III) és molt menys tòxica que l'espècie Cr(VI) i actua com a micronutrient essencial millorant l'efecte de la insulina

Capítol 1: Introducció general

en el metabolisme de la glucosa, tot i que no es coneix exactament el seu paper en el mecanisme molecular (Srekanth *et al.*, 2008). En condicions normals, el Cr(III) té accés restringit a la cèl·lula. Tot i això, s'ha demostrat que el Cr(III) potencialment pot reaccionar amb el DNA i provocar-li danys. Per aquest motiu, actualment no es garanteix científicament que la ingesta d'altres dosis de Cr(III) sigui segura (Eastmond *et al.*, 2008). Aquests fets han provocat que l'abocament de crom als ecosistemes aquàtics s'hagi convertit en una qüestió preocupant durant les últimes dècades (Massara, 2008; Suksabye, 2008). Tenint en compte la seva toxicitat, s'entén que sigui obligatòria la seva eliminació de les aigües residuals abans del seu abocament.

Quan es caracteritzen les aigües residuals que contenen crom, s'ha detectat que aquest metall es troba habitualment en mescla amb altres metalls, principalment amb Cu(II), Fe(III) i Ni(II) (Kumar *et al.*, 2008). Aquest fet fa que s'hagi de tenir en compte la presència d'altres metalls en dissolució quan es vol fer un tractament per a l'eliminació de crom.

El coure és un metall que habitualment es troba en dissolució amb crom en aigües residuals d'empreses de recobriment de superfícies de cromats, provoca una toxicitat sobre els éssers vius que varia segons com es troba l'ió metàl·lic en dissolució en funció del pH, el contingut d'altres ions en la solució o la presència de compostos orgànics que es trobin a les aigües (Viashya i Prasad, 1991; Hodges, 1977). El coure és també un element essencial per als éssers humans, al estar associat a diverses proteïnes i enzims: si no s'ingereix en quantitat suficient pot provocar desmineralització dels ossos, anèmia, fragilitat de les artèries i decoloració de la pell i el cabell. Per contra, la ingesta excessiva de coure en els éssers humans (més de 1.0 mg/L en l'aigua potable) pot conduir a una severa irritació de la mucosa interna, irritació del sistema nerviós central, pot produir canvis necròtics al fetge i els ronyons i malalties gastrointestinals (Acemioglu *et al.*, 2003), mentre que la ingesta d'altres concentracions de coure amb l'aigua (per sobre de 3 mg/L) pot suposar una acumulació de coure al fetge i al nucli lenticular del cervell (Sarkar, 1984).

El níquel, de la mateixa manera que el coure, es troba sovint en barreja amb el crom a les aigües residuals d'empreses de recobriment de superfícies (Machado *et al.*, 2010). L'abocament de níquel al medi ambient també pot resultar perjudicial per la salut humana ja que aquest es considera un dels metalls comuns més tòxics (Reddy *et al.*, 2011). L'efecte més comú que pot provocar la ingesta de níquel és la dermatitis, però en cas d'intoxicació aguda, es poden observar altres efectes com mal de cap, mareig,

Capítol 1: Introducció general

nàusees, vòmits, dolor i opressió al pit, tos seca, dificultat per respirar, respiració ràpida, cianosi i, debilitat extrema (Meena *et al.*, 2008).

Per evitar la presència dels ions metàl·lics en el medi ambient cal eliminar-los dels efluents industrials abans d'abocar les aigües residuals, no només a la llera pública, sinó fins i tot quan les aigües s'aboquen a la xarxa de clavegueram, abans de l'entrada a una estació de tractament d'aigües residuals urbanes (EDAR). A Catalunya, el decret 130/2003 publicat al Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya núm. 3894 amb data de 13 de Maig, que dona compliment a l'article 19.1 de la Llei 6/1999 d'ordenació, gestió i tributació de l'aigua, estableix, a l'annex II, els valors màxims de concentració d'abocament a xarxa de clavegueram connectada a EDAR. Aquest valors de límit d'abocament solen ser molt inferiors dels que es troben habitualment en les aigües residuals de les indústries de recobriment de superfícies. Així doncs, és fa indispensable el tractament de les aigües residuals abans del seu abocament.

Els mètodes habitualment utilitzats per a l'eliminació de metalls divalents com el Cu(II) i el Ni(II) són la precipitació química, el bescanvi iònic, els processos electroquímics, coagulació, evaporació, adsorció, separació per membrana, extracció mitjançant dissolvents, etc (Reddy *et al.*, 2011; Malkoc i Nuhoglu, 2010; Aksu i Isoglu, 2005). En el cas del Cr(VI) tradicionalment s'han utilitzat, en aigües residuals industrials, mètodes d'eliminació com ara: oxidació-reducció o tractament electroquímic seguit de precipitació química i filtració, o bé separació per membrana, adsorció en resines bescanvi iònic o carbó actiu, osmosi inversa, evaporació i extracció mitjançant dissolvents (Matlock, 2002; Alguacil *et al.*, 2008; Ko *et al.*, 2010; Baik *et al.*, 2002), essent el mètode més habitual la reducció del crom hexavalent a crom trivalent i, finalment la neutralització de la solució per fer precipitar el crom trivalent en forma d'hidròxid (NEWMOA, 2003).

Segons Park *et al.*, (2006), els mètodes de tractament de crom tradicionals presenten certs desavantatges. Per exemple, per a eliminar Cr(VI) i el Cr(III) mitjançant resines s'han d'utilitzar tant de tipus aniònic com de tipus catiònic, respectivament, de manera simultània. A més a més, cal tenir en compte els elevats costos que presenten les resines, carbons actius i membranes amb el fet que poden ser inestables i patir oxidacions a causa del Cr(VI) (Park *et al.*, 2006).

L'adsorció és un dels tractaments físico-químics que pot resultar efectiu en l'eliminació de metalls pesants de solucions aquoses (Vieira i Volesky, 2000). Concretament, en la recerca de nous mètodes per eliminar metalls tòxics d'aigües residuals, l'adsorció

mitjançant materials vegetals ha agafat importància en les últimes dècades. Aquesta està basada en la capacitat d'enllaç dels metalls amb diferents materials biològics (Vegliò i Beolchini, 1997). Aquest procés d'adsorció ofereix com a avantatge baixos costos d'operació, possibilitat de recuperació dels metall, en alguns casos la regeneració del biosorbent, la minimització del volum de productes químics i/o fangs biològics que han de ser eliminats i una alta eficiència en la descontaminació de líquids molt diluïts (Volesky, 2001).

Segons Bailey *et al.* (1999), un adsorbent pot ser considerat de baix cost si és abundant a la naturalesa, requereix poc processament i s'obté com a subproducte o com a rebuig industrial. Fins ara, s'han utilitzat amb èxit diferents materials biològics com materials vegetals, bacteris, algues i fongs per a l'eliminació de metalls pesats. La adsorció es pot fer mitjançant materials biològics vius o sense vida, amb la principal diferència que en els organismes vius es produeix el transport de metalls a través de la membrana, de manera que els metalls s'acumulen a l'interior de la cel·lula. Aquesta adsorció depèn del metabolisme de les cel·lules. Segons alguns autors, l'adsorció de metalls en fer servir microorganismes vius està associada a la defensa activa dels organismes que s'utilitzen (Vegliò i Beolchini, 1997). No obstant, aquesta reacció no és immediata i es requereix temps per a que els microorganismes reaccionin. Per contra, l'adsorció utilitzant materials d'origen biològics sense vida, no depèn del metabolisme cel·lular i presenta com avantatges, respecte als organismes vius, que no requereixen nutrients i poden ser exposats a alts nivells de substàncies tòxiques sense perdre eficàcia com adsorbent (Aksu *et al.*, 2002). Els mateixos mecanismes que provoquen la toxicitat en els essers vius són els involucrats en l'adsorció dels metalls, com a conseqüència de la seva interacció amb els diferents grups funcionals que es troben en el biomaterial, com per exemple, els grups carboxílics, grups hidroxil, sulfhydryl, grups amino, fosfolípids, proteïnes i polisacàrids de la paret cel·lular (Volesky, 2004; Vegliò i Beolchini, 1997).

Existeixen nombrosos residus vegetals que s'obtenen en grans quantitat en diferents processos industrials i agrícoles que fa que es puguin obtenir fàcilment com a productes de baix cost. Molts d'ells es podrien utilitzar satisfactòriament com adsorbents, ja que en nombrosos estudis s'ha demostrat que presenten una bona afinitat amb els ions metàl·lics. Els principals avantatges d'utilitzar-los en el tractament d'aigües residuals són que, alguns d'aquests materials vegetals, requereixen poc processament, poden presentar bona capacitat d'adsorció, poden adsorbir selectivament ions de metalls

Capítol 1: Introducció general

pesants, es poden considerar adsorbents de baix cost i alguns d'ells són fàcils de regenerar (Wan Ngah i Hanafiah, 2008).

El procés d'eliminació d'ions metàl·lics per adsorció sobre compostos d'origen biològic és complex i, pot involucrar varis mecanismes i fenòmens físics com la difusió, l'adsorció, la formació de quelats, la complexació, la coordinació, la microprecipitació, etc, depenent del substrat específic o tipus de biomassa emprada (Vegliò i Beolchini, 1997). També el procés d'adsorció es pot veure afectat per la presència d'altres compostos químics en solució i, per tant, són dependents del pH, la força iònica, la concentració de biomassa i la presència d'altres metalls en dissolució. Per comprendre millor el com té lloc l'adsorció i poder optimitzar les condicions d'operació cal investigar quin és l'efecte d'aquests factors (Vegliò i Beolchini, 1997).

S'han realitzat molts esforços per identificar els lligands que potencialment poden estar involucrats en l'acumulació de metalls per part de la biomassa. Segons les característiques dels centres donadors electrons, s'han agrupat els lligands en diferents categories, principalment de tres grups diferents (Cai i Ma, 2003): i) lligands donadors de sulfur: aquests poden formar complexos molt estables amb molts metalls, ii) lligands donadors d'oxigen: els anions d'àcids carboxílics són abundants a les cèl·lules de les plantes terrestres i poden formar complexos amb metalls divalents i trivalents amb una estabilitat raonablement alta, iii) lligands donadors de nitrogen: són lligands que generalment consisteixen en amino-àcids i derivats, que presenten una alta afinitat per alguns metalls. En comparació amb els àcids carboxílics, els amino-àcids tenen constants d'estabilitat més altes per alguns metalls, com per exemple el níquel (Cai i Ma, 2003). L'estabilitat dels complexos que es formen amb ions metàl·lics es pot determinar, en gran part, per la basicitat del grup donador (disponibilitat dels electrons del lligand). Així doncs, com més bàsic és el grup donador del lligand més gran és la estabilitat del complex (Rendleman, 1978).

El grau de fixació del metall sobre la superfície del material adsorbent depèn de l'ió metàl·lic, de les seves propietats químiques i de la afinitat amb el lligand. En el cas del crom, existeixen nombrosos estudis que han atribuït la seva adsorció a la interacció del metall en forma aniònica (Dakiky *et al.*, 2002; Pehlivan i Altun, 2008). Park *et al.*, (2005), va atribuir el mecanisme d'adsorció de Cr(VI) a la interacció entre el cromat i els grups funcionals del biomaterial carregats positivament. En altres estudis, però, han demostrat que, en condicions favorables, es produeix la reducció de Cr(VI) a Cr(III) i,

que el crom trivalent format també pot ser adsorbit per la biomassa (Garg *et al.*, 2007; Dupont i Guillon, 2003; Suksabye *et al.*, 2007; Fiol *et al.*, 2008).

En el cas dels metalls divalents el bescanvi iònic s'ha identificat, en alguns casos, com el mecanisme predominant en l'adsorció de Cu(II) i Ni(II) mitjançant biomassa. En aquest estudis s'ha demostrat que en adsorbir Cu(II) i Ni(II) s'ha alliberat de la biomassa una quantitat equivalent de metalls alcalins i alcalino-terris i protons, fet que indica que té lloc l'intercanvi iònic entre el Cu^{2+} i el Ni^{2+} amb el Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ o H^+ (Gérentea *et al.*, 2000; Krishnani *et al.*, 2008).

A més, el coure forma complexos molt estables fins i tot amb grups funcionals poc bàsics (Rendleman, 1978). Per a aquest motiu, el Cu(II) pot establir interaccions fortes amb els grups hidroxil, essent els materials lignocel·lulòsics molt favorables per la seva adsorció ja que aquests ofereixen almenys dos llocs possibles per interactuar amb el metall: 1) els grups $-\text{OH}$ de la cel·lulosa 2) els grups $-\text{OH}$ de la lignina (Al-Ghouti *et al.*, 2010).

També cal tenir en compte que els materials vegetals lignocel·lulòsics presenten un caràcter higroscòpic (Lee i Rowel, 2004). Així doncs, la seva afinitat per l'aigua provoca que la porció de cel·lulosa no cristal·lina i la totalitat de la hemicel·lulosa i lignina s'impregnin de solució. Per tant, a través de l'absorció i l'adsorció, la solució aquosa passa a estar en contacte amb una gran àrea superficial on es troben els diferents components de la paret cel·lular (Lee i Rowel, 2004). La planificació dels tractaments d'eliminació de metalls utilitzant l'adsorció s'han de basar en la comprensió fonamental del mecanisme de reacció: la difusió intra-partícula, la transferència de massa i l'enllaç químic poden prendre part a les etapes que controlen la velocitat de reacció. Tot i la importància de conèixer els mecanismes que estan involucrats en l'adsorció, en la majoria d'estudis no s'investiga com es produeix la interacció entre el ions metàl·lics i el sorbents, tot i que es defineixen com adequats per ser emprats en els tractaments d'eliminació de metalls (Sag i Aktay, 2002).

El grup de recerca "Metalls i Medi Ambient" de l'Universitat de Girona ha estudiat, durant els últims anys, l'eliminació d'ions metàl·lics de dissolucions aquoses mitjançant la utilització de diferents biomaterials com adsorbents. Entre els estudis realitzats es troba l'adsorció de Cr(VI) utilitzant rapa de raïm, pinyol d'oliva, suro, escorça de yohimbe i marro de cafè (Fiol *et al.*, 2008a; Fiol *et al.*, 2008b). En aquest estudis s'ha determinat quines són les condicions òptimes d'eliminació del metall i, s'han establert els mecanismes involucrats en l'adsorció. D'entrada, els materials que han presentat una

Capítol 1: Introducció general

major eficiència en l'eliminació de crom hexavalent han estat la rapa de raïm i el marro de cafè.

En el cas de la rapa de raïm, l'eliminació de Cr(VI) està afavorida a pH àcids, essent el pH 3 el més favorable per a l'adsorció del metall. S'ha determinat que la rapa de raïm és capaç de reduir Cr(VI) a Cr(III) i s'ha confirmat la presència del metall en ambdós estats d'oxidació adsorbits sobre la superfície de la rapa, demostrant que es produeix l'adsorció en els dos estats d'oxidació (Fiol *et al.*, 2008a). S'ha determinat l'efecte que el pH de la solució té en el procés d'adsorció, essent aquets paràmetre fonamental en el procés de reducció de Cr(VI) a Cr(III) i en la cinètica d'adsorció (Escudero *et al.*, 2009). També s'ha determinat que la temperatura no afecta el percentatge d'eliminació i reducció de Cr(VI) a Cr(III), tot i que sí afecta a la cinètica de reacció.

En el cas del marro de cafè, s'ha demostrat que aquest material té una elevada capacitat de reducció de Cr(VI) a Cr(III) i els resultats mostren que l'eliminació màxima de crom succeeix a pH inicial 3. Els estudis demostren que el procés d'adsorció és lent i no s'assoleix l'equilibri fins després de 5 dies (Fiol *et al.*, 2008).

Comparant els dos materials, la rapa de raïm presenta una major capacitat d'adsorció quan es comparen els valors emprant mides de partícula semblant, entre 0.75-1.5 mm. En el cas del crom la q_{\max} determinada va ser de 59.8 mg/g (Fiol *et al.*, 2003), aquest valor és més gran que el determinat per al marro de cafè de 10.17 mg/g, per (Fiol *et al.*, 2008).

També s'ha estudiat l'adsorció de metalls divalents mitjançant rapa de raïm. En els estudis s'ha determinat que el procés d'adsorció és ràpid i s'assoleix l'equilibri després d'un temps de contacte de 60 minuts. La capacitat màxima d'adsorció en rapa de mida 1.0-1.5 mm és 10.09 mg/g pel coure i 10.66 mg/g pel níquel. S'ha determinat que l'adsorció de Cu(II) i Ni(II) és també depenent del pH de la solució metàl·lica i l'adsorció màxima per als dos metalls s'obté a pH 5.5-6. S'ha confirmat que el bescanvi iònic és un mecanisme involucrat en l'adsorció dels metalls quan es troben a baixes concentracions (Villaescusa *et al.*, 2004; Martínez *et al.*, 2006). També s'ha observat com en addicionar altres ions en solució com sodi (en addicionar clorur sòdic) o lligands complexants de metalls, com l'EDTA, pot disminuir l'eliminació de metalls (Fiol *et al.*, 2003; Escudero *et al.*, 2008). En el cas del metalls divalent, s'ha estudiat també l'adsorció dels metalls en barreges de Cu(II) i Ni(II), tant en sistemes en discontinu (Villaescusa *et al.*, 2004), on s'han representat les isoterms d'adsorció tridimensionals que descriuen la superfície d'adsorció, com en columnes en barreges

bimetàl·liques amb Pb(II) i Cd(II), on s'ha pogut determinar que el níquel és molt sensible a la presència de coure, ja que el coure presenta major afinitat per ser adsorbit i provoca l'alliberament del níquel quan el material es satura (Escudero *et al.*, 2013).

La presència de lligands complexants de metalls com l'EDTA, com era d'esperar, dificulten l'adsorció de Cu(II) i Ni(II) en fer servir marro de cafè i rapa de raïm com adsorbents ja que l'agent complexant EDTA varia la concentració de metall lliure en solució. Tot i això, a pH 3, l'afinitat de la rapa de raïm per adsorbir ions de Cu(II) i Ni(II) és més gran que per al marro de cafè (Escudero *et al.*, 2008).

En els treballs realitzats fins al moment d'iniciar la tesi s'havien determinat algunes de les principals interaccions que es creen entre la rapa de raïm i el marro de cafè amb els metalls estudiats. En el cas del Cr(VI) es va demostrar que, a més de l'adsorció directe de Cr(VI), en la seva eliminació intervien altres processos, especialment la reducció del Cr(VI) a Cr(III) i l'adsorció del Cr(III) format (Fiol *et al.*, 2008; Escudero *et al.*, 2009). També es va determinar que la lignina i la cel·lulosa són components estructurals dels materials que intervien en el procés d'adsorció i reducció de Cr(VI) (Fiol *et al.*, 2008a). En el cas dels metalls divalents, com Cu(II) i Ni(II), es va determinar que un dels mecanismes involucrats en l'adsorció dels metalls, quan es troben a baixes concentracions, és l'intercanvi iònic i, en el cas de la rapa, s'ha determinat la seva relació amb l'alliberament al medi de K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} i protons (Villaescusa *et al.*, 2004; Fiol *et al.*, 2008b). També la lignina es va identificar com un dels components involucrats en l'adsorció de Cu(II) i Ni(II) (Villaescusa *et al.*, 2004).

Així doncs, les interaccions que s'estableixen entre els metalls i els grups funcionals dels residus són úniques, però el nombre d'interaccions que es poden establir són dependents de la quantitat de grups funcionals que es troben a cada material. Aquests grups funcionals es troben en els compostos que componen cada material (lignina, cel·lulosa, minerals, etc...) i la proporció d'aquests compostos és característica i diferent per a cada tipus de material vegetal. Per aquest motiu, la caracterització química dels materials utilitzats com a sorbents pot ser crucial per establir les relacions que tenen lloc entre els compostos dels materials i els metalls, així com entendre les diferències en el comportament dels materials lignocel·lulòsics enfront l'adsorció de metalls

Capítol 2: Objectius Generals

L'objectiu d'aquesta tesi es trobar un tractament efectiu, basat en l'adsorció sobre residus vegetals, per eliminar els ions metàl·lics presents en les aigües residuals d'una indústria de recobriment de superfícies.

Dels estudis realitzats amb anterioritat en el grup s'ha identificat la rapa de raïm i el marro de cafè com a residus efectius per a la eliminació de metalls divalents i Cr(VI). Aquest residus presenten afinitat per a l'adsorció de metalls i tenen la capacitat de reduir el Cr(VI) a Cr(III). La morfologia i composició d'un material és un factor clau per determinar el seu comportament com a sorbent, pel que es fa necessari caracteritzar físico-químicament aquests materials.

Les aigües residuals de les indústries de recobriment de superfícies amb crom contenen altes concentracions de Cr(VI) en solució, pel que són aigües residuals idònies per un tractament basat en l'adsorció. Tot i que el crom és l'element majoritari, aquestes aigües contenen altres metalls i compostos que poden modificar l'afinitat dels materials cap a l'adsorció de crom, així com, que es produeixin interaccions entre els metalls i els materials que fins aquest moment no s'havien identificat. Tal com es conegut, el coure i el níquel són dels metalls que més habitualment es troben en barreja amb el crom a les aigües residuals industrials. Per aquest motiu, abans de la seva aplicació amb aigües reals, pot ser determinant estudiar l'efecte que aquests metalls poden provocar en l'adsorció i reducció de crom hexavalent quan s'utilitza rapa de raïm i marro de cafè com a materials adsorbents, així com determinar les millors condicions d'eliminació conjunta de tots els metalls presents en la solució.

Els tractament d'aigües residuals habitualment es realitzen mitjançant dos tipus de processos: processos en discontinu (batch) o processos en continu i per cada sorbent i tipus d'aigua a tractar cal establir quin és el millor sistema d'operació: en batch o en continu.

Un cop conegut amb profunditat en quin grau i en quines condicions es produeix l'adsorció de Cr(VI) i els metalls divalents sobre el millor d'aquests materials i el millor sistema d'operació (en sistemes discontinus o en sistemes continus), cal fer un pas

Capítol 2: Objectius generals

endavant per tal d'adaptar el procés d'adsorció des del laboratori a la planta pilot, pas indispensable per a l'aplicació d'aquesta tecnologia per al tractament de les aigües residuals fins a nivells de concentració d'abocament inferiors als que estableix la legislació. L'ús d'un bon sorbent de baix cost i un bon disseny del procés de tractament de les aigües residuals pot suposar una alternativa als tractaments tradicionals de descontaminació de les aigües residuals de les indústries de cromats que podria suposar uns avantatges mediambientals i econòmics importants.

Per assolir l'objectiu final de la tesis, s'han planificat diferents objectius que s'ha anat assolint a cadascun dels diversos capítols que formen aquesta tesis. Aquest objectius es poden descriure de forma genèrica com:

- 1) Caracteritzar físico-químicament la rapa de raïm i el marro de cafè per tal de determinar els components majoritaris.
- 2) Establir les condicions òptimes d'eliminació de metalls en mescla binària de Cr(VI)-Cu(II) i Cr(VI)-Ni(II) amb rapa de raïm i marro de cafè i, determinar el sorbent més efectiu per a l'eliminació conjunta dels metalls, mitjançant estudis en batch.
- 3) Avaluar al possibilitat del tractament d'eliminació simultània de crom i metalls divalents mitjançant columnes de rapa de raïm i mescles binàries de Cr(VI)-Cu(II) i determinar l'efecte de diferents paràmetres operacionals en l'adsorció conjunta dels metalls.
- 4) Aplicar un tractament basat en la adsorció amb rapa de raïm per tal d'eliminar els metalls presents en l'aigua residual d'una indústria de cromats fins als límits d'abocament que exigeix la legislació de Catalunya. Per assolir aquest objectiu cal dissenyar diferents etapes de tractament i condicions d'operació per definir les més adequades al tractament.

**Capítol 3: Caracterització físico-
química de la rapa de raïm i el marro
de cafè.**

3.1 Introducció.

Els residus agrícoles, forestals i, els que s'obtenen en indústries de producció d'aliments, constitueixen una valuosa font de materials lignocel·lulòsics. La biomassa vegetal es compon principalment de cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina, que són els principals components de la paret cel·lular de les plantes, juntament amb pectina, proteïnes, extractius i cendres (Kumar *et al.*, 2009), però també s'hi troben extractius i minerals.

La cel·lulosa, el component estructural de la paret cel·lular de les plantes, és un polímer lineal rígid format per successives subunitats de glucosa mentre que les hemicel·luloses són heteropolisacàrids, o sigui polisacàrids compostos per més d'un tipus de monòmer. La lignina, el segon polímer orgànic més abundant de les plantes després de la cel·lulosa, és un polímer tridimensional molt ramificat, amb un alt contingut en components polifenòlics, que es troba a les parets de les cèl·lules de les plantes (Boeriu *et al.*, 2004; Chakar i Ragauskas, 2004). La lignina es troba omplint els espais de la paret cel·lular entre la cel·lulosa, hemicel·lulosa i, en alguns casos, la pectina, de manera que proporciona resistència mecànica a la paret cel·lular. La lignina de les plantes es troba com una resina amorfa que manté unides les fibres de cel·lulosa i proveeix protecció en front de les ràpides destruccions microbianes o fúngiques de les fibres cel·lulòsiques (Miretzky i Cirelli, 2010).

Els extractius són compostos no estructurals que es troben a les parets de les cèl·lules vegetals i que es poden solubilitzar mitjançant dissolvents de diferent polaritat. Els extractius estan compostos per una gran varietat de molècules orgàniques, incloent hidrats de carboni, àcids grassos, compostos polifenòlics o tanins. La seva funció és proporcionar protecció contra la invasió de patògens a la cèl·lula (Rowe i Conner, 1979).

Els tanins, en general, es poden dividir, segons la seva estructura, en dues classes de macromolècules: tanins hidrolitzables i tanins condensats. Els tanins hidrolitzables comprenen poli-galloil esters de glucosa mentre que els tanins condensats són polímers formats per subunitats de flavan-3-ol, com ara catequines, epicatequines i els seus gallats (Sarneckis *et al.*, 2006). Els polifenols i els tanins tenen importants propietats com a antioxidants, tot i que les propietats antioxidants dels tanins són molt majors en comparació amb les dels compostos fenòlics de baix pes molecular (Amarowicz *et al.*,

2005; Hagerman *et al.*, 1998; Yokazawa *et al.*, 1998) i poden ser degudes a la seva capacitat per capturar radicals lliures (Hagerman *et al.*, 1998; De Gaulejac *et al.*, 1999; Karamac, 2009b). La presència dels tanins condensats en els materials lignocel·lulòsics resulta important ja que aquests tenen l'habilitat de formar quelats amb ions metàl·lics (Lopes *et al.*, 1999; Andrade *et al.*, 2005; Mila *et al.*, 1996; South i Miller, 1998; Karamac, 2009a) i, quan s'enllacen a metalls de transició, aquest enllaç pot estabilitzar l'activitat pro-oxidativa d'aquests ions (Lopes *et al.*, 1999; Andrade *et al.*, 2005). A més, els tanins condensats són compostos capaços de reduir el Cr(VI) a Cr(III) i quan es troben presents en els materials adsorbents, poden formar enllaços estables amb nombrosos metalls i ser compostos actius en l'adsorció d'ions metàl·lics.

També s'ha determinat que la lignina, la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa estan involucrades en l'adsorció de compostos orgànics (Hubbe *et al.* 2012, Lee i Rowell, 2004, Olivella *et al.* 2011, 2013, Villaescusa *et al.* 2011) i en l'adsorció d'ions metàl·lics (Miretzky i Cirelli, 2010, Utomo i Hunter, 2010, Hubbe *et al.* 2011, Şen *et al.* 2012, Kyzas, 2012). Cal tenir en compte que aquest components contenen grups funcionals molt diversos, com per exemple grups alcohol, cetona, àcid carboxílics i metalls alcalins i alcalinoterris que poden estar involucrats en reaccions de complexació i en processos d'intercanvi iònic (Nurchi i Villaescusa, 2008).

D'aquest treballs es desprèn que els residus vegetals tenen uns components que els fan aptes per ser utilitzats com a sorbents i, per tant poden ser adequats per a la descontaminació d'aigües contaminades amb metalls.

La rapa de raïm i el marro de cafè es poden considerar materials de baix cost ja que s'obtenen en grans quantitats com a subproductes en diferents processos industrials a un preu molt baix. La rapa de raïm s'obté en gran quantitat en la producció de vi a la zona mediterrània. Concretament, Catalunya produeix una mitjana de 5.000.000 hL de vi a l'any, a partir de 400.000 tones de raïm. En aquest procés s'obtenen més de 10.000 tones de rapa de raïm com a subproducte (Escobar *et al.*, 2012). D'altra banda, la producció de cafè soluble ha experimentat un increment considerable pel que fa al seu consum i a la seva producció durant les últimes dècades. Tenint en compte que el sòlid obtingut en el procés de producció de cafè soluble representa aproximadament el 50% de la massa inicial de cafè (Tsai *et al.*, 2012), la seva producció genera anualment una gran quantitat de residus. Tot i que aquest residus no són residus perillosos, s'han d'eliminar o buscar vies per a la seva valorització. En el cas de la rapa, el residu, habitualment, es diposita en un abocador, s'incinera o bé s'ha de tractar biològicament, fet que suposa un cost de

tractament, tot i que actualment s'està estudiant la valorització dels subproductes generats en la producció de vi (Prozil *et al.*, 2012) i, existeix algun treball fet per altres grups sobre la possibilitat d'utilitzar la rapa com a sorbent de coure en solució (Machado *et al.*, 2003). Pel que fa al marro de cafè, generalment aquest és recollit per agents de residus que el venen per a diferents usos finals, com per exemple per a la producció de compost, la seva valorització energètica o com a substrate per al creixement de bolets, entre altres (Fan *et al.*, 1999; Velázquez-Cedeo *et al.*, 2002; Caetano *et al.*, 2012; Kondamundi *et al.*, 2008; Contreras *et al.*, 2012). També s'ha estudiat la possibilitat d'utilitzar-lo com a sorbent de baix cost, tot i que a la bibliografia només s'ha trobat un estudi d'adsorció de coure mitjançant marro de cafè (Dávila-Guzmán *et al.*, 2012).

Així doncs, la caracterització química de rapa de raïm i el marro de cafè pot ser crucial per establir les interaccions que tenen lloc entre els components dels materials i els metalls, així com entendre les diferències en el comportament dels materials lignocel·lulòsics enfront l'adsorció de metalls.

En general els residus vegetals són materials que precisen d'una etapa de reducció de les seves partícules abans de ser emprats com a sorbents. Segons alguns autors, després del procés de trituració i separació de les fraccions del material en diferent mida de partícula, les fraccions obtingudes contenen diferents proporcions dels components que formen part del material inicial (Bridgeman *et al.*, 2007; Miranda *et al.*, 2013). En el cas de la rapa, la separació de fraccions de diferent mida de partícula genera, ja a simple vista, un material amb morfologia diferent. Així doncs, pot resultar interessant realitzar una caracterització físico-química completa de les diferents fraccions de rapa de raïm que s'utilitzaran com adsorbents de metalls en aquesta tesi. Per contra, el marro de cafè és un material lignocel·lulòsic que un cop obtingut com a residu és molt homogeni, ja que prové d'una mateixa llavor i, per tant, s'ha caracteritzat una única fracció ja que les diferències en la mida de partícula no es deuen a la composició del material sinó en el grau de trituració.

3.2 Objectius.

L'objectiu d'aquest capítol és caracteritzar físico-química i morfològicament la rapa de raïm i el marro de cafè, per tal d'establir els principals components que poden estar involucrats en l'adsorció de Cr(VI) i metalls divalents.

La caracterització inclou la determinació i identificació dels principals components de la rapa de raïm, a diferents mides de partícula, i el marro de cafè, així com l'anàlisi elemental, la determinació dels grups àcids que es troben sobre la superfície, la determinació de cendres i minerals, l'observació de la morfologia de les partícules mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDX) i la identificació dels principals grups funcionals mitjançant anàlisis per espectroscòpia d'infraroig (FTIR).

3.3 Experimental.

3.3.1 Dissolvents i reactius.

Tots els reactius utilitzats per preparar dissolucions s'han preparat utilitzant reactius de qualitat certificada per a ús en laboratori químic.

KNO ₃	Panreac per a anàlisis-ISO.
NaOH	1M Panreac solució volumètrica concentrada
KBr	FTIR grade, Acros Organics.
Diclorometà	Fisher Chemical 99.99 % de puresa.
Etanol	Aga 96% de puresa.
Metilcel·lulosa	BDH.
Folin-Ciocalteu	Panreac Folin Ciocalteu's reagent DC.
Àcid Gàl·lic	Panreac Gallic acid 1-hidrate (PA-ACS).
Sulfat d'amoni	Merk per a anàlisi.
Diclorometà	Fisher Chemical 99.99 % de puresa.
Etanol	Aga 96% de puresa.
Aigua	MQ.
NaBH ₄	Riedel-de Haën 95%.
Ba(OH) ₂ ·H ₂ O	Sigma Aldrich.
Metanol	Sigma Aldrich.
Acètic glacial	Panreac per anàlisi.
Anhídrid acètic	Panreac Síntesis 98% de puresa.
Àcid sulfúric	Riedel-de Haën 37% de puresa.
Àcid sulfúric	Sigma Aldrich 72%.
Piridina	Sigma-Aldrich anhidrous 99.8%.
BSTFA+TMCS	Fluka (N,O-bis-trimetilsilil-trifluoroacetamida (BSTFA)-trimetilclorosilà (TMCS)
Rapa de raïm:	La rapa de raïm s'ha obtingut a través de la cooperativa de producció de vi d'Espolla (Alt Empordà).

Marro de cafè: El marro de cafè que s'ha utilitzat ha estat obtingut com a residu en una empresa de producció de cafè soluble.

3.3.2 Equips.

Caracterització química materials:

Estufa Binder.

Mantes calefactores Horst.

Espectrofotòmetre Shimadzu UV-160A.

Tubs refrigerants Soxtec Afora.

Rotovapor Sotel R110.

Determinació de Metalls: Absorció atòmica Pye Unicam SP-9 equipped with a graphite furnace GF95.

FTIR: Galaxy 5000 FTIR spectrometer (Mattson Instrument Co., Madison, WI).

SEM-EDX: Electron scanning microscope Hitachi S-2400. El detector que s'ha utilitzat per a l'EDX és de sílice amb una finestra de beril·li amb una energia incident de 25 keV.

Cromatògraf de gasos per a la determinació polisacàrids:

Agilent model HP5890A equipat amb un detector FID.

Cromatògraf de gasos identificació extractes diclorometà:

GC-MS: Agilent 5973 MSD equipat amb un espectròmetre de masses com a detector.

Aparell d'absorció atòmica Pye Unicam SP-9.

Preparació rapa de raïm-marro de cafè:

Trituradora: Waring WCG75 Pro Prep Commercial Chopper Grinder.

Trituradora rotativa Retsch ZM 100.

Autoclau Certoclav.

Tamisadora: CISA BA 200N.

Determinació de pH: pHmetre Crison pH-meter basic 20.

3.4 Metodologia.

Les determinacions que es detallen a continuació s'han realitzat per a les fraccions de rapa de raïm amb una mida de partícula mitjana i gran ($1 \leq \emptyset \leq 1.6$ i $1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$ respectivament) utilitzades als experiments d'adsorció, ja que presenten diferències macroscòpiques significatives entre elles. D'altra banda, en el cas del cafè s'ha realitzat directament a la mida de partícula que requereix la metodologia experimental ($0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$). A efectes comparatius, també s'ha caracteritzat rapa de raïm a d'aquesta mida de partícula.

3.4.1 Preparació de la rapa de raïm i el marro de cafè.

Per caracteritzar aquests materials, ha estat necessari pretractar-los. El pretractament que requereixen la rapa de raïm i el marro de cafè són diferents i es detalla a continuació.

3.4.1.1 Preparació rapa de raïm.

En primer lloc s'ha assecat la rapa de raïm en contacte amb l'aire. Llavors s'han eliminat les impureses i s'ha triturat amb un molí de ganivetes, eliminant les parts més llenyoses. Posteriorment al procés de trituració, s'han separat les partícules obtingudes en funció de la seva granulometria utilitzant tamisos de diferents mides.

S'han separat les partícules amb una mida de partícula gran ($1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$ mm) i mitjana ($1 \leq \emptyset \leq 1.6$ mm), perquè aquestes són les mides considerades més adequades per als experiments d'adsorció en columnes i en batch, respectivament. També s'ha separat una altra mida de partícula molt més petita ($0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$ mm) per poder comparar-la amb la mateixa fracció que el marro de cafè. Posteriorment, s'han rentat les partícules dues vegades amb aigua destil·lada a 80°C i dues amb aigua destil·lada i s'han assecat a l'estufa a 60°C durant dos dies. Durant l'assecatge s'ha barrejat varies vegades per a que s'assequin les partícules homogèniament.

3.4.1.2 Preparació marro de cafè.

En el cas del marro de cafè, en rebre la mostra aquesta conté un alt contingut d'humitat, de manera que cal assecar-lo fins a pes constant utilitzant la mateixa metodologia d'assecat de la rapa. Per portar a terme la caracterització s'han separat les partícules amb una mida de partícula entre $0.25 \leq \phi \leq 0.45$ mm. Posteriorment, aquestes s'han rentat dues vegades amb aigua destil·lada a 80°C i dues vegades amb aigua destil·lada i s'han assecat a l'estufa a 60 °C durant dos dies, movent les partícules periòdicament per aconseguir un assecatge homogeni.

3.4.2 Caracterització dels materials adsorbents: rapa de raïm i marro de cafè.

Durant el procés de trituració de la rapa de raïm s'ha pogut observar que les partícules petites de rapa de raïm s'obtenen ràpidament. D'altra banda, les partícules mitjanes necessiten un intensiu tractament mecànic, mentre que les partícules grans s'obtenen amb un lleuger tractament mecànic.

3.4.2.1 Determinació dels grups àcids superficials.

El procediment que s'ha utilitzat per determinar els grups àcids de la superfície és el mètode de Boehm (Psareva *et al.*, 2005). Aquest mètode es basa en que els grups àcids de la superfície dels materials poden ser determinats selectivament mitjançant la neutralització selectiva amb solucions 0.1 M de NaHCO₃, Na₂CO₃ i NaOH. Els grups àcids carboxílics forts són neutralitzats per reacció amb NaHCO₃, mentre que els àcids carboxílics febles (àcid carboxílic, lactònic i enòlic) són neutralitzats per reacció amb Na₂CO₃. D'altra banda, la reacció amb NaOH consumeix la totalitat dels grups àcids. Així doncs, la diferència entre els grups àcids determinats mitjançant reacció amb NaOH i Na₂CO₃ correspon als grups fenòlics febles.

S'ha preparat 1L de cadascuna de les solucions 0.1 M NaHCO₃, 0.1 M NaOH i 0.1 M Na₂CO₃. Per portar a terme aquesta determinació s'ha posat a agitar 1g de rapa de raïm o marro de cafè de la mida de partícula desitjada amb 100 mL de cadascuna de les solucions durant 48 hores, en un agitador orbital a 250 rpm. Una vegada passat el

temps, s'ha filtrat cada solució, s'ha pres una alíquota de 10 mL de mostra i s'ha valorat amb HCl 0.1M fins arribar a un valor de pH de 4.3. Les valoracions de cada mostra s'han realitzat per triplicat.

S'han valorat també les tres solucions inicials 0.1 M de 0.1 M NaHCO₃, 0.1 M NaOH i 0.1 M Na₂CO₃ mitjançant HCl estandarditzat per conèixer exactament les seves concentracions.

3.4.2.2 Morfologia de les partícules de rapa de raïm i marro de cafè.

S'ha utilitzat la microscòpia electrònica de rastreig SEM (Scanning Electrode Microscopy) per estudiar la morfologia de les partícules mitjanes i grans de rapa de raïm i les petites de marro de cafè.

Les partícules mitjanes ($1 \geq \varnothing \geq 1.6$ mm) i grans ($1.6 \geq \varnothing \geq 3.15$ mm) de rapa de raïm i les petites del marro de cafè ($0.25 \geq \varnothing \geq 0.45$ mm) s'han assecat al buit i s'ha aplicat una pel·lícula de recobriment d'or-pal·ladi sobre aquestes d'un gruix aproximat de 450Å. Les superfícies s'han observat mitjançant un microscopi electrònic de rastreig Hitachi S-2400 i les imatges s'han enregistrat en format digital.

3.4.2.3 Determinació de grups funcionals per Espectroscòpia Infraroja amb Transformada de Fourier (FTIR).

S'ha utilitzat la anàlisi de FTIR per identificar els grups funcionals a la superfície de la rapa de raïm i el marro de cafè. Per fer-ho s'han preparat pastilles de KBr barrejant 2 mg de material triturat en pols ($\varnothing \leq 0.25$ mm) amb 200 mg de KBr. Els espectres de FTIR s'han mesurat en rang de longitud d'ona entre 3500 i 400 cm⁻¹ realitzant 32 mesures per mostra amb una resolució de 2 cm⁻¹.

3.4.3 Composició química de la rapa de raïm i el marro de cafè.

S'ha determinat la composició química de les fraccions de la rapa de raïm i marro de cafè. Els procediments utilitzats estan posats a punt per determinar la composició química dels materials amb una granulometria més petita de 0.45 mm. Així doncs, les

partícules de rapa de raïm mitjanes i grans s'han triturat fins a obtenir dues fraccions amb mides de partícula inferiors a 0.25 mm ($\emptyset \leq 0.25$ mm) i entre 0.25 i 0.45 mm ($0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$ mm). Cadascuna de les mostres s'ha mesurat per duplicat i es mostren els resultats corresponents a les mitjanes, tenint en compte les proporcions de cadascuna de les fraccions.

3.4.3.1 Determinació de la quantitat de cendres i composició en minerals.

El procediment que s'ha seguit es basa en la norma TAPPI Standard T 150s-58 i ha consistit en pesar i assecar 2.2 g de material en un pesafiltres, que juntament amb les càpsules de porcellana, s'ha posat en una l'estufa a 60°C durant una nit i a 100°C durant dues hores. S'han deixat refredar els pesafiltres amb el material i les càpsules de porcellana al dessecador i s'ha determinat la massa del conjunt: pesafiltres amb el material i les càpsules de porcellana. Llavors s'ha col·locat el material a les càpsules de porcellana, s'han tornat a assecar els pesafiltres buits a 100°C i s'ha determinat la seva massa, de manera que s'ha obtingut la massa de material per diferència. S'han posat les càpsules de porcellana amb els materials a la mufla a 500°C durant tota la nit. Un cop apagada la mufla, s'ha esperat 3 hores per a que es refredin les càpsules i s'ha tornat a posar a dins del dessecador. S'han deixat refredar i s'ha determinat la massa de cendres obtinguda.

Per determinar els minerals de les cendres s'han realitzat tres extraccions successives amb HCl 3M (10 mL). El contingut de minerals s'ha determinat per absorció atòmica.

3.4.3.2 Determinació d'extractius.

Mitjançant aquest anàlisi s'ha determinat el percentatge d'extractius de les partícules de rapa de raïm i marro de cafè. Per fer-ho s'han realitzat extraccions seqüencials seguint un ordre creixent de polaritat mitjançant els següents dissolvents i, en següent ordre: diclorometà (CH_2Cl_2), etanol (EtOH), aigua i una solució bàsica amb 1 % NaOH. Per realitzar les extraccions, en primer lloc, ha estat necessari preparar els cartutxos d'extracció. Per fer-ho s'ha seguit el següent procediment:

S'han pesat 2.2 grams de cadascuna de les fraccions dels materials als que es vol determinar el contingut en extractius, en un pesafiltres. Aquestes mostres s'han deixat

assecar a l'estufa durant tota la nit a una temperatura de 60 °C. Al dia següent s'han posat a assecar a 100°C durant dues hores, s'han deixat refredar al dessecador i s'ha pesat el conjunt mostra-pesafiltres. Un cop s'ha anotat la massa del conjunt, s'ha posat el material en diferents cartutxos d'extracció cobrint la part superior del cartutx amb un disc de paper de filtre. Per conèixer exactament la massa sòlida que s'ha introduït dins el cartutx, s'ha assecat altre cop el pesafiltre a 100°C i s'ha tornat a pesar després de refredar-se en el dessecador.

Un cop s'han preparat els cartutxos d'extracció, s'han realitzat les extraccions que es mostren a l'esquema de l'experimental, a la Figura 1.

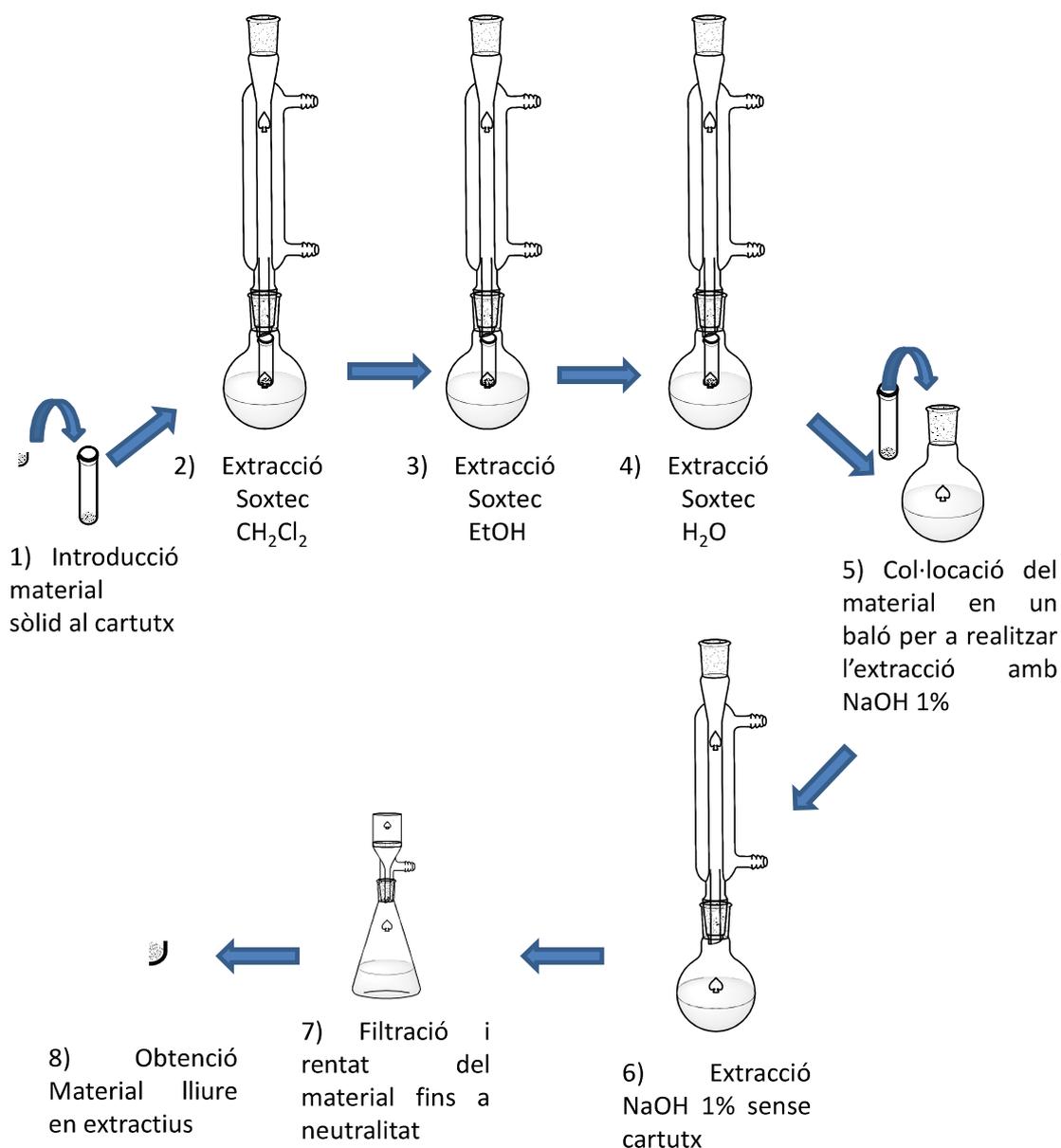


Figura 1. Esquema del procediment experimental seguit per realitzar l'extracció seqüencial i obtenir el material lliure en extractius.

Com es pot veure a la Figura 1, després de cadascuna de les etapes d'extracció s'obté per una banda, el material lliure en extractius solubles en el dissolvent utilitzat en l'extracció i, per l'altra, els extractius solubilitzats en el dissolvent utilitzat.

El procediment utilitzat per realitzar les extraccions mitjançant CH_2Cl_2 , etanol i aigua es basen en el sistema Soxtec. Consisteix en calentar el dissolvent i submergir el cartutx en aquest un cop comença a refluir durant els primers 30 minuts, llavors, s'eleva el cartutx de manera que aquest quedi suspès però de manera que aquest caigui a dins del cartutx en condensar, durant 1 hora. A la Figura 2 es mostra un esquema del muntatge utilitzat.

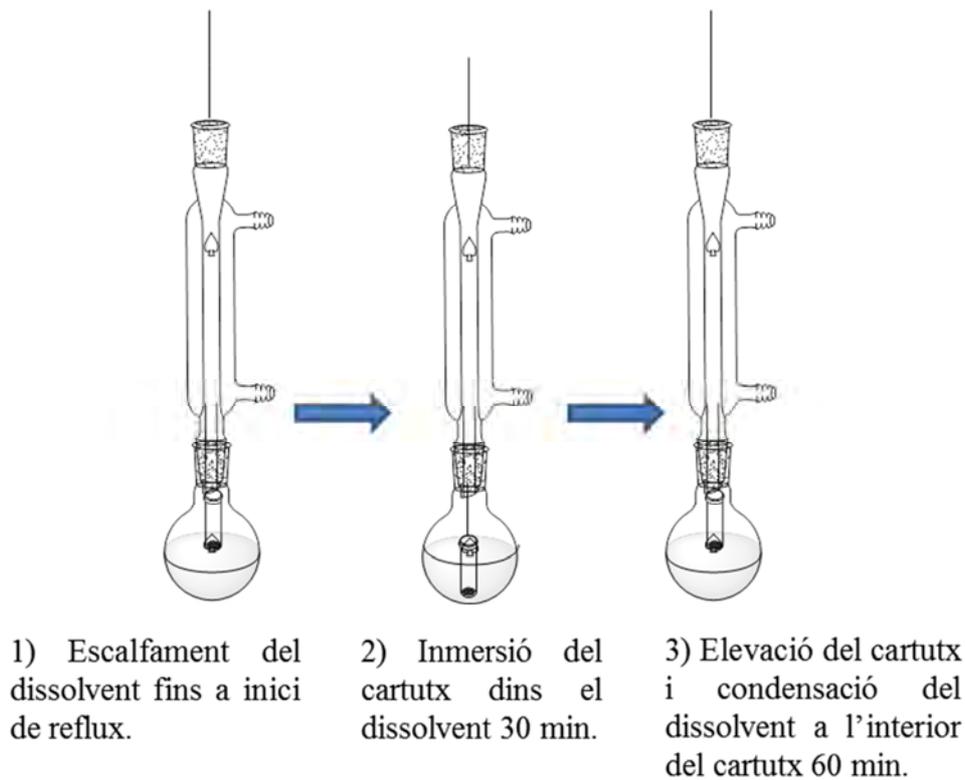


Figura 2. Esquema procés extracció Soxtec utilitzat en l'extracció mitjançant CH_2Cl_2 , EtOH i aigua.

Finalitzada l'extracció Soxtec, s'ha deixat refredar el dissolvent, s'ha retirat el cartutx i s'ha mesurat el volum d'extracte obtingut.

1) Determinació de la quantitat d'extractius solubles en CH₂Cl₂.

S'ha introduït 110 mL de CH₂Cl₂ en un baló i, s'ha procedit a l'extracció del cartutx en un sistema Soxtec durant 1.5 hores.

El volum d'extracció obtingut s'ha dividit en dues parts iguals i cadascuna d'elles s'ha posat en diferents balons, prèviament tarats. Llavors s'ha evaporat el dissolvent mitjançant un rotovapor i s'ha recuperat el CH₂Cl₂. S'ha determinat la massa d'extracte per pesada. El sòlid obtingut d'un dels balons s'ha dissolt amb 5 mL de diclorometà i s'ha posat dins d'un vial de cromatografia de gasos de 5 mL per determinar els compostos presents en aquesta fracció mitjançant GC-MS.

1.1) Determinació dels compostos majoritaris solubles en diclorometà per GC-MS.

S'ha evaporat el CH₂Cl₂ afegit amb nitrogen gas, s'ha procedit a assecar a l'estufa a 60°C durant una nit i posteriorment, durant dues hores a 100°C. S'ha deixat refredar i s'ha pesat el vial amb l'extracte sec, determinant la massa d'extracte per diferència de pes.

Determinada la massa exacta d'extracte soluble en CH₂Cl₂ del vial, s'ha dissolt altre cop el contingut d'aquest amb 2 mL de CH₂Cl₂ i, llavors s'ha calculat el volum que cal agafar d'aquests 2 mL per injectar 5 mg d'aquest extracte a l'aparell de GC-MS. Aquest càlcul s'ha realitzat mitjançant l'equació Eq(1).

$$\text{Volum extracte CH}_2\text{Cl}_2 = 5 \text{ mg extracte} \times \frac{2000 \mu\text{L}}{\text{mg extracte vial}} \quad \text{Eq(1)}$$

Per fer l'anàlisi cromatogràfic s'han introduït els 5 mg d'extracte continguts en el volum calculat en un altre vial i s'ha evaporat el CH₂Cl₂ fins a sequedat mitjançant N₂ gas. Llavors, els compostos que contenen grups hidroxil i carbonil s'han derivatitzat en trimetilsilil èters i esters respectivament addicionant 250 μL de piridina i 250 μL de reactiu BSTFA+TMS. Per fer-ho, es tapa el vial i s'escalfa a 60°C durant 30 minuts per activar la reacció de derivatització. L'injector s'ha configurat a una temperatura de 320°C. La rampa de temperatura que s'ha fet servir ha estat 100°C Durant 5 minuts,

llavors s'ha incrementat la temperatura a una velocitat de de 8°C/min fins a 250°C. A partir de 250°C l'increment de temperatura ha estat de 2.5°C/min fins a arribar a 320°C temperatura que s'ha mantingut durant 20 minuts.

Els extractes s'han analitzat per GC-MS i els compostos s'han analitzat com a derivats de trimetilsilil TMS, identificant-los per comparació dels seus espectres de massa amb les dades de la llibreria d'espectres de massa GC-MS (Wiley, NIST) i els seus perfils de fragmentació amb les dades bibliogràfiques (Eglinton i Hunneman, 1968; Kolattukudy i Agrawal, 1974). Per la fer l'anàlisi semi-quantitatiu, s'ha calculat el contingut dels diferents components a partir de les àrees de cada pic respecte a l'àrea total detectada i s'han expressat com a percentatge. Tots els experiments i les anàlisis GC-MS s'han realitzat per duplicat, de manera que els resultats que s'han presentat corresponen a la mitjana.

2) Determinació de la quantitat d'extractius solubles en EtOH.

Mitjançant el material vegetal obtingut després de l'extracció amb CH₂Cl₂ i el mateix muntatge (Figura 2) s'ha portat a terme la extracció amb EtOH (110 mL). El procediment que s'ha seguit ha estat el mateix que però utilitzant EtOH en lloc de CH₂Cl₂ per portar a terme l'extracció. S'han reservat 5 mL d'extracte per determinar el contingut total de polifenols i tanins condensats. S'ha recuperat el dissolvent i s'ha concentrat els extractes fent servir un soxlhet. Quan ha quedat poc volum de dissolvent, s'ha acabat d'evaporar en una placa de petri prèviament tarada, a la campana. Llavors s'han assecat les plaques de petri a l'estufa a 60 °C durant una nit i, posteriorment s'han assecat durant dues hores més a 100°C. S'han deixat refredar al dessecador i s'han pesat.

3) Determinació de la quantitat d'extractius solubles en aigua.

El material vegetal sense extractius solubles en diclorometà i etanol s'ha posat en contacte amb 110 mL d'aigua en el muntatge Soxtec. S'han agafat 5 mL d'extracte per determinar el contingut total de polifenols i tanins condensats. Es concentren els extractes fent servir un soxlhet. En quedar poc volum de dissolvent, s'ha acabat d'eliminar l'aigua escalfant els extractes en plaques de petri col·locades en un bany

termostàtic a 60 °C. Eliminada l'aigua, s'han assecat a l'estufa a 60°C durant una nit i posteriorment a 100 °C durant dues hores. S'han deixat refredar les plaques al dessecador i s'han pesat per determinar la massa d'extractius.

4) Determinació de la quantitat d'extractius hidrolitzables en hidròxid sòdic 1%.

Aquesta extracció s'ha realitzat utilitzant el material lliure en extractius solubles en diclorometà, etanol i aigua. S'ha buidat el material del cartutx d'extracció i s'ha posat a assecar en un pesafiltre durant una nit a 60°C. L'endemà s'ha assecat durant dues hores més a 100°C, s'ha refredat al dessecador i s'ha pesat el conjunt pesafiltre i material.

S'ha introduït el material vegetal dins un baló de 250 mL i s'ha pesat el pesafiltres buit. S'ha calculat la massa exacta que s'ha posat dins del baló per diferència. Tenint en compte aquesta massa, s'ha afegit una solució de NaOH 1% en una relació 1:50 (g/mL). S'ha connectat el baló a un tub refrigerant i s'ha escalfat el baló a reflux, mantenint el reflux durant 1 hora. Transcorregut aquest temps s'ha refredat el baló en contacte amb gel.

Un cop s'han refredat les solucions s'han filtrat utilitzant unes plaques filtrants prèviament tarades i s'ha rentat el sòlid obtingut fins que el pH de les aigües de rentat ha estat neutre. S'ha mesurat el volum total de l'extracte obtingut en fer servir la solució 1% en NaOH i s'ha reservat 5 mL de solució per determinar el contingut de polifenols totals i tanins condensats.

S'ha dividit el volum d'extracte en dues parts iguals, s'ha assecat una de les parts fins a sequedat rotoevaporant l'aigua i, quan s'ha reduït el volum, s'ha acabat d'eliminar l'aigua al bany termostàtic a 60°C. Eliminada l'aigua s'ha acabat d'assecar els extractes a la estufa a 60°C durant una nit i posteriorment, durant dues hores a 100°C. Llavors s'ha deixat refredar al dessecador i s'ha determinat la massa d'extracte.

3.4.3.3 Determinació dels fenols totals i tanins condensats presents als extractius d'etanol, aigua i NaOH 1% de la rapa de raïm i el marro de cafè.

Els mètodes utilitzats en la determinació de polifenols totals i tanins condensats s'han adaptat de Pereira (1981).

1) *Determinació dels polifenols totals.*

S'han preparat les solucions necessàries per portar a terme la determinació. Aquestes són: una solució patró d'àcid gàl·lic 0.6 mg/mL, una solució Na_2CO_3 7.5% i una solució 1/10 en reactiu Folin-Ciocalteu.

S'ha preparat la recta de calibrat mitjançant el patró d'àcid gàl·lic, en un rang de concentració entre 0 i 0.6 mg/mL. Per fer-ho, s'han barrejat en un tub d'assaig diferents volums de patró d'àcid gàl·lic compresos entre 0 i 100 μl amb diferents volums d'aigua MQ de manera que en tots els casos el volum final (patró + aigua) sigui de 100 μl . Després s'han addicionat 4 mL de la solució de Folin ciocalteu diluïda 1/10, s'ha agitat i s'ha deixat reaccionar durant 5 minuts. Llavors s'han addicionat 4 mL de solució 7.5% en Na_2CO_3 , s'ha agitat i s'ha introduït en un bany termostàtic a 45°C durant 15 minuts. Transcorregut aquest temps s'ha llegit l'absorbància a 765 nm en un espectrofotòmetre. Cadascuna de les mostres s'ha mesurat per triplicat.

Per a determinar el contingut de polifenols totals de les mostres (com a equivalents d'àcid gàl·lic), s'ha utilitzat el mateix procediment que s'ha utilitzat pels patrons d'àcid gàl·lic.

2) *Determinació de tanins condensats.*

S'han preparat les solucions necessàries per realitzar aquesta determinació. Aquestes són: una solució de metilcel·lulosa 0.04%, una solució saturada sulfat d'amoni, a més de les solucions utilitzades en la determinació de polifenols totals.

El contingut de tanins condensats s'ha determinat per diferència entre la concentració de polifenols totals i la concentració de polifenols un cop extrets els tanins, que s'han adsorbit mitjançant metilcel·lulosa addicionada a la solució.

S'ha posat en contacte 1 mL d'extractes amb 1 mL de solució 0.04% en metilcel·lulosa, 0.8 mL de solució saturada de sulfat d'amoni i 2.5 mL d'aigua MQ. Després de 20 minuts de contacte s'ha filtrat la solució. En la solució resultant s'ha determinat el contingut en polifenols totals emprant el mateix procediment de l'apartat anterior. Al calcular el contingut de polifenols presents cal tenir en compte la dilució que s'ha fet en afegir els reactius.

3.4.3.4 Determinació de la lignina Klason i lignina soluble.

1) Determinació de la lignina Klason:

El procediment que s'ha seguit per realitzar la determinació de lignina Klason correspon a la norma TAPPI 13 m – 54. Els materials vegetals lliures d'extractius s'han assecat a l'estufa durant una nit a 60°C i, després a 100°C durant dues hores. S'han deixat refredar al dessecador i s'han pesat 350 mg de material en un vas de precipitats de 100 mL. Aquest procediment s'ha fet per duplicat. S'han afegit 3 mL d'H₂SO₄ del 72% i s'han introduït les mostres en un bany termostàtic a 30°C durant 1 hora, agitant la barreja amb una vareta de vidre cada 15 minuts. Transcorregut aquest temps s'ha traspasat el contingut dels vasos de precipitats a ampolles de Pyrex, rentant i arrossegant la totalitat del sòlid mitjançant 84 mL d'aigua Milli-Q. S'han tapat les ampolles i s'han introduït a l'autoclau a una temperatura de 120°C durant 1 hora. Transcorregut aquest temps s'han refredat les ampolles en un bany de gel i s'ha filtrat el líquid mitjançant plaques filtrants prèviament tarades. S'ha rentat el sòlid obtingut amb aigua Milli-Q fins obtenir un volum total de filtrat de 200 mL. Aquest filtrat s'ha guardat per utilitzar-lo en la determinació de lignines solubles i polisacàrids.

S'ha assecat el sòlid en les plaques filtrants a 60 °C durant una nit i a 100°C durant dues hores més. S'ha deixat refredar al dessecador i s'ha pesat. El pes del residu obtingut correspon a la lignina Klason.

2) Determinació de la lignina soluble.

El procediment que s'ha seguit per determinar la lignina soluble correspon a la norma TAPPI UM 250. Per portar a terme aquesta determinació s'ha utilitzat el filtrat que s'ha

obtingut en la determinació de la Lignina Klason. Aquest s'ha transferit a un matràs aforat de 250 mL i s'ha enrasat amb aigua Milli-Q. Llavors s'ha homogeneïtzat la solució i s'ha agafat una alíquota de 2 mL, que s'ha introduït en un tub d'assaig aforat de 20 mL. S'han enrasat els tubs i s'ha mesurat l'absorbància a 205 nm mitjançant un espectrofotòmetre.

Sumant els valors de lignina Klason i lignina soluble s'ha calculat el contingut total de lignina.

3.4.3.5 Determinació del contingut en polisacàrids i monòmers que els formen.

El mètode que s'ha utilitzat per determinar els polisacàrids s'ha adaptat de la norma TAPPI 249 cm-00. S'ha utilitzat heli com a gas portador a un cabal de 1 mL/min amb una columna capil·lar de sílica model S2330 (30 m x 0.32 mm ID; 0.20 µm film thickness). El programa de temperatura de la columna utilitzat ha estat de 225-250°C amb un gradient de temperatura de 5°C/min. La temperatura de l'injector ha estat de 250°C. Per realitzar un anàlisi quantitatiu el cromatògraf de gasos ha estat calibrat amb compostos de referència purs i s'ha utilitzat inositol com a patró intern a cada mostra.

La quantitat de polisacàrids s'ha calculat tenint en compte la quantitat de monòmers alliberats després de portar a terme la seva hidròlisi total. Els carbohidrats hidrolitzats s'han derivatitzat en alditol acetats i s'han separat per cromatografia de gasos. El procediment que s'ha utilitzat per portar a terme aquesta determinació consta dels següents passos:

1) Neutralització i concentració.

S'han transferit 100 mL del filtrat obtingut en l'anàlisi de lignina Klason a un erlenmeyer de 250 mL, s'han afegit 2 mL d'una solució de patró intern 1% d'inositol, s'ha agitat la barreja i s'ha transferit 10 mL d'aquesta solució a un altre erlenmeyer de 250 mL. S'han addicionat 4 gotes d'indicador de blau de bromofenol i s'ha afegit gota a gota una solució saturada d'hidròxid de bari fins a viratge de l'indicador a color blau-violeta.

S'ha transferit la solució a un tub de centrifuga i s'han centrifugat les mostres a 3000 rpm durant 15 minuts. Llavors s'ha decantat el contingut dels tubs a un erlenmeyer esmerilat.

2) Reducció.

Als diferents erlenmeyers esmerilats obtinguts s'ha addicionat 80 mg de NaBH_4 i s'ha deixat reaccionar durant una nit. Llavors s'ha addicionat àcid acètic glacial, gota a gota, a cadascun dels erlenmeyers esmerilats fins que ha deixat de sortir gas.

S'ha concentrat la solució rotoevaporant els erlenmeyers esmerilats fins a obtenir una solució molt densa. Llavors, s'ha addicionat 10 mL de metanol i s'ha evaporat. S'ha repetit un segon cop aquest rentat amb metanol. S'han assecat els erlenmeyers esmerilats a la estufa a 100-105°C durant 15 minuts per assegurar la completa eliminació de l'aigua.

3) Acetilació.

Als erlenmeyers esmerilats obtinguts després de portar a terme la reducció, s'ha addicionat 7.5 mL d'anhídrid acètic i 0.5 mL d'àcid sulfúric 72%. Llavors s'han posat al bany maria a una temperatura de 55°C durant 1 hora, s'han retirat del bany i s'han deixat refredar durant 5 minuts.

S'ha mesurat 70 mL d'aigua a 0°C i s'han abocat uns 15 mL d'aquesta dins d'un erlenmeyer net. La resta d'aigua s'ha utilitzat per rentar, arrossegar i abocar el contingut de l'erlenmeyer esmerilat on s'ha fet l'acetilació. S'ha agitat per a que el contingut sigui homogeni. S'ha transferit la solució obtinguda a un embut de decantació i s'han realitzat tres extraccions successives amb volums decreixents de diclorometà (25, 15 i 10 mL). Totes les fraccions de diclorometà s'han ajuntat en un baló de 100 mL i s'ha evaporat tot el diclorometà al rotoevapor. Llavors s'ha addicionat 1 mL d'aigua destil·lada i s'ha rotoevaporat fins a sequedat. El residu obtingut s'ha dissolt amb 2 mL de diclorometà i s'ha guardat en un vial per realitzar l'anàlisi per cromatografia de gasos.

3.4.3.6 Anàlisi elemental.

Per realitzar l'anàlisi elemental s'ha utilitzat només la mida de partícula pols($\varnothing < 0.25$ mm) tant per a la rapa de raïm com per al marro de cafè.

L'anàlisi elemental (C, H, N i S) de les mostres de rapa de raïm s'ha determinat mitjançant un analitzador elemental PerkinElmer EA2400 series II, amb detector termoconductimètric i amb heli com a gas portador. Els límits de detecció d'aquesta determinació són de 0.72% per al carboni, un 0.2% pel hidrogen i un 1.2% pel nitrogen. La temperatura de forn utilitzada ha estat de 925°C. El patró utilitzat és l'acetanilida. La proporció d'oxigen s'ha calculat per diferència.

3.4.3.7 Determinació de la densitat aparent, densitat de partícula i porositat.

Aquestes determinacions només s'han realitzat per a mides de partícula de rapa de raïm mitjanes i grans.

1) *Determinació de la densitat aparent de rapa de raïm:*

S'han afegit diferents volums de partícules de rapa de raïm a una proveta prèviament tarada. S'ha realitzat aquesta mesura per a diferents volums i s'ha anotat la massa per a cadascun d'ells. Per a cadascuna de les mesures s'ha utilitzat la Eq(2) per a calcular la densitat de les partícules.

$$\text{densitat aparent} = \frac{\text{Massa de rapa}}{\text{Volum ocupat rapa}} \quad \text{Eq(2)}$$

On la massa s'expressa en grams i el volum en mL.

2) *Determinació de la densitat de les partícules de rapa de raïm:*

El procediment seguit ha consistit en pesar 10 g de partícules de rapa de raïm amb diferent mida de partícula en un erlenmeyer de 100 mL. Llavors s'ha afegit 50 mL d'aigua destil·lada i s'ha escalfat la mostra a ebullició en una placa calefactora durant

10 minuts, de manera que s'ha agitat lleugerament cada minut. S'ha deixat refredar la mostra i s'ha transvasat tot el contingut en un matràs aforat de 100 mL prèviament tarat. S'ha deixat reposar durant 24 hores. S'ha enrasat el matràs aforat i s'ha determinat la massa del conjunt aigua + partícules. Per determinar la porositat de les partícules s'ha utilitzat la Eq(3).

$$Densitat partícula = \frac{Massa rapa}{Volum rapa} = \frac{Massa rapa}{Volum Matràs - (Massa Aigua \cdot \rho_{H_2O})} \quad Eq(3)$$

Els valors de densitat final que es mostren corresponen a la mitjana de mesures realitzades.

3) Determinació de la porositat de rapa de raïm:

La porositat s'ha calculat a partir dels resultats obtinguts de densitat aparent i densitat de les partícules, per fer-ho s'utilitza la fórmula de la Eq(4).

$$Porositat = \left(1 - \frac{Densitat aparent}{Densitat partícula sòlida}\right) \cdot 100 \quad Eq(4)$$

3.4.3.8 Determinació del pH de punt de càrrega zero.

Aquesta determinació s'ha realitzat per a les fraccions mitjanes i grans de rapa de raïm. S'han preparat una solució de 2 L de KNO_3 0.03 M a la que s'ha bombollejat N_2 gas durant 1h. Transcorregut aquest temps s'han posat en contacte 50 mL de solució de KNO_3 amb diferents quantitats de rapa de raïm, de manera que les proporcions utilitzades es troben compreses entre 0-40 g/L. S'han agitat les mostres a l'agitador orbital durant 24 hores a 250 revolucions per minut i s'ha determinat el pH d'equilibri. El pH_{pzc} és el valor de pH al que tendeix a estabilitzar-se la solució en incrementar la massa d'adsorbent.

3.5 Resultats i Discussió.

3.5.1 Caracterització materials adsorbents: rapa de raïm i marro de cafè.

3.5.1.1 Grups àcid sobre la superfície.

Un millor coneixement dels grups funcionals que es troben sobre la superfície de la rapa de raïm i el marro de cafè és important per comprendre les interaccions que poden tenir lloc entre el material i els ions metàl·lics durant el procés d'adsorció (Moreno-Castilla, 2004; Nurchi *et al.*, 2010). Un dels grups que poden estar involucrats en l'adsorció són els grups àcids. Per aquest motiu s'ha determinat el contingut en diferents tipus de grups àcids que es troben sobre la superfície de la rapa de raïm i el marro de cafè mitjançant el mètode Boehm. Els resultats obtinguts per a les diferents fraccions de rapa de raïm així com pel marro de cafè mostren a la Taula 1.

Taula 1. Grups àcids sobre la superfície de diferents fraccions de rapa de raïm i pel marro de cafè.

	Rapa de raïm			Marro de cafè
	(mm)			(mm)
	$0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$	$1 \leq \emptyset \leq 1.6$	$1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$	$0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$
Tots els grups (mmol/g)	1.20	1.37	1.73	1.69
Carboxílics forts (mmol/g)	0.20	0.45	0.42	0.56
Carboxílics febles (mmol/g)	0.35	0.14	0.26	0.00
Grups fenòlics (mmol/g)	0.65	0.77	1.05	1.13

En observar els resultats del contingut en grups àcids de les diferents fraccions de rapa de raïm a la Taula 1, s'observen diferències entre elles. D'entrada, el nombre total de grups àcid és més gran quan més gran és la mida de la partícula. D'aquests, els grups àcid predominants corresponen als grups fenòlics, seguint dels grups carboxílics forts en

el cas de les dues fraccions més grans, a diferència de la fracció petita, on el segon grup més abundant correspon al dels àcids carboxílics.

En el cas del marro de cafè es pot observar com els principals grups àcids que hi ha sobre la superfície es corresponen a grups àcids fenòlics i no es detecten grups àcids febles. La comparació entre el contingut de grups àcids de la rapa i el marro de cafè, per a la mateixa mida de partícula, indica un major nombre de grups àcids en el marro de cafè, especialment en el nombre de grups àcids fenòlics. Aquest grups es poden trobar principalment a la lignina i als extractius, el que podria indicar una major proporció d'alguns d'aquests components en el marro de cafè respecte a la rapa de raïm.

Aquests continguts totals de grups àcids de la rapa de raïm i el marro de cafè són similars als valors determinats en altres materials d'origen vegetal, com per exemple pell de mango (1.38 mmol/g) (Elizalde-González i Hernández-Montoya, 2007), o lleugerament més baix que l'escorça de suro (*Quercus súber*) (1.1–1.80 mmol g⁻¹) (Olivella *et al.*, 2013), però són inferiors al valor determinats en llavors de mango (3.15 mmol g⁻¹) (Elizalde-González i Hernández-Montoya, 2007).

3.5.1.2 Morfologia de les partícules de rapa de raïm i marro de cafè.

Durant el procés de trituració de la rapa de raïm s'ha pogut observar que les partícules de fracció més gran ($1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$) i més petites ($0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$) s'obtenen ràpidament al iniciar el tractament de trituració, mentre que per obtenir les partícules mitjanes ($1 \leq \emptyset \leq 1.6$) es necessita un intensiu tractament de trituració.

La diferència més gran que s'observa, a nivell macroscòpic, és que les partícules de rapa de raïm mitjanes i grans estan formades pel peduncle del raïm, mentre que les partícules de la fracció $0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$ corresponen a diferents fragments que són arrancats aleatòriament pel tractament mecànic. A les partícules més grosses morfològicament es poden observar dues parts ben diferenciades: la part que correspon al cap i la part que correspon al tronc.

Les principals diferències morfològiques entre les partícules de rapa de raïm amb granulometria mitjana ($1 \leq \emptyset \leq 1.6$) i gran ($1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$) es poden observar a les imatges obtingudes mitjançant microscopi electrònic de rastreig (SEM), que es presenten a la Figura 3.

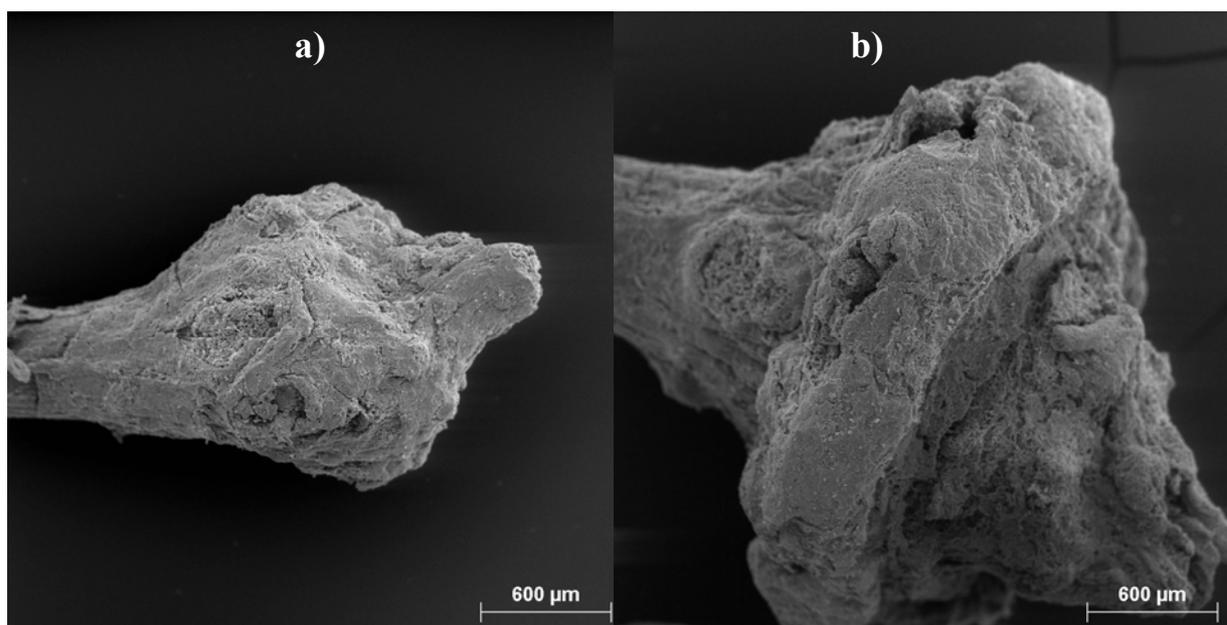


Figura 3. Imatges de microscòpia electrònica de rastreig obtingudes per a la rapa de raïm amb mida de partícula. a) $1 \leq \varnothing \leq 1.6$; b) $1.6 \leq \varnothing \leq 3.15$.

Com pot es veure a la Figura 3, les diferències morfològiques entre les partícules de rapa de raïm mitjanes i grans són significatives. Es pot apreciar com l'erosió del cap del peduncle en el cas de les partícules mitjanes és elevada, obtenint una partícula més prima. Aquest fet pot ser causat per l'erosió superficial provocada pel major temps de trituració utilitzat per les partícules mitjanes en comparació amb les partícules grans. Així doncs, aquestes imatges confirmen que la trituració és un paràmetre que modifica la morfologia de la rapa de raïm.

D'altra banda, es pot observar com dintre d'una mateixa partícula s'observen zones amb diferent morfologia, però aquestes alhora presenten també diferent composició. A tall d'exemple, a la Figura 4 es mostra l'ampliació de la zona del cap i del tronc del peduncle de la fracció $1.6 \leq \varnothing \leq 3.15$, on s'ha determinat la composició en minerals de la superfície mitjançant espectres EDX.

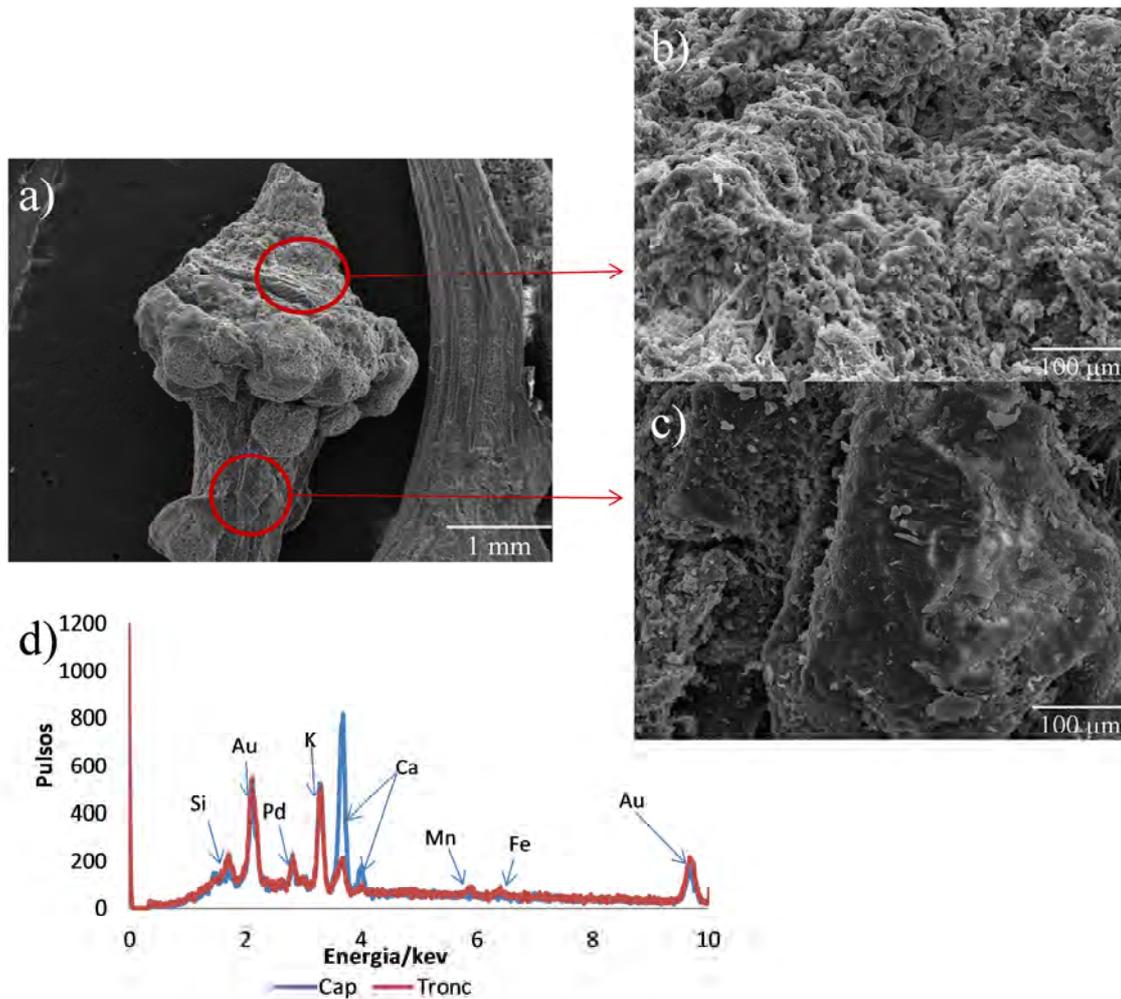


Figura 4. Imatges SEM i espectres EDX corresponents al cap i al tronc de la rapa de raïm a) partícula completa (20 augments), b) cap (200 augments) c) tronc (200 augments), d) espectres EDX corresponents a les ampliacions del peduncle i del tronc. Temps acumulació espectres EDX 65 segons.

Com es pot apreciar a les fotografies de la Figura 4 b) i c) s'observen diferències en la porositat entre el cap i el tronc, essent aquesta més gran a la zona del cap que a la del tronc.

Els espectres EDX obtinguts a les dues zones mostren la presència de calci, potassi, silici, magnesi o ferro. Comparant els pics dels minerals que es detecten sobre la superfície del cap i del tronc, s'observa que el contingut de calci en la zona del cap és més elevat que a la zona del tronc. No s'observen però, diferències importants en els pics dels altres minerals detectats.

Per conèixer quina és la morfologia de les partícules de marro de cafè amb mida de partícula petita ($0.25 \leq \varnothing \leq 0.45$), s'han obtingut imatges mitjançant microscòpia electrònica de rastreig, tal com es mostra a la Figura 5.

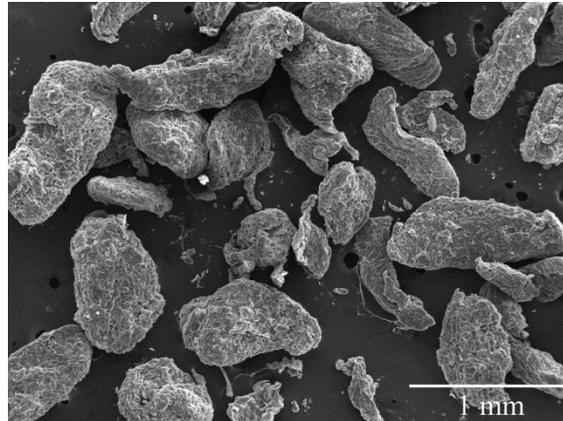


Figura 5. Imatge de SEM del marro de cafè amb mida de partícula petita (30 augments).

Com es pot veure a la Figura 5, les partícules de marro de cafè presenten formes irregulars, el que indica que el procés de trituració provoca un trencament irregular de les partícules. Per veure més detalladament com és la porositat d'aquestes partícules, a la Figura 6, es mostra una major ampliació de la superfície de marro de cafè.

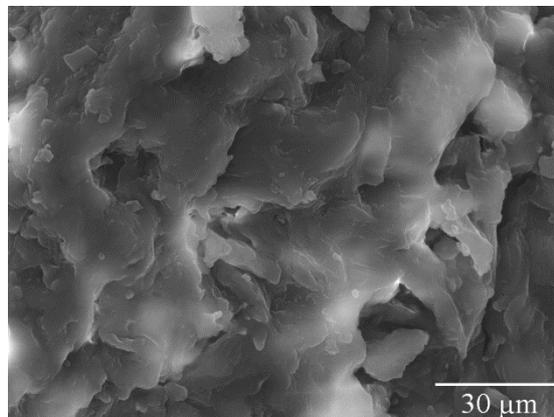


Figura 6. Imatge de SEM del marro de cafè amb mida de partícula petita (800 augments).

Com es pot veure a la Figura 6, la superfície del marro de cafè és irregular, però no s'observen ni canals ni un gran nombre de porus, pel que sembla que la porositat es baixa.

3.5.1.3 Determinació de grups funcionals per Espectroscòpia Infraroja amb Transformada de Fourier (FTIR).

La caracterització dels grups funcionals presents a la superfície del material adsorbent és un paràmetre important per establir possibles interaccions dels metalls i explicar el mecanisme que té lloc en l'adsorció de metalls. Per caracteritzar els principals grups funcionals presents en el dos materials, s'han obtingut els seus corresponents espectres IR. Els espectres FTIR de les diferents fraccions de rapa es mostren a la Figura 7.

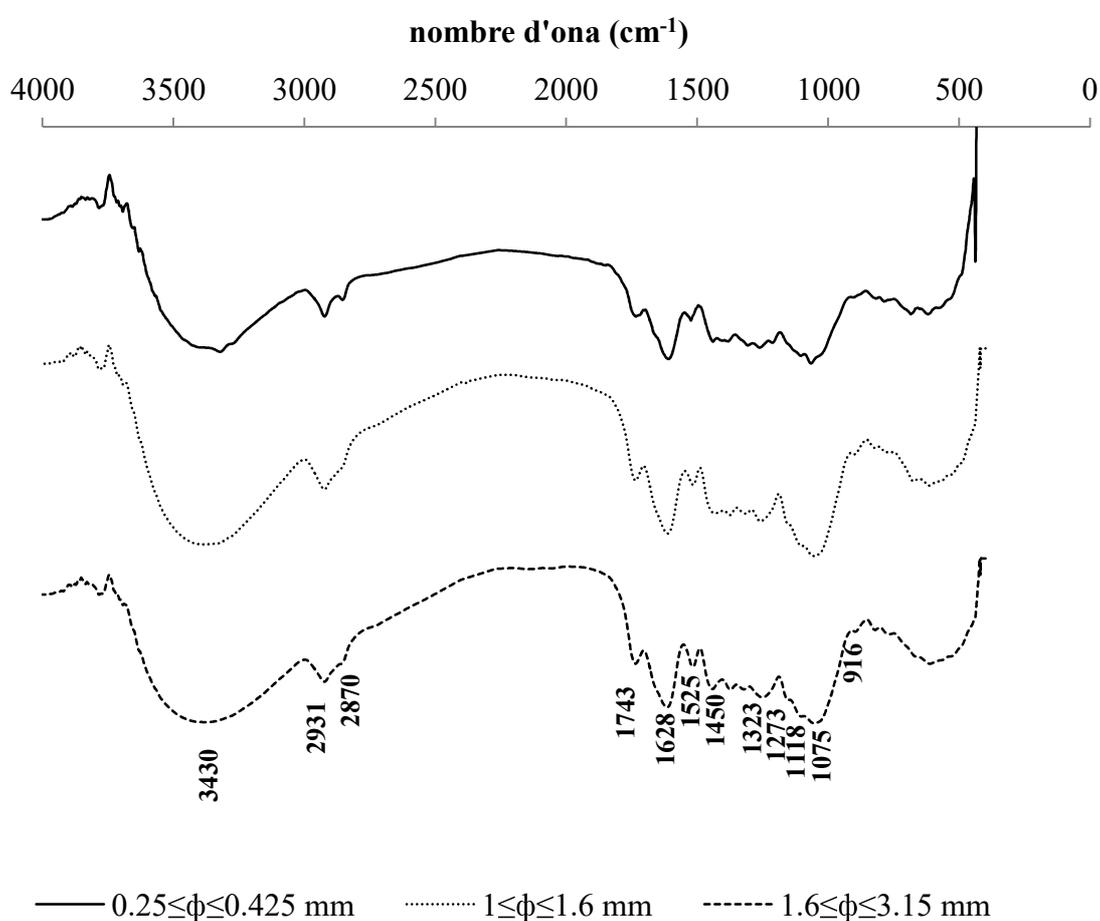


Figura 7. Espectre FTIR de diferents fraccions de rapa de raïm.

Com es pot veure a la Figura 7, el gran nombre de pics obtinguts per en totes les fraccions indica la complexitat de la naturalesa de la rapa de raïm. El pic que apareix a aproximadament 3430 cm⁻¹ es pot atribuir a les vibracions d'extensió de l'enllaç O-H.

Els dos pics que apareixen a 2931 cm^{-1} i a 2870 cm^{-1} corresponen a les vibracions asimètriques i simètriques, respectivament, de l'enllaç C-H de les cadenes olefíniques, mentre que el pic a 1743 cm^{-1} correspon a la elongació del doble enllaç C=O del grup carbonil de grups èster. La presència de lignina es confirma per la presència de les seves bandes típiques a 1323 cm^{-1} , 1273 cm^{-1} i 1525 cm^{-1} , on les dues primeres corresponen a les vibracions de l'esquelet dels anells aromàtics amb elongació de CO, mentre que la última correspon a vibracions de l'esquelet aromàtic (Hergert, 1971). La banda a 1450 cm^{-1} correspon a la deformació de l'enllaç C-H en anells aromàtics de fragments de lignina.

La banda a 2931 cm^{-1} és una banda també característica dels polifenols, fet que podria indicar la presència d'aquests compostos a la rapa de raïm, mentre que els pics que apareixen a 1075 , 1118 i 996 cm^{-1} indicarien la presència de polisacàrids (Kacuráková *et al.*, 2000). Com es pot veure a la Figura 7, tots els pics mencionats estan presents als espectres FTIR en totes les fraccions de rapa i, només es poden observar petites diferències d'intensitat en alguns pics de la rapa amb mida de partícula petita. Per exemple la banda corresponent a 2870 cm^{-1} presenta una intensitat de pic lleugerament diferent, però les principals diferències s'observen per als pics que corresponen als polisacàrids amb longituds d'ona (1075 , 1118 i 996 cm^{-1}) i a la lignina (1525 i 1450 cm^{-1}), que presenten una intensitat de pic més baixa en comparació amb les bandes de les altres dues fraccions. Aquesta disminució en les intensitats de pic podrien indicar un menor contingut d'aquest components a la fracció més petita de rapa.

En el cas del marro de cafè, el seu espectre FTIR es mostra a la Figura 8.

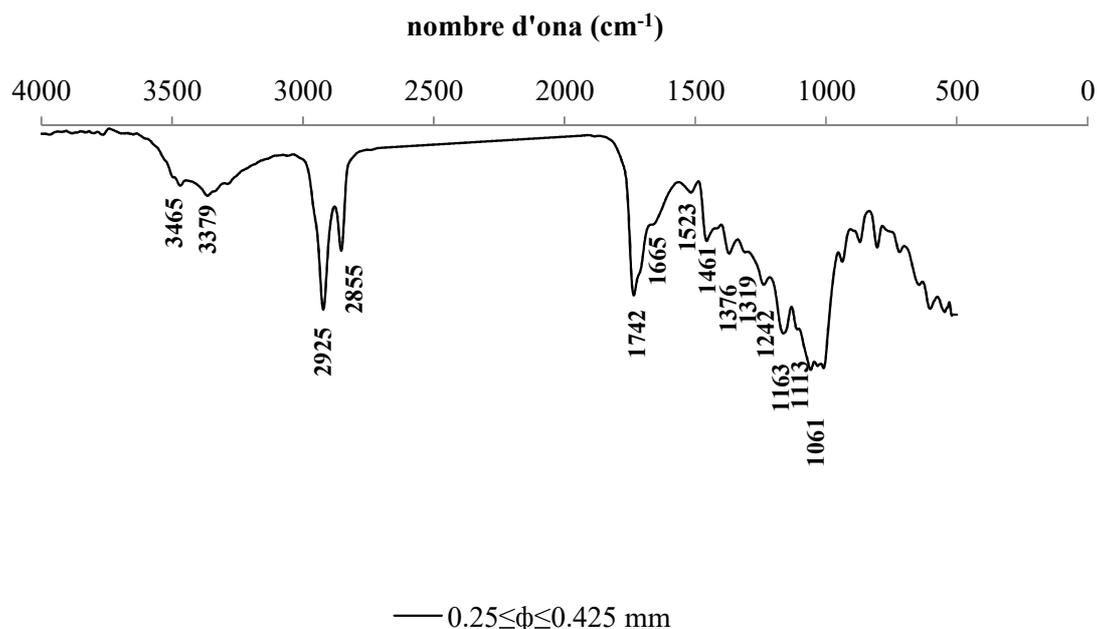


Figura 8. Espectre FTIR del marro de cafè.

Les bandes que s'observen al voltant de 3400 cm^{-1} inclouen varis modes de vibració majoritàriament atribuïts als grups -OH amb una contribució menor dels grups -NH (Kante *et al.*, 2012). Els pics a 2925 cm^{-1} i 2855 cm^{-1} corresponen respectivament a les vibracions asimètriques i simètriques de l'enllaç C-H i, indiquen la presència de cadenes olefiniques. La banda que s'observa a 1742 cm^{-1} és deguda a la vibració de l'enllaç C=O dels èsters alifàtics (Lyman *et al.*, 2003), o dels triglicèrids (Kemsley *et al.*, 1995). Així doncs, sembla ser que aquesta banda està també atribuïda als lípids. Les bandes de baixa intensitat observades a 1665 cm^{-1} i a 1523 cm^{-1} són degudes a les vibracions C=C dels lípids i dels àcids grassos i a les vibracions C=C dels anells aromàtics dels fragments de lignina (Wang i Lim, 2012). La banda observada a 1665 cm^{-1} també es pot atribuir a l'elongació del grup carbonil dels fragments de lignina (Herbert, 1971). La banda a 1461 cm^{-1} correspon a la deformació de l'enllaç C-H dels grups metil.

En el cas del marro de cafè apareixen unes bandes a $1061, 1113, 1163, 1242, 1376\text{ cm}^{-1}$ que poden atribuir-se als àcids clorogènics, un grup important de compostos fenòlics formats per àcid quínic i diferents àcids trans-cinnàmics (Clifford *et al.*, 2008). La deformació axial de l'enllaç C-O de l'àcid quínic té lloc al rang entre $1085\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. D'altra banda la deformació angular de l'enllaç O-H té lloc entre $1420\text{ i }1330\text{ cm}^{-1}$ i l'enllaç ester C-O-C absorbeix en el rang $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (Silverstein *et al.*, 2005). La regió $900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ també presenta diferents tipus de vibració incloent C-H, C-O-C, C-N i P-O característiques dels polisacàrids (Haussard *et al.*, 2003).

3.5.2 Composició química de la rapa de raïm i el marro de cafè.

3.5.2.1 Determinació de la quantitat de cendres i composició en minerals.

Per tal de conèixer el contingut en minerals dels materials, així com la seva composició, s'ha determinat el seu contingut en cendres i s'han analitzat els elements alcalins i alcalinoterris presents. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 2.

Taula 2. Percentatge en pes en cendres i percentatge relatiu de cadascun dels minerals per a les diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.

	Rapa de raïm			Cafè
	(mm)			(mm)
	0.25≤Ø≤0.425	1≤Ø≤1.6	1.6≤Ø≤3.15	0.25≤Ø≤0.425
Cendres (% w/w)	8.64	5.27	4.45	0.52
Ca (g/kg)	5.81	5.04	5.97	0.77
Mg (g/kg)	2.57	2.63	2.33	0.18
K (g/kg)	28.20	28.73	14.16	0.25
Na (g/kg)	0.32	0.32	0.27	0.33
Fe (g/kg)	0.25	0.08	0.07	0.33
Cu (g/kg)	0.05	0.04	0.04	0.05
Zn (g/kg)	0.02	0.01	0.01	0.01
Mn (g/kg)	0.17	0.13	0.09	0.03

Com es pot veure a la Taula 2, en el cas de la rapa de raïm, el contingut de cendres és més gran com més petita és la mida de partícula. A destacar la fracció de mida més petita, on el contingut en cendres és el doble que en el cas de la fracció més grossa. Això indica que el procés de trituració genera unes fraccions amb diferent composició. Segons alguns autors (Bridgeman *et al.*, 2007; Miranda *et al.*, 2012) els compostos inorgànics tenen tendència a concentrar-se a les partícules més petites, mentre que les molècules orgàniques estructurals (lignina, cel·lulosa i la hemicel·lulosa) són

acumulades a les partícules més grans, aquest fet explicaria les diferències observades en el contingut total de cendres. El contingut en cendres de la rapa de raïm de la fracció de mida més petita és similar al determinat per altres autors que també han caracteritzat rapa de raïm: 7.66% per a partícules <0.5 mm (Spigno *et al.*, 2008) o 7.0% per a partícules <1mm (Prozil *et al.*, 2012). D'altra banda Ping *et al.*, 2011 han determinat també un contingut més baix de cendres en rapa de raïm amb mida 1-3 mm, corresponent a un 3.9%.

D'altra banda, a la Taula 2 es pot veure com el contingut de cadascun dels minerals de les diferents fraccions de rapa de raïm no presenta diferències importants amb l'excepció del potassi que, en el cas de les partícules de rapa grosses, és aproximadament la meitat que per a les altres dues fraccions. Una possible explicació podria ser que la fracció més grossa conté més material procedent de les capes externes de la rapa. A les capes més externes dels materials vegetals, el contingut en potassi i magnesi pot ser més baix com a conseqüència de la neteja de la pluja a la que són sotmeses aquestes capes (Liu i Bi, 2011).

Els resultats mostren que l'element més abundant és el potassi seguit per el calci i el magnesi, mentre que els metalls minoritaris són el zinc, coure, manganès i sodi. Prozil *et al.*, 2012, van determinar també una composició similar de metalls a la rapa de raïm, essent els elements majoritaris el potassi i el calci.

Els resultats obtinguts mostren que, pel seu l'alt contingut en minerals, les partícules petites serien les més adequades per ser utilitzades com a sorbent en processos en que l'intercanvi iònic fos el mecanisme predominant.

Per contra, el contingut en cendres que s'ha trobat per al marro de cafè és molt baix comparat amb el de la rapa. El valor obtingut també és considerablement inferior al 1.43% determinat per Caetano *et al.*,(2012), o al 1.6% determinat per Mussatto *et al.*, (2011), però alhora, lleugerament superior al 0.4% determinat per Lago *et al.*, (2001). Els elements més abundants a les cendres del marro de cafè són el calci, sodi, potassi i ferro.

A la Taula 2 es pot observar com la rapa de raïm conté una quantitat molt més gran de minerals que el marro de cafè. Aquests resultats indiquen que la quantitat de minerals que poden participar en l'intercanvi iònic en el cas de la rapa és molt superior al del marro i, per tant, podria ser més adequat utilitzar la rapa com adsorbent en processos on intervingui el bescanvi iònic.

3.5.2.2 Determinació d' extractius.

Les quatre extraccions seqüencials realitzades mitjançant dissolvents, en ordre creixent de polaritat (diclorometà, etanol, aigua i 1% NaOH), permeten l'extracció de diferents famílies de compostos i, en el cas de l'extracció alcalina, alguns components de la paret cel·lular (Pereira, 2007). Els tipus de compostos extrets en cadascuna d'aquestes etapes es mostra a la Figura 9.

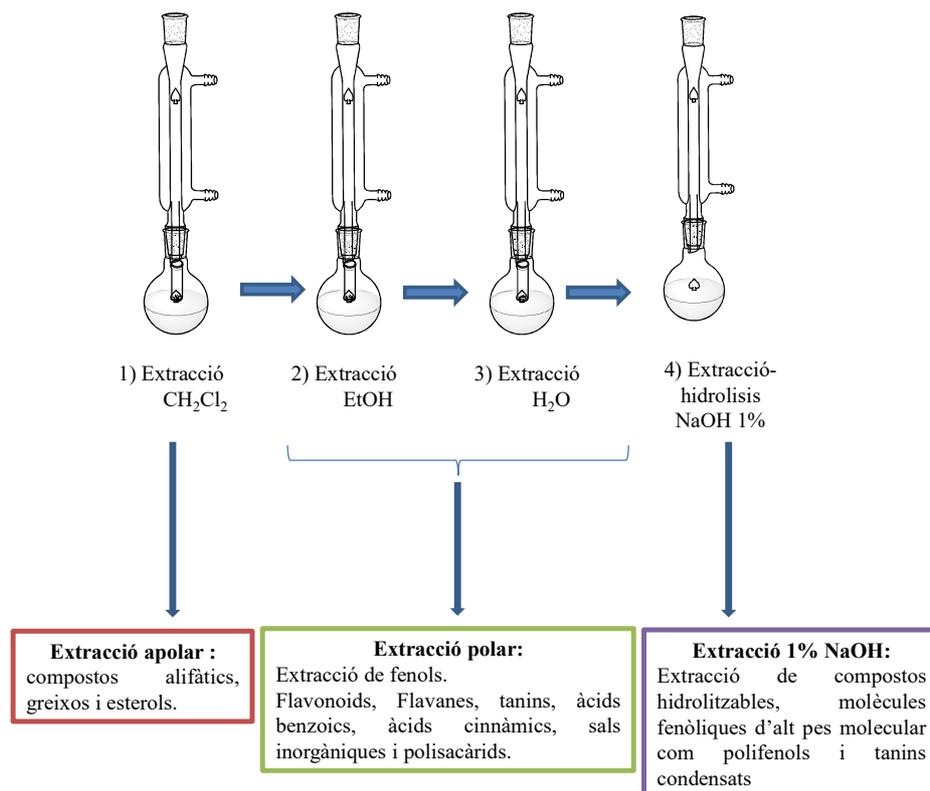


Figura 9. Extraccions portades a terme i compostos extrets per a cadascuna de les etapes.

Com es pot veure a la Figura 9, l'extracció mitjançant CH_2Cl_2 extreu els compostos alifàtics. Aquests compostos es poden trobar enllaçats a altres elements com nitrogen, oxigen, sofre i clor. Les cadenes alifàtiques poden ser saturades o insaturades i, per exemple, s'hi poden trobar alcans, alquens, alquins, anells no aromàtics i àcids grassos (IUPAC, 1997).

D'altra banda, els extractius extrets amb etanol i aigua estan formats, principalment, per polifenols, àcids benzoics, àcids cinnàmics i fenols polimèrics, però també poden incloure sals inorgàniques i polisacàrids (Prozil *et al.*, 2012). El compostos extrets amb etanol són menys polars que els extrets amb aigua.

Finalitzades les extraccions amb els dissolvents, es sotmeten les mostres lliures en extractius a l'extracció alcalina mitjançant NaOH 1%. Sota aquestes condicions s'extreuen molècules fenòliques d'alt pes molecular com tanins i polifenols insolubles en etanol i aigua (Prozil *et al.*, 2012; Fradinho *et al.*, 2002). La majoria d'aquests polifenols extrets mitjançant la hidròlisis amb NaOH 1% estan formats per tanins condensats, tot i que també s'extreuen tanins hidrolitzables i polisacàrids làbils (Prozil *et al.*, 2012; Miranda *et al.*, 2012). El sòlid que s'obté després de l'extracció amb NaOH 1% està format per lignina i polisacàrids (Pereira, 2007).

A la Taula 3, es mostra el contingut total d'extractius que s'ha obtingut per a les diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.

Taula 3. Percentatge d'extractius obtinguts per extracció amb diferents dissolvents, per diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.

	Rapa			Cafè
	0.25<Ø<0.425	1<Ø<1.6	1.6<Ø<3.15	0.25<Ø<0.425
Contingut total extractius (%)	79.46	61.37	58.78	51.43

A la Taula 3, es pot veure com el contingut total d'extractius de la rapa de raïm, en percentatge en pes és mot elevat, superior al 50% de la rapa i, aquest contingut és més alt quan més petita és la mida de partícula de rapa de raïm. Aquest resultats confirmen, altra vegada, les diferències entre les fraccions obtingudes en el procés de trituració i separació de partícules. En el cas del marro de cafè, el percentatge d'extractius és significativament inferior a qualsevol fracció de rapa de raïm.

Els diferents tipus d'extractius de cadascuna de les fraccions de rapa de raïm es presenten a la Figura 10, on es mostra el percentatge d'extractius respecte a la massa de mostra inicial.

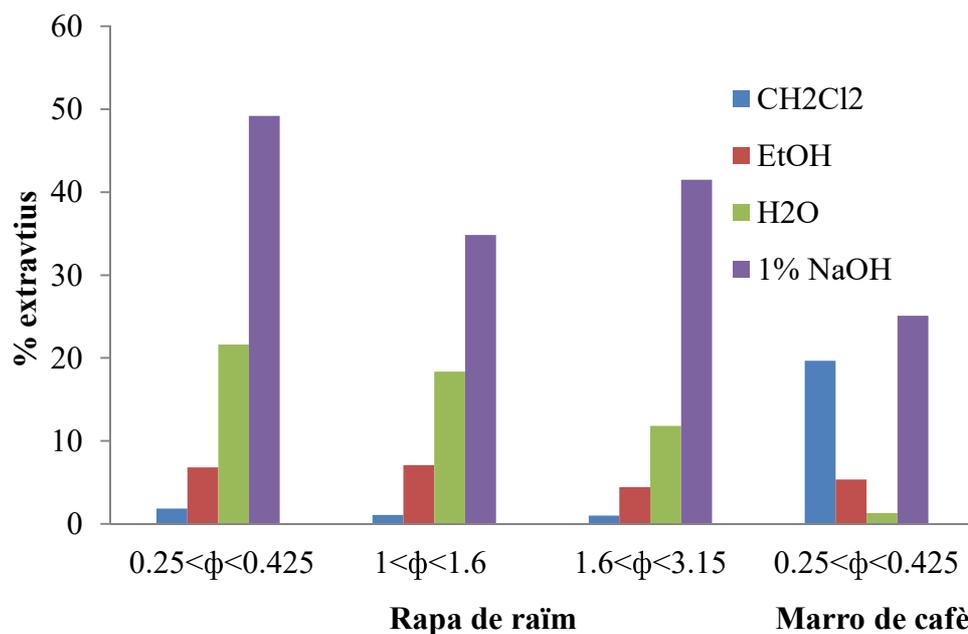


Figura 10. Contingut en extractius en la rapa de raïm de diferents fraccions i marro de cafè (w/w)

Com es pot veure a la Figura 10, en la rapa de raïm, un augment de la polaritat del dissolvent porta a una major extracció de components, essent l'extracció alcalina la responsable de la màxima extracció de components de la rapa. A destacar la gran quantitat de compostos que poden ser extrets amb aigua i, el baix contingut en compostos apolars. En el cas del marro de cafè, els compostos que poden ser extrets per extracció alcalina són també els més abundants. D'altra banda, pel marro de cafè, l'extracció de compostos apolars és considerablement alta, amb un valor superior al 20%. Aquests resultats es poden explicar per l'alt contingut d'àcids grassos que es troben a les llavors de cafè (Mussatto *et al.* 2011). L'alt contingut de lípids del marro de cafè podria suposar una desavantatge en la utilització d'aquest material com a sorbent en solucions aquoses ja podria dificultar el contacte entre la solució aquosa i el material, així doncs, aquest fet podria ser perjudicial per a l'adsorció.

D'altra banda, en utilitzar aigua com a dissolvent d'extracció s'observa una diferència molt gran de compostos extrets entre la rapa de raïm i el marro de cafè. Amb tota seguretat aquesta diferència és deguda a que el marro de cafè ha estat sotmès a un procés d'extracció durant el procés industrial per a l'elaboració de cafè soluble.

Comparant les diferents fraccions de rapa, el contingut en tots tipus d'extractius de la fracció petita de rapa de raïm és més elevada que el de les dues altres fraccions. Cal comentar que aquest enriquiment en compostos polars i apolars de la fracció petita no es

pot atribuir a una major àrea superficial ja que, el procediment experimental per fer les extraccions requereix que totes les partícules hagin estat triturades fins a mida inferior a 0.45 mm. Aquestes proporcions obtingudes s'han utilitzat per determinar el contingut de la mida de partícula inicial. El contingut d'extractius apolars determinat en aquest estudi és similar al de rapes de raïm de diferents orígens com Alsàcia (1.75%) (Ping *et al.*, 2011) i la de Portugal (3.3%) (Prozil *et al.*, 2012).

Cal destacar l'alt percentatge de compostos extrets en aigua per a la rapa de raïm (21.6%), valor similar al determinat per Prozil *et al.*, (2012), que han determinat una proporció d'extractius en fase aquosa 23.7% per a rapa de raïm de Portugal amb una mida de partícula d'1 mm. Aquests valors són molt superior als determinats en altres materials lignocel·lulòsics, com per exemple escorça d'eucaliptus (11.2%), pi (9.2 %) (Miranda *et al.*, 2013), o suro *Quercus Cerris* (2.4%) (Sen *et al.*, 2010).

D'altra banda, la fracció de components extreta després del tractament amb NaOH 1% és la més abundant tant per a la rapa de raïm com per al marro de cafè i representen entre el 34.82% i el 49.19% per a les diferents fraccions de rapa de raïm i el 25.10% per al marro de cafè. Aquest és el tractament més agressiu que consisteix en hidrolitzar el material provoca que desprenduin gran quantitat de compostos.

1) Determinació dels compostos majoritaris solubles en diclorometà per GC-MS.

La determinació dels compostos individuals presents en els extractes solubles en diclorometà s'ha realitzat mitjançant cromatografia de gasos acoblada a un detector de masses (GC-MS). Cal destacar que, tant en els extractius apolars de la rapa de raïm com del marro de cafè, es van detectar al voltant de 600 compostos. La dificultat en la caracterització i la quantificació d'aquest compostos ha comportat que només s'analitzessin els senyals corresponents als compostos considerats majoritaris, amb una abundància superior a l'1%.

1.1) Rapa de raïm.

A la Taula 4 es presenten els percentatges obtinguts per a cadascun dels compostos com a àrea de pic relativa, que correspon a l'àrea de pic d'un determinat compost respecte a l'àrea de tots els pics detectats.

Taula 4. Composició dels extracte de diclorometà de les diferents fraccions de rapa de raïm, presentats com a percentatge d'àrea de pic sobre àrea total de pics detectats per GC-MS.

Compost	Rapa de raïm (%)		
	0.25≤Ø≤0.425 mm	1≤Ø≤1.6 mm	1.6≤Ø≤3.15mm
Total àcids grassos saturats	42.7	37.96	48.17
Àcid octanoic	0.68	0.44	0.6
Àcid decanoic	0.35	0.66	0.37
Àcid hexadecanoic	24.05	23.12	30.12
Àcid heptadecanoic	0.52	0.72	0.73
Àcid octadecanoic	6.85	5.56	7.46
Àcid eicosanoic	3.39	2	2.56
Àcid docosanoic	2.82	2.19	3.16
Àcid tricosanoic	0.51	0.69	0.71
Àcid tetracosanoic	1.2	0.91	1.04
Àcid hexacosanoic	2.33	1.67	1.42
Total àcids grassos insaturats	2.08	2.33	2.42
Àcid 9-Octadecenoic	2.08	2.33	2.42
Total diàcids carboxílics	2.09	2.54	2.3
Àcid nonedecanedioic	1.39	1.02	1.12
Àcid 9,12-Octadecadienoic	0.7	1.52	1.18
Total alcohols	17.07	28.67	10.57
Glicerol	1.64	14.07	1.14
1-Tetracosanol	0.61	0.48	0.44
1-Hexacosanol	4.49	3.56	2.74
1-Octacosanol	4.56	4.75	2.79
1-Nonacosanol	2.39	2.19	1.49
1-Triacontanol	1.33	1.45	0.64
1-Hentriacontanol	1.66	1.67	1.03
1-Dotriacontanol	0.39	0.5	0.3
Total monoglicèrids	0.44	0.8	1.08
Hexadecanoilglicerol	0.44	0.8	1.08
Total alcans	0.93	0.6	0.78
Pentacosà	0.37	0.25	0.33
Heptacosà	0.56	0.35	0.45
Total esterols	0.91	2.28	2.52
β-sitosterol	0.91	2.28	2.52
Total terpens	1.86	2.26	9.14
Betulin	1.22	1.42	4.94
β-Amyrin	0.64	0.84	4.2
Total identificats	68.08	77.44	76.98
Total no identificat	31.63	22.86	23.03

Com es pot veure a la Taula 10, en general els percentatges de components en els extractes de les diferents fraccions de rapa de raïm són semblants i, només s'observen lleugeres variacions de determinats compostos que, en general, són més baixos per a la fracció de mida de partícula més petita.

Els compostos majoritaris dels extractius apolars de la rapa de raïm són àcids grassos saturats: aquests representen entre el 38 i el 48% del total, essent els més abundants l'àcid hexadecanoic (C16) en un rang de 23-30% del total, seguit de l'octadecanoic (C18), entre el 6-7% del total i, l'àcid eicosanoic (C20) entre 2-3% del total. També s'ha detectat la presència de glicerol i alcohols de cadena llarga en una proporció considerable (11-29%) així com d'alguns àcids grassos insaturats, diàcids, esterols i terpens en una proporció més baixa.

En comparar els compostos extrets per a les diferents mides de partícula de rapa de raïm l'aspecte més important a destacar és que les partícules grans contenen una proporció més alta d'àcid hexadecanoic, betulin i, β -amyrin, mentre que el glicerol és més abundant en les partícules mitjanes.

En les tres mides de partícula s'ha trobat una proporció de pics considerablement gran (22-31%) que no han pogut ser identificats.

1.2) Marro de cafè.

A la Taula 5, es mostren els percentatges obtinguts per a cadascun dels compostos com a àrea de pic relativa obtinguda mitjançant la determinació GC-MS dels extractius solubles en diclorometà.

Taula 5. Composició dels extracte de diclorometà del marro de cafè, presentats com a percentatge d'àrea de pic sobre l'àrea total de pics detectats per GC-MS.

Compost	Marro de cafè (%) 0.25≤Ø≤0.425 mm
Alcans	0.56
Tetracosà	0.42
Nonadecà	0.14
Àcids grassos saturats	69.73
Àcid hexadecanoic	48.93
Àcid octadecanoic	10.41
Àcid eicosanoic	4.48
Àcid 9,10-dihidroxiocadecanoic	0.15
Àcid 2,3-dihidroxihexadecanoic	4.84
Àcid docosanoic	0.92
Àcids grassos insaturats	18.32
Àcid 9,12-Octadecadienoic	10.46
Àcid oleic	7.52
Àcid 2-Butenedioic	0.34
Àcids Benzoics	1.09
Àcid 1,4-Benzenedicarboxilic	1.09
Esterols	0.49
Stigmasterol	0.19
β-Sitosterol	0.30
Total identificats	90.19
Total no identificats	9.81

Com es pot veure a la Taula 5, en el cas del marro de cafè entre els compostos detectats en l'extracte de diclorometà també s'hi detecten àcids grassos saturats i insaturats, alcans, àcid benzoic i esterols. Els compostos que predominen són els àcids grassos, on se'n poden trobar de llargades compreses entre C16 i C22 i, en global, representen 88.1% del total de pics. L'àcid gras detectat en major proporció és l'hexadecanoic (C16) en un 48.93%, seguit del 9,12-octadienoic (C18:2) en un 10.46%, l'àcid octadecanoic (C18) en un 10.41% i l'àcid oleic (C18:1) en un 7.52%. També s'han trobat quantitats minoritàries d'alcans (<1%), àcid benzoic (<1.5%) i esterols (<0.5%). Tot i que no s'han trobat altres estudis sobre la composició química del marro de cafè, Martin *et al.*, (2001), que van analitzar el contingut d'àcids grassos de la fracció lipídica de cafè verd i torrat de diferents varietats de cafè, van determinar com a components majoritaris d'aquesta fracció l'àcid 9,12-octadecanoic i l'àcid hexadecanoic, seguit de l'àcid oleic i l'àcid octadecanoic. Aquets resultats concorden amb els resultats d'aquest estudi.

D'altra banda, també s'han detectat en els extractes de diclorometà del marro de cafè, quantitats minoritàries d'alcans (<1%), àcid benzoic (<1.5%) i esterols (<0.5%).

En comparar els compostos determinats pel marro de cafè amb els determinats per la rapa de raïm, s'observa que, en ambdós casos, el component més abundant és l'àcid hexadecanoic i, que hi ha multitud de compostos comuns en els dos materials, com ara l'àcid octadecanoic, l'àcid oleic o l'àcid eicosanoic, etc.

3.5.2.3 Determinació dels polifenols totals i tanins condensats presents als extractius d'etanol, aigua i NaOH 1% de la rapa de raïm i el marro de cafè.

Els compostos polifenòlics són els components majoritaris extrets mitjançant dissolvents polars i l'extracció alcalina, entre ells s'hi troben els tanins condensats. S'ha determinat el contingut total de compostos fenòlics i tanins condensats de cadascun dels extractes d'etanol, aigua i NaOH 1%, tant de la rapa de raïm com del marro de cafè. El contingut total d'aquests components s'ha expressat com a percentatge de massa equivalent d'àcid gàl·lic per 100 grams de rapa de raïm o marro de cafè (% EAG w/w). Els contingut en polifenols totals i tanins condensats de cada fracció es mostren a la Taula 6.

Taula 6. Contingut total de polifenols (expressat com a % en massa equivalent en àcid gàl·lic % EAG w/w) en els extractes d'etanol, aigua i NaOH 1% per a diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.

Dissolvent	Compostos Fenòlics (% EAG w/w)			
	Rapa de raïm			Marro de cafè
	0.25≤Ø≤0.425	1≤Ø≤1.6	1.6≤Ø≤3.15	0.25≤Ø≤0.425
EtOH	1.70	1.32	1.98	1.23
H ₂ O	3.40	4.38	5.82	0.34
NaOH 1%	15.54	9.31	13.74	4.22

Els resultats de la Taula 6 mostren que, per a totes les mides de partícula, el contingut de polifenols extrets augmenta en les fraccions més polars i, és molt superior quan es fa l'extracció alcalina. També s'observa que el contingut de polifenols totals extrets mitjançant etanol i aigua incrementen en incrementar la mida de partícula, amb un total

entre 5.1% i 7.8%. Aquests valors coincideixen amb el determinat per Makris *et al.* (2007), on es va quantificar el contingut de polifenols totals en els extractius polars de rapa de raïm en un 7.4% EAG.

També es pot veure a la Taula 6 que el marro de cafè conté una quantitat de molècules polifenòliques molt inferior a la determinada per la rapa de raïm, però en aquest cas també, l'extracció alcalina extreu la quantitat més gran d'aquests compostos.

Els compostos fenòlics extrets per a la rapa de raïm i el marro de cafè mitjançant etanol són del mateix ordre de magnitud, mentre que els detectats en els extractes d'aigua tenen valors molt diferents. Probablement aquest fet és degut a que el marro de cafè ja ha estat sotmès a la extracció amb aigua i per tant, el nombre de polifenols residuals és molt inferior.

La rapa de raïm conté major contingut de compostos fenòlics comparat amb altres residus vegetals, com el 3.6% determinat a la palla de blat (Sun *et al.*, 2003) i similars al 14-21% determinats per te verd (Anesini *et al.*, 2008), mentre que el contingut en polifenols totals que conté el marro de cafè és baix si es compara amb te verd i la palla de blat d'aquest estudis, però és superior a l'0.109 % determinat en pèsols en un estudi de Chavan *et al.* (2001).

Conegut que els tanins condensats poden formar part dels components majoritaris dels compostos polifenòlics, s'ha determinat també el contingut total d'aquests compostos en cadascun dels extractes d'etanol, aigua i NaOH 1%. Els resultats obtinguts expressats com a equivalents d'àcid gàl·lic (% EAG w/w) per 100 grams de rapa de raïm o marro de cafè es mostren a la Taula 7.

Taula 7. Contingut de tanins condensats (expressat com a % en massa equivalent en àcid gàl·lic % EAG w/w) en els extractes d'etanol, aigua i NaOH 1 % per a diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè.

Dissolvent	Tanins Condensats (% EAG w/w)			
	Rapa de raïm			Marro de cafè
	$0.25 \leq \emptyset \leq 0.425$	$1 \leq \emptyset \leq 1.6$	$1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$	$0.25 \leq \emptyset \leq 0.425$
EtOH	1.05	0.85	1.15	0.97
H ₂ O	2.45	3.58	5.20	0.34
NaOH 1%	11.44	6.95	8.65	2.47

Com es pot veure a la Taula 7, els extractes de rapa amb mida de partícula més gran, en general, tenen un percentatge superior de tanins condensats que les fraccions de partícules més petites, tal com succeïa en el contingut en polifenols totals, excepte per la mida de partícula mitjana, on els extractius d'etanol presenten una proporció més baixa de tanins condensats.

En el cas del marro de cafè, la presència de tanins condensats és superior en els extractes obtinguts per l'extracció alcalina i, la proporció més petita es troba en els extractius de l'aigua.

La comparació dels resultats de tanins condensats amb els resultats de polifenols totals presentats a la Taula 6, indica que els tanins representen més del 50% del contingut total de compostos polifenòlics. De la mateixa manera que s'ha observat anteriorment per als fenols totals, les proporcions de tanins condensats obtingudes per a la rapa de raïm i el marro de cafè són semblants als extractes d'etanol, mentre que les proporcions obtingudes als extractes d'aigua són molt inferiors per al marro de cafè.

La suma total de % EAG corresponent als tanins condensats obtinguts per a les fraccions de rapa de raïm petita, mitjana i gran representen el 14.95 %, 11.38% i el 15 % respectivament. Aquests valors són similars als trobats per Prozil *et al.*, (2012) en rapa de raïm portuguesa (15.9%) i més alts que els trobats per Ping *et al.*, (2011) per a rapa de raïm francesa (6.4% EAG).

D'altra banda, el marro de cafè presenta un baix contingut en tanins condensats si es compara amb l'obtingut a partir d'altres plantes com per exemple fulles de *K. Ciel* i *R. Mangle* amb valors de 10,6 i 21,9 % EAG respectivament. (Zhang *et al.*, 2010). Tot i això, és destacable el fet que aquests representen el 80%, 100% i 60 % del contingut total de fenols per als extractes d'etanol, aigua i NaOH 1% respectivament.

El contingut de polifenols i tanins en els materials vegetals quan aquests es volen utilitzar com a sorbents és un paràmetre que cal tenir en compte pel caràcter reductor que tenen aquest compostos. Així doncs, la seva presència pot resultar especialment interessant especialment quan a la solució s'hi troben espècies metàl·liques altament oxidants com per exemple Cr(VI) (Eiovitz i Fish, 1994). Segons Elangovan *et al.*, (2008) tant els fenols com els tanins condensats tenen un paper clau a la reducció de Cr(VI) a Cr(III), ja que, sota unes determinades condicions, un elevat contingut d'aquest compostos genera major reducció de Cr(VI) a Cr(III). D'altra banda, també s'ha detectat que s'estableixen relacions entre el Cr(III) i els polifenols. Bronco *et al.*, (2006) va determinar que els polifenols poden interactuar amb ions de Cr(III) i, diversos estudis

han demostrat que es creen també interaccions entre metalls divalents i tanins (Tondi *et al.*, 2009; Yurtsever i Şengil, 2009). Per tant, la seva presència en els residus vegetals utilitzats com a sorbents podria ser favorable per a l'adsorció de metalls.

3.5.2.4 Determinació de la lignina Klason i la lignina soluble.

La lignina és un component estructural dels vegetals que es troba omplint els espais de la paret cel·lular, entre la cel·lulosa i la hemicel·lulosa, de manera que uneix diferents polisacàrids de la planta, proporcionant força a la paret cel·lular.

El contingut de lignina Klason i lignina soluble (lignina hidrolitzada) de les diferents fraccions de rapa de raïm i marro de cafè s'han determinat i els resultats obtinguts es mostren a la Figura 11.

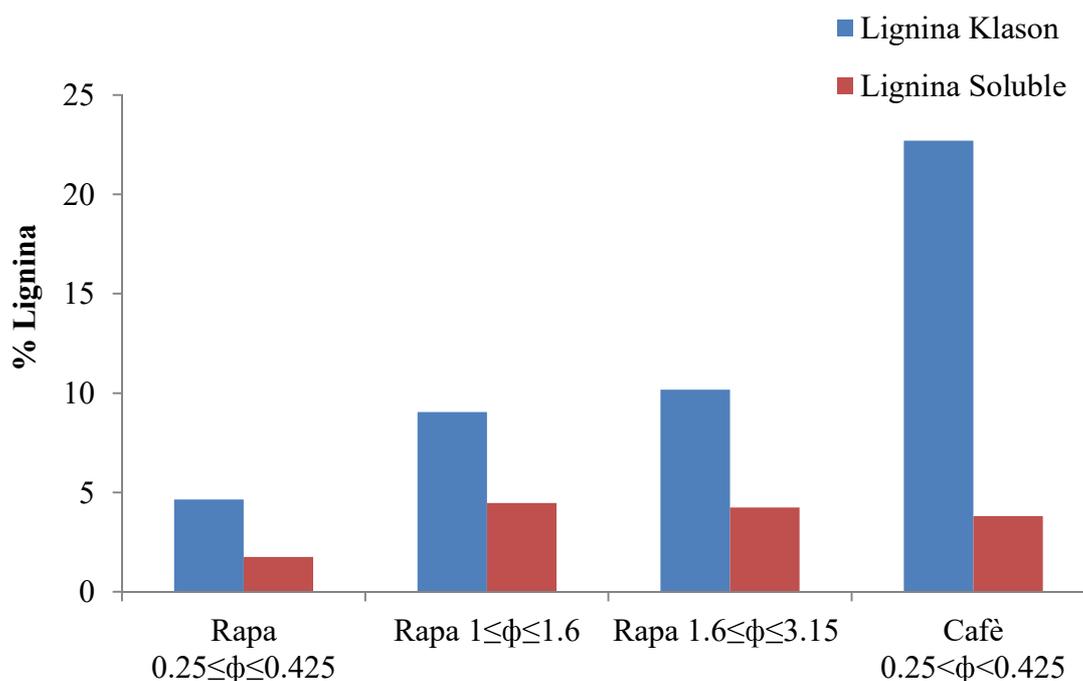


Figura 11. Contingut de lignina Klason i lignina soluble de les fraccions de rapa de raïm de marro de cafè.

Com es pot veure a la Figura 11, el contingut de lignina Klason i de lignina soluble és major quan major és la mida de partícula de la rapa de raïm, aquest fet confirma que les fraccions de rapa de mida de partícula més gran contenen una major proporció d'aquests components estructurals. El percentatge d'aquests components estructurals a la fracció

de les partícules grosses de rapa de raïm és pràcticament el doble que el de les partícules petites. Per a les tres fraccions de rapa de raïm, les proporcions obtingudes de lignina Klason i lignina soluble són similars. El contingut total de lignina de la rapa de raïm es troba entre el 6.4 i el 14.4 %. Aquests valors són baixos sí es compara amb altres rapes de raïm de diferents orígens, per exemple, s'han determinat valors del 47.29% per a rapa de raïm italiana (Spigno *et al.*, 2008), 40.6% francesa (Ping *et al.*, 2011) i 17.4 % portuguesa (Prozil *et al.*, 2012). En el cas de la rapa de raïm portuguesa, els valors obtinguts probablement són més semblants ja que el procediment analític utilitzat és més similar al que s'ha emprat en aquest treball. Probablement, algunes de les diferències entre els valors determinats entre aquests diferents estudis es poden atribuir als diferents protocols utilitzats per a la determinació de la lignina.

Per al marro de cafè el contingut total de lignina determinat és del 26.5 %. En comparar la quantitat de lignina de la rapa de raïm amb la del marro de cafè de la mateixa mida de partícula, s'observa com el marro de cafè conté més lignina Klason i lignina soluble. Cal destacar que en el cas de la lignina Klason, la diferència és molt més gran.

Altres autors han determinat un contingut de lignina total en el marro de cafè superior, amb un 33.6 % (Caetano *et al.*, 2012) o 39.4% (Tsai *et al.*, 2012). Aquestes diferències també podrien ser atribuïdes als protocols analítics utilitzats. Els valors de lignina determinats per al marro de cafè són similars als obtinguts per altres materials com per exemple les escorces de diferents espècies d'arbres japonesos entre el 23.4 i el 27.1 % (Kofugita *et al.*, 1999), per a *Picea Abandes* i *Pinus Sylvestris* amb valors del 26.8 % i el 32.9% respectivament, (Miranda *et al.*, 2012) mentre que per *Quercus Suber* els valors de lignina Klason es troben entre el 21 i el 23% i per *Quercus Cerris* el valor és del 27 %. (Sen *et al.*, 2010).

El contingut de lignina en els materials vegetals sorbents és un factor determinant, ja que, nombrosos estudis relacionen la lignina amb l'eficàcia d'un sorbent per a l'eliminació de metalls, com Cu(II) (Acemioglu *et al.*, 2003), Cr(III) (Wu *et al.*, 2008) o Cr(VI) encara de manera més eficaç que el Cr(III) (Lalvani *et al.*, 2000; Shen *et al.*, 2010). La interacció amb metalls i contaminants hidrofòbics s'ha atribuït a l'elevat contingut de carbonis aromàtics presents en la lignina (Wang i Xing, 2007). El fet que el contingut de lignina del marro de cafè sigui major que per a la rapa de raïm indica que, en el cas del marro de cafè, aquest component té més importància en el procés d'adsorció de metalls i en la reducció de Cr(VI) que per la rapa de raïm.

3.5.2.5 Determinació del contingut en polisacàrids i monòmers que els formen.

A partir del sòlid lliure en extractius s'ha realitzat la hidròlisi àcida del material resultant, determinant els monosacàrids que formen la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa. Els resultats s'expressen com a percentatge en massa de polisacàrids respecte a la massa inicial total de material i, també, com a percentatge en massa de cadascun dels monòmers respecte a la massa de polisacàrids. Els resultats de les diferents fraccions de rapa i el marro de cafè es mostren a la Taula 8.

Taula 8. Contingut de polisacàrids (w monòmers/w inicial total) i contingut de cadascun dels monòmers (w monòmer/w polisacàrids) de les fraccions de rapa de raïm i pel marro de cafè.

	Rapa de raïm			Marro de cafè
	0.25<Ø<0.425	1<Ø<1.6	1.6<Ø<3.15	0.25<Ø<0.425
Contingut total de polisacàrids (% w/w)	14.01	25.30	27.57	22.00
% Ramnosa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
% Arabinosa	n.d.	2.28	2.35	n.d.
% Xilosa	18.99	25.68	27.98	n.d.
% Manosa	2.90	2.79	2.17	40.80
% Galactosa	2.54	1.74	n.d.	n.d.
% Glucosa	75.57	67.52	66.41	59.20

n.d.: no detectat

Com es pot veure a la Taula 8, en el cas de la rapa de raïm, el contingut total de polisacàrids procedents de la descomposició de la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa s'incrementa, confirmant la major presència de compostos estructurals a la fracció de mida més gran. No obstant això, en tots els casos els monosacàrids majoritaris són la glucosa (66.41-75.57%) i la xilosa (18.99-27.98%), tot i que el percentatge de glucosa incrementa i el de xilosa disminueix en disminuir la mida de partícula. Els altres monosacàrids, manosa, arabinosa i galactosa representen menys d'un 3% en pes de la massa total de polisacàrids. Aquests resultats estan d'acord amb Prozil *et al.* (2012), que

van determinar percentatges similars de glucosa (62.7%) i xilosa (20.4 %) en rapa de raïm portuguesa d'una mida de partícula de $\varnothing < 1\text{mm}$.

Al ser la glucosa el monòmer de construcció de la cel·lulosa, el seu alt contingut a la rapa de raïm sembla indicar que aquesta presenta un alt contingut de cel·lulosa.

En el cas del marro de cafè, el contingut en polisacàrids respecte a la massa inicial és del 22.0% i, la seva composició és atribuïda principalment a dos monòmers: glucosa (59.2 %) i manosa (40.8 %), tot i que altres investigadors han detectat també galactosa i arabinosa al marro de cafè (Mussatto *et al.*, 2011; Simões *et al.*, 2009). La no detecció d'aquests monòmers en aquest treball pot ser atribuïda a que aquests monosacàrids són fàcilment hidrolitzables i, poden haver estat eliminats durant l'extracció alcalina.

3.5.2.6 Anàlisi elemental.

Els compostos dels materials vegetals estan formats, principalment per carboni, nitrogen, hidrogen i oxigen. Per aquets motiu, s'ha determinat, mitjançant anàlisi elemental el contingut d'aquests elements. A la Taula 9 es mostren els percentatges de C, H, N i O determinats per a la rapa de raïm i el marro de cafè en pols ($\varnothing < 0.25\text{ mm}$).

Taula 9. Anàlisi elemental de la rapa de raïm i el marro de cafè ($\varnothing < 0.25\text{ mm}$).

	Rapa de raïm	Marro de cafè*
%C	48.56	57.50
%H	5.89	7.39
%N	n.d.	2.02
% O	45.55	33.09
Proporcions atòmiques		
H/C	1.46	1.64
O/C	0.70	0.42
(O+N)/C	0.70	0.46

* Fiol *et al.*, 2008. n.d.: no detectat

Com es pot veure comparant els resultats, els continguts en carboni, hidrogen i nitrogen del marro de cafè són més grans que els de la rapa de raïm, mentre que el contingut d'hidrogen és més petit. Els percentatges dels diferents elements que es mostren a la Taula 9, es troben dins del rang dels valors que es troben a la bibliografia per al marro de cafè (Bizzo, 2003) i la rapa de raïm (Martínez *et al.*, 2006).

A partir dels continguts en cadascun dels elements, es poden calcular proporcions atòmiques que poden aportar informació sobre el comportament d'un material de cares a l'adsorció, com ara l'índex de polaritat $(O + N)/C$, que és un paràmetre que està inversament relacionat amb la aromaticitat del material, de manera que com més polar és un material aquest és alhora menys aromàtic. Com es mostra a la Taula 9, l'índex de polaritat $(O+N)/C$ de la rapa de raïm és més alt que l'obtingut per al marro de cafè, el que indica que presenta menys aromaticitat. Aquests resultats suggereixen que el marro de cafè pot ser un sorbent efectiu per a l'eliminació de contaminants hidrofòbics degut al seu alt caràcter aromàtic, mentre que la rapa de raïm podria ser més efectiva per a l'eliminació de soluts més polars. Segons Wang *et al.*, (2007) la cel·lulosa i la quitina tenen un índex de polaritat entre 0.84 i 1.94, mentre que l'índex de polaritat de la lignina oscil·la entre 0.33 i 0.65. Així doncs, l'índex de polaritat de la rapa de raïm és més semblant al de la cel·lulosa mentre que el marro de cafè té un índex de polaritat més semblant al de la lignina. Aquest fet era d'esperar perquè, com s'ha pogut veure en caracteritzar els dos materials, el marro de cafè conté més lignina que la rapa de raïm. Els valors de l'índex de polaritat de la rapa de raïm i el marro de cafè són similars als que s'han trobat per altres materials com per exemple subproductes de suro (i.e. 0.33–0.61) (Olivella *et al.*, 2013).

Per altra banda, la proporció H/C és un indicatiu del caràcter alifàtic d'un material. El fet que la proporció H/C sigui més alta per al marro de cafè que per a la rapa de raïm indica que el marro de cafè té un caràcter alifàtic més alt.

3.5.2.7 Determinació de la densitat aparent, densitat de partícula i porositat.

S'han realitzat tres caracteritzacions físiques importants dels materials: la seva densitat i la porositat. Els valors obtinguts per a les dues fraccions de rapa emprades per l'adsorció es mostren a la Taula 10.

Taula 10. Densitat de partícula, densitat aparent i porositat de la rapa de raïm.

Mida de Partícula (mm)	Rapa de raïm		Marro de cafè*
	$1 \leq \emptyset \leq 1.6$	$1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$	$0.75 \leq \emptyset \leq 1.5$ mm
Densitat partícula(g/mL)	1.47	1.42	1.41
Densitat aparent (g/mL)	0.233	0.177	0.426
Porositat (%)	84.14	87.54	69.75%

*(Fiol *et al.*, 2008b)

Com es pot veure a la Taula 10, per a la rapa de raïm, la densitat de partícula i la densitat aparent incrementen en disminuir la mida de partícula, mentre que la porositat disminueix en disminuir la mida de partícula. Aquest mateix efecte s'ha pogut observar per altres autors que han obtingut diferents mides de partícules després del procés de trituració del material (Somton *et al.*, 2010). El fet que per a les partícules més petites sigui més fàcil ocupar l'espai buit entre elles podria explicar el valor més elevat de densitat aparent que s'observa si es compara amb les altres fraccions. D'altra banda, en comparar les partícules de rapa de raïm petites ($1 \leq \emptyset \leq 1.6$ mm) amb el marro de cafè, amb similar mida de partícula, corresponent a $0.75 \leq \emptyset \leq 1.5$ mm, s'observa com tot i que presenten una densitat de partícula similar, el marro de cafè ocupa millor els espais buits entre les partícules, com indica el valor més elevat de densitat aparent (0.426 g/mL del cafè en front de 0.233g/mL de la rapa). També cal comentar que la porositat de la rapa de raïm és més elevada que la del marro de cafè com era d'esperar tenint en compte les imatges obtingudes mitjançant el microscopi electrònic de rastreig.

3.5.2.8 Determinació del pH de punt de càrrega zero.

L'evolució dels pH d'equilibri (pH_{eq}) en posar en contacte una solució de KNO_3 3 M partícules de diferents mides de rapa de raïm, mitjana ($1 \leq \emptyset \leq 1.6$) i gran ($1.6 \leq \emptyset \leq 3.15$) es mostren a la Figura 12.

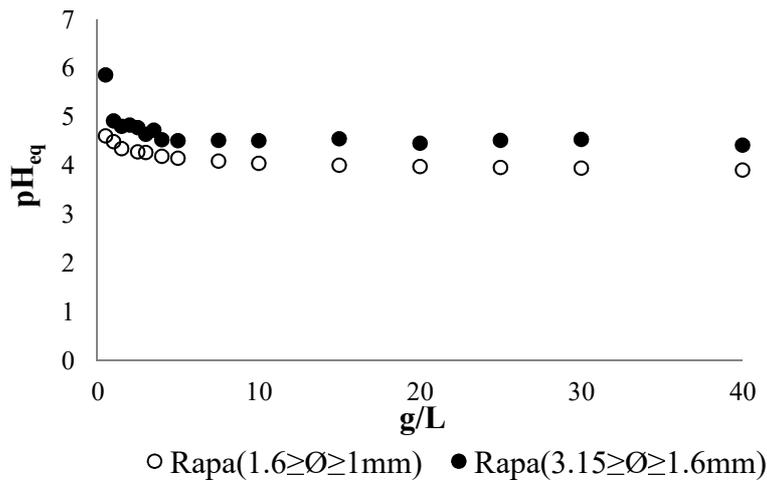


Figura 12. pH_{eq} després de posar en contacte la solució de KNO_3 amb partícules de diferents mides de rapa de raïm, mitjana ($1 \leq \text{Ø} \leq 1.6$) i gran ($1.6 \leq \text{Ø} \leq 3.15$).

Com es pot veure a la Figura 12, el valor de pH_{pzc} que assoleix la mida de partícula mitjana és més baix que el que assoleix la mida de partícula gran. Els valors de pH_{pzc} que s'assoleixen són de 3.89 per a la rapa de raïm amb mida de partícula mitjana ($1 \leq \text{Ø} \leq 1.6$) i de 4.42 per a la mida de partícula gran ($1.6 \leq \text{Ø} \leq 3.15$). Aquesta diferència del punt de càrrega zero confirma les diferències dels grups funcionals que es troben sobre superfície de les partícules de rapa de raïm. En el cas del marro de cafè van determinar que el pH_{pzc} per a partícules de mida $0.75 \leq \text{Ø} \leq 1.6$ és de 3.9 (Fiol *et al.*, 2008b). Aquest valor és molt similar al determinat per a la rapa de raïm amb similar mida de partícula.

Per cada material, en funció del valor de pH_{pzc} , la càrrega superficial neta del material serà positiva o negativa depenent del pH de la solució. Aquest valor és important de determinar ja que, considerant que els ions es troben en dissolució en forma catiónica o aniónica, es poden produir diferents atraccions o repulsions entre el materials i els ions en solució en funció del pH de la solució. En aquest cas, els pH_{pzc} dels dos materials són molt semblants, el que indica que l'efecte que el pH de la solució tindrà sobre l'atracció o repulsió de les espècies iòniques serà semblant en els dos materials.

Capítol 4: Adsorció de metalls en
mescles binàries Cr(VI) + Cu(II) i
Cr(VI) + Ni(II) mitjançant rapa de
raïm i marro de cafè. Estudi en batch.

4.1 Introducció.

Els processos de tractament per eliminar el crom de les aigües residuals han d'assegurar l'eliminació de les dues espècies més habituals en que es pot trobar el crom, Cr(VI) i Cr(III), però també cal tenir en compte que les aigües residuals de les empreses, especialment les de recobriment de superfícies de crom, contenen, generalment, el metall en barreges amb altres metalls com Cu(II) i Ni(II) (Machado *et al.*, 2010).

Al laboratori del grup “Metalls i Medi Ambient” tot i que s’han realitzat nombrosos estudis d’adsorció de crom i metalls divalents amb diferents materials adsorbents, fins ara no s’havien fet estudis d’adsorció de Cr(VI) en barreja amb metalls divalents. En aquest estudi previ ha quedat demostrat que, entre els diversos materials estudiats, la rapa de raïm i el marro de cafè són els dos millors sorbents per eliminar crom hexavalent i per tant, podrien ser també els més adequats per utilitzar en l’eliminació del metall quan es troba en aigües residual en barreja amb altres metalls i compostos químics.

Els estudis consultats demostren que en l’adsorció de solucions que contenen dos o més ions metàl·lics s’observa un efecte combinat en l’adsorció que depèn de: a) del nombre d’ions metàl·lics que poden competir pels mateixos llocs actius, b) de la combinació d’ions metàl·lics, c) de les concentracions dels metalls i d) de l’ordre d’addició (Ting *et al.*, 1991), tot i que, depenent del cas, la interacció en el procés d’adsorció per part d’un o més components pot ser sinèrgica, antagonista o no interactiva (Sag i Kutsal, 1996). Tots aquests factors que afecten a l’adsorció de metalls en barreges provoquen que sigui important estudiar l’eliminació d’ions metàl·lics per a cadascuna de les diferents combinacions que es poden trobar habitualment en aigües residuals reals.

La bibliografia sobre adsorció de barreges sintètiques de Cr(VI) + Cu(II) i de Cr(VI) + Ni(II) és molt escassa però, tot i que no es troba gaire informació, s’han trobat autors que han estudiat l’eliminació de metalls en barreges sintètiques de metalls que poden trobar-se en aigües residuals d’indústries de recobriment de superfícies, com barreges de Cr(VI) amb Cu(II) fent servir fongs de residus de te (Razmovski i Sciban, 2008), en closca d’arròs modificada (Tang *et al.*, 2003) i mitjançant *Rhizopus arrhizus* (Sag i Kutsal, 1996). Altres autors han estudiat l’adsorció de barreges de Cr(VI) amb Ni(II)

amb materials com *Rhizopus arrhizus* (Aksu *et al.*, 2002) i *Pinus roxburghii* (Rais *et al.*, 2005).

La capacitat d'adsorció de la biomassa depèn dels metalls que es troben presents a les aigües residuals (Park *et al.*, 2005). Així doncs, per tractar aigües residuals contaminades amb metalls mitjançant adsorbents de baix cost (com per exemple rapa de raïm i marro de cafè), és important conèixer com tindrà lloc l'adsorció de metall per a diferents barreges de metalls, com ara Cr(VI) + Cu(II) o bé Cr(VI) + Ni(II). Aquest fet fa que sigui important conèixer i, per tant, determinar les condicions òptimes d'eliminació, així com el comportament cinètic i l'ajust dels models d'equilibri a les dades experimentals.

Així doncs, en aquest estudi s'ha investigat l'efecte de diferents paràmetres com ara el pH_i, el temps de contacte i la concentració dels metalls en l'adsorció de metalls de solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i de mescles binàries de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) en fer servir rapa de raïm i marro de cafè com adsorbent.

4.2 Objectius.

L'objectiu d'aquest capítol és determinar les condicions òptimes per a l'eliminació de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) en mescles binàries Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II), mitjançant rapa de raïm i marro de cafè, i seleccionar el millor dels dos sorbent a utilitzar per al tractament d'eliminació de crom en barreja amb altres metalls.

Per assolir aquest objectiu s'ha avaluat la influència en l'adsorció de diferents paràmetres com el pH, el temps de contacte i l'efecte de la concentració inicial en l'adsorció de metalls, ajustant les dades experimentals a diferents models cinètics i d'equilibri. S'ha desenvolupat un model matemàtic per descriure superfícies d'adsorció binària per a les barreges de metalls Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) per descriure l'adsorció de cada metall a diferents concentracions dels components de la barreja i descriure l'efecte que la presència d'un metall provoca sobre l'adsorció de l'altre.

4.3 Experimental.

4.3.1 Dissolvents i reactius.

Tots els reactius utilitzats per a preparar dissolucions s'han preparat utilitzant reactius de qualitat certificada per a us en laboratori químic.

$K_2Cr_2O_7$: Panreac Scharlau 99.9% de puresa per a anàlisi.

$CuCl_2 \cdot H_2O$: Merck pro analysis 99.0%

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ Panreac puríssim 98%.

Preparació solucions a diferents pH:

HCl: Fluka Analytical 32% de puresa.

NaOH: Panreac lleties 98% de puresa per a anàlisi.

Patrons absorció atòmica:

Patrons Cr: Merck titrisol solució estàndard de crom 1.000 g/L de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en HNO_3 0.5 N.

Patrons Cu: Panreac solució estàndard de coure 1.000 g/L de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ en HNO_3 0.5 N.

Patrons Ni: Merck titrisol solució estàndard de níquel 1.000 g/L de Ni ($NiCl_2$ in H_2O).

Rapa de raïm: La rapa de raïm s'ha obtingut a través de la cooperativa de producció de vi d'Espolla (Alt Empordà).

Marro de cafè: El marro de cafè que s'ha utilitzat ha estat obtingut com a residu en una empresa de producció de cafè soluble.

Anàlisis Cr(VI): Solució portadora: H_2SO_4 Merck solució 0.2 M.
Solució 2.064 mM 1,5-Diphenylcarbazide (Symmetrical) Panreac.
Aquesta solució es prepara en medi 0.2 mM en H_2SO_4 i conté 30% v/v d'etanol (Panreac, puríssim).

4.3.2 Equips.

Control temperatura: Incubadora Memmert.

Agitació: Rotator drive STR4 Stuart Scientific (40 rpm).

Stuart orbital shaker (250 rpm).

Preparació rapa de raïm:

Trituradora: Waring WCG75 Pro Prep Commercial Chopper Grinder.

Tamisadora: CISA BA 200N.

Determinació de metalls: Cr(total)/Cu/Ni Equip Absorció Atòmica Varian SpectrAA 220FS.

Cr(VI): SIA

Determinació de pH: pHmetre Crison pH-meter basic 20.

4.4 Metodologia.

4.4.1 Preparació del material adsorbent

S'ha utilitzat rapa de raïm i marro de cafè com a materials adsorbents per portar a terme l'adsorció de metalls. Per utilitzar aquests residus com a material adsorbent ha estat necessari preparar-los per obtenir una mida de partícula uniforme, així com eliminar les impureses que puguin contenir. Els dos materials tenen un origen diferent, pel que el pretractament que se'ls ha fet a cadascun d'ells ha estat també diferent.

4.4.1.1 Preparació de la rapa de raïm.

En primer lloc cal assecar la rapa de raïm. Per a fer-ho, s'ha estès durant una setmana sobre paper adsorbent. Un cop la rapa està seca, s'han eliminat les impureses que contenia així com pinyols, pell i fulles i, s'ha triturat mitjançant un molí de ganivetes. En aquest punt s'han eliminat les parts més llenyoses.

Posteriorment al procés de trituració, s'han separat les partícules obtingudes en funció de la seva granulometria. Per a fer-ho s'han utilitzat tamisos de diferents mides, reservant les partícules amb una mida compresa entre $1 \leq \phi \leq 1.6$ mm. La rapa de raïm amb la granulometria desitjada s'ha rentat dos cops amb aigua destil·lada calenta i dos cops amb aigua destil·lada freda. Llavors s'ha assecat a l'estufa a 60 °C durant dos dies, de manera que durant l'assecatge s'ha remogut varies vegades per a que s'assequés homogèniament.

4.4.1.2 Preparació del marro de cafè.

El tractament que s'ha fet al marro de cafè ha consistit assecar-lo a 60°C en una estufa fins a pes constant i tamisar-lo. En aquest treball s'han utilitzat les partícules que tenen una mida compresa entre $1 \leq \phi \leq 1.6$ mm.

4.4.2 Estudis adsorció Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) en rapa de raïm i marro de cafè.

Per a dur a terme els estudis d'adsorció s'ha pesat 0.1 grams de material adsorbent (rapa de raïm o marro de cafè) directament en un tub roscat. S'han afegit 15 mL de solució metàl·lica de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) de la concentració desitjada i s'han agitat els tubs a velocitat fixa i a temperatura controlada (40 rpm i $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$) col·locant l'agitador dins un incubador amb control de temperatura. Transcorregut el temps desitjat s'ha filtrat la solució mitjançant un filtre de cel·lulosa amb mida de porus de $0.45 \mu\text{m}$. Finalment, s'ha determinat el pH i les concentracions de metalls a la solució inicial (pH_i) i a la solució final (pH_f). La determinació del pH de la solució s'ha realitzat amb un elèctrode de pH i la concentració de crom total, coure i níquel mitjançant espectroscopia d'absorció atòmica en flama. Per tal de determinar el crom en els dos estats d'oxidació, Cr(VI) i Cr(III), s'han determinat les concentracions inicials i final de crom total (per espectroscopia d'absorció atòmica) i Cr(VI) mitjançant espectroscòpia molecular, per reacció colorimètrica del Cr(VI) amb difenilcarbazida, en un equip d'anàlisi d'injecció seqüencial (SIA) desenvolupat en el laboratori Metalls i Medi Ambient. El Cr(III) s'ha calculat per diferència entre el valor de concentració de Cr total i el valor de Cr(VI).

Els experiments d'adsorció s'han realitzat per duplicat, de manera que els valors que es mostren resultats corresponen a la mitjana dels valors.

Amb la finalitat d'optimitzar l'eliminació d'ions metàl·lics d'efluents aquosos mitjançant residus vegetals s'han portat a terme diferents experiments amb rapa de raïm i marro de cafè. En aquest treball els resultats s'han expressat com a percentatge d'eliminació d'un metall, o bé s'ha expressat la quantitat de metall adsorbit sobre el material expressat com capacitat d'adsorció d'un determinat material per a un metall, que s'ha calculat utilitzant la Eq(1).

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{W} \quad \text{Eq(1)}$$

On V (mL) correspon al volum de mostra tractat, C_i (mmol/L) a la concentració inicial del metall, C_f (mmol/L) a la concentració final del metall i W (g) a la massa d'adsorbent.

4.4.2.1 Efecte del pH en l'adsorció de barreges Cr(VI)+Cu(II) i Cr(VI)+Ni(II).

Per conèixer com el pH de la solució afecta a l'adsorció de cadascun dels metalls quan es troben en barreges s'han fet experiments de barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) a diferents pH inicials i s'ha avaluat l'adsorció per cadascun d'ells. Per fer això s'han preparat tres solucions inicials de 20 mM en Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) en aigua Milli-Q. A partir d'aquestes solucions s'han preparat, per dilució, les següents solucions de metalls: 0.2 mM Cr(VI), 0.2 mM Cu(II), 0.2 mM Ni(II), 0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Cu(II) i 0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Ni(II) a diferents pH inicials: 1, 2, 3, 4, 5 i 6, preparats a partir d'una solució aquosa ajustada al pH convenient mitjançant HCl o NaOH.

Per tal de conèixer si l'existència d'un metall adsorbit en sobre el material afecta l'adsorció d'un altre metall, s'ha fet una prova amb rapa de raïm, en dues etapes diferents: després de l'adsorció d'un únic metall s'ha realitzat una segona etapa d'adsorció de l'altre metall. En concret, s'ha posat en contacte la rapa utilitzada en l'extracció de crom (carregada amb crom) amb una solució 0.2 mM de Cu(II) i, la rapa carregada amb coure s'ha posat en contacte amb una solució 0.2mM de crom.

Totes les condicions experimentals que s'han utilitzat per cadascun dels materials adsorbents i pels diferents metalls presents en solució es mostren a la Taula 1.

Taula 1. Condicions experimentals utilitzades en els diferents assajos per avaluar l'efecte del pH en l'adsorció amb rapa de raïm i marro de cafè

Material adsorbent	Concentració metalls 1a etapa	t(h)	Concentració metalls 2a etapa	t(h)
Rapa de raïm	0.2 mM Cr(VI)	24	0.2 mM Cu(II)	2
	0.2 mM Cu(II)	2	0.2 mM Cr(VI)	24
	0.2 mM Ni(II)	24	-	-
	0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Cu(II)	24	-	-
	0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Ni(II)	24	-	-
Marro de cafè	0.2 mM Cr(VI)	24	-	-
	0.2 mM Cu(II)	3	-	-
	0.2 mM Ni(II)	24	-	-
	0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Cu(II)	95	-	-
	0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Ni(II)	95	-	-

4.4.2.2 Cinètiques d'adsorció de metalls simples: Cr(VI), Cu(II), Ni(II) i en barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).

Amb la finalitat de conèixer l'efecte que provoca la presència de metalls divalents a la velocitat d'adsorció de Cr(VI) i viceversa, s'han estudiat les cinètiques d'adsorció d'aquests metalls en solució simple i en barreges amb Cr(VI).

El procediment experimental que s'ha seguit ha consistit en preparar 1 L de solució de la concentració desitjada en cadascun dels metalls enrasant amb aigua Milli-Q ajustada al pH_i desitjat. S'han posat a agitar tubs amb 15 mL de solució metàl·lica, on prèviament s'ha posat una massa de 0.1 g de material adsorbent, durant un temps determinat. Transcorregut aquest temps s'han filtrat les solucions, s'ha determinat el pH_f i les concentracions de metall finals.

En el cas de les solucions d'un únic metall de Cu(II) i Ni(II) s'han realitzat experiments a 2 pHs inicial, els corresponents a pH 3, considerat el més òptim per a l'adsorció de

crom hexavalent i, al pH determinat més òptim per a la seva adsorció en cadascun dels materials.

Les cinètiques d'adsorció que s'han realitzat per a la rapa de raïm i per al marro de cafè a cadascun dels pH_i als diferents temps de contacte es mostren a la Taula 2.

Taula 2. Condicions experimentals utilitzades en els diferents assajos per avaluar l'efecte del temps de contacte en l'adsorció amb rapa de raïm i marro de cafè

Material adsorbent	Concentracions metalls en solució	pH_i	temps de contacte
Rapa de raïm	2 mM Cr(VI)	3	Entre 5 minuts i 72 hores.
	2 mM Cu(II)	3 i 5	Entre 5 minuts i 10 hores.
	0.2 mM Ni(II)	3 i 4	Entre 5 minuts i 2 hores.
	2 mM Cr(VI) + 2mM Cu(II)	3	Entre 5 minuts i 72 hores.
	2mM Cr(VI) + 2mM Ni(II)	3	Entre 5 minuts i 72 hores.
Marro de cafè	0.2 mM Cr(VI)	3	Entre 5 minuts i 120 hores.
	0.4 mM Cr(VI)	3	Entre 5 minuts i 168 hores.
	0.2 mM Cu(II)	3 i 5	Entre 1 minuts i 5 hores.
	0.4 mM Cu(II)	3 i 5	Entre 1 minut i 2 hores.
	0.2 mM Ni(II)	3 i 5	Entre 5 minuts i 2 hores.
	0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Cu(II)	3	Entre 5 minuts i 168 hores.
	2 mM Cr(VI) + 2 mM Cu(II)	3	Entre 5 minuts i 168 hores.
	2 mM Cr(VI) + 2 mM Ni(II)	3	Entre 5 minuts i 72 hores.

4.4.2.3 Efecte de la concentració inicial de metall en l'adsorció en solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i en mescles binàries de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).

Després de determinar el temps de contacte necessari per assolir l'equilibri mitjançant les cinètiques d'adsorció de les solucions de metall simple i barreges equimolars Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II), s'ha estudiat l'efecte que provoca la variació de la concentració d'un metall en l'adsorció de l'altre metall i en la reducció del Cr(VI). Aquest efecte s'ha estudiat en mescles binàries de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). Per a fer aquest assajos s'ha preparat una bateria de solucions de barreges de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) a partir de les respectives solucions concentrades de partida (20 mM). En tots els casos, s'ha ajustat el pH_i de les solucions a 3 ja que aquest pH_i s'ha determinat com a òptim en estudiar l'efecte del pH per a les mescles binàries de metalls que contenen Cr(VI). A la Taula 3 es mostren les concentracions de les diferents barreges de Cr(VI) amb metalls divalents preparades.

Taula 3. Concentracions inicials de les barreges metàl·liques amb diferent $C_{Cr(VI)}$ i $C_{M(II)}$. On M(II): Cu(II) o Ni(II). pH 3, T 20°C, t 48 hores per a la rapa de raïm i 6 dies per al marro de cafè.

Material adsorbent	$C_{Cr(VI)} + C_{M(II)}$ (mM)					
	-	0+0.5	0+1	0+2	0+4	0+8
Rapa de raïm	0.5+0	0.5+0.5	0.5+1	0.5+2	0.5+4	0.5+8
	1+0	1+0.5	1+1	1+2	1+4	1+8
	2+0	2+0.5	2+1	2+2	2+4	2+8
	4+0	4+0.5	4+1	4+2	4+4	4+8
	8+0	8+0.5	8+1	8+2	8+4	8+8
	10+0	10+0.5	10+1	10+2	10+4	10+8
	12+0	12+0.5	12+1	12+2	12+4	12+8
		-	0+0.5	0+1	0+2	0+4
Marro de cafè	0.5+0	0.5+0.5	0.5+1	0.5+2	0.5+4	0.5+8
	1+0	1+0.5	1+1	1+2	1+4	1+8
	2+0	2+0.5	2+1	2+2	2+4	2+8
	4+0	4+0.5	4+1	4+2	4+4	4+8
	8+0	8+0.5	8+1	8+2	8+4	8+8
	10+0	10+0.5	10+1	10+2	10+4	10+8
	12+0	12+0.5	12+1	12+2	12+4	12+8
		-	0+0.5	0+1	0+2	0+4

4.4.2.4 Determinació dels grups àcids superficials de la rapa de raïm i el marro de cafè després de l'adsorció de crom.

S'ha preparat una solució concentrada de Cr(VI) (20 mM) a pH 3. Llavors, s'ha posat en contacte 100 mL d'aquesta solució amb 1 g de rapa de raïm amb mida de partícula $1 \leq \emptyset \leq 1.6$ o marro de cafè amb una mida de partícula de $0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$. S'han agitat les solucions a 250 rpm mitjançant l'agitador orbital durant 48 hores, s'ha filtrat i s'ha rentat el sòlid amb aigua Milli-Q per eliminar el metall no adsorbit. Després s'ha assecat a l'estufa a 60°C.

Un cop s'ha assecat el material, s'ha determinat els diferents grups àcid que resten a la superfície després de l'adsorció mitjançant el procediment de les valoracions Boehm descrit al capítol de caracterització.

4.4.2.5 Efecte de l'adsorció de metalls en la composició la rapa de raïm i el marro de cafè. Utilització de microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDX).

S'ha preparat 1 L de solució de cadascun dels metalls (Cr(VI), Cu(II) i Ni(II)) en una concentració de 1000 ppm. La solució de Cr(VI) s'ha preparat en medi àcid clorhídric a pH 3, mentre que les solucions de Cu(II) i Ni(II) s'han preparat en aigua Milli-Q a pH 5. Llavors s'ha posant en contacte, en tubs roscats, 0.1 gram de material amb 15 mL de cadascuna de les solucions metàl·liques preparades anteriorment, per separat, durant 48 hores. S'ha realitzat aquest procés tant per a la rapa de raïm amb una mida de partícula gran ($1.6 \leq \emptyset \leq 3.16$ mm) com per al marro de cafè amb una mida de partícula ($0.25 \leq \emptyset \leq 0.45$ mm). Transcorregut aquest temps s'han filtrat els tubs i s'ha rentat el material tres cops amb 15 mL d'aigua destil·lada. Llavors s'han posat a assecar les mostres a 60°C durant 48 hores, a 100°C durant dues hores i s'han analitzat mitjançant SEM-EDX. El temps d'acumulació dels espectres EDX va ser de 65 segons per a les partícules de rapa de raïm i de 95 segons per al marro de cafè.

4.5 Resultats i Discussió Adsorció de metalls en mescles binàries mitjançant rapa de raïm

4.5.1 Efecte del pH_i en l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).

S'ha investigat l'efecte del pH_i sobre la capacitat d'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) de la rapa de raïm en barreges equimolars Cr(VI)+Cu(II) i Cr(VI)+Ni(II). Per tal contrastar l'efecte que pot exercir un metall en l'adsorció de l'altre, s'han fet experiments amb solucions simples d'un únic metall i en alguns casos, en diferents etapes. En els següents apartats es presenten per separats els diferents resultats obtinguts.

4.5.1.1 Efecte del pH en l'extracció de Cr(VI) i Cu(II) en barreja equimolar Cr(VI) + Cu(II).

Posteriorment al contacte de la rapa de raïm amb les solucions de partida, a diferent pH_i , s'ha analitzat la fase líquida, determinant les concentracions de Cr total, Cu total, Cr(VI) i s'ha calculat el Cr(III) en solució. Els valors de pH_f , concentracions de crom total i coure d'equilibri, pels diferents pH_i estudiats es mostren a la Taula 4.

Taula 4. pH_f i concentració de crom i coure en funció dels pH_i de les solucions de barreges equimolars de Cr(VI) + Cu(II). C_{iM} 0.2 mM, $T= 20^\circ\text{C}$ i $t= 24$ hores.

pH_i	pH_f	$C_{f\text{Cr}(\text{tot})}(\text{mM})$	$C_{f\text{Cu}}(\text{mM})$
0.85	0.92	0.13	0.20
1.86	2.11	0.10	0.18
2.90	4.00	0.09	0.08
4.00	4.73	0.11	0.08
4.84	4.86	0.11	0.07
6.19	4.95	0.11	0.07

A la Taula 4 s'observen variacions considerables de pH de la solució després d'haver estat en contacte amb rapa de raïm en funció del pH_i . Per a pH_i inferiors a 3 no s'observa aquesta variació degut a les fortes condicions àcides. Per a valors de pH_i més moderats, com són pH_i 4, 5 i 6 s'obtenen pH_f molt semblants entre 4.7 i 5.

Al analitzar el crom present en la solució, s'ha observat que, en tots els casos el crom residual es trobava en forma de Cr(III). Tal com s'ha explicat anteriorment, en posar en contacte les solucions de Cr(VI) amb la rapa de raïm té lloc la reacció de reducció i es forma Cr(III), segons la reacció de reducció:



A la Taula 4 es pot veure que la concentració final de crom és més baixa quan el pH_i de la solució és 2.9, pel que es pot dir que aquest és el òptim per eliminar Cr(VI) en fer servir rapa de raïm com a material adsorbent.

Altres autors que han utilitzat materials vegetals per a l'adsorció de crom, com per exemple, clova d'avellana (Cimino *et al.*, 2000), *Shorea dasyphylla* (Kamari i Wan Ngah, 2010), suro, rapa de raïm, pinyol d'oliva i yohimbe (Fiol *et al.*, 2003) han observat també una disminució en l'eliminació de crom hexavalent al apropar-se el pH de la solució a la neutralitat. En aquest cas, cal tenir en compte que té lloc la formació de Cr(III) i aquest, s'adsorbeix més favorablement a valors de pH_i superiors al punt de càrrega zero de la rapa, pH_{pzc} 3.89, quan la superfície del material conté més carregues negatives que positives i, a més, no ha de competir amb els H^+ del medi. Així doncs, per eliminar el Cr(VI) present en la solució inicial, el valor de pH_i ha de ser prou àcid per a que hi hagi protons per reduir el Cr(VI), però alhora el pH_f ha de ser prou bàsic per a que sigui favorable a l'adsorció del Cr(III) format.

Aquest pH_i determinat com a òptim ha estat també definit per com a més idoni en altres estudis d'adsorció de crom individual o en barreges amb biomaterials, com ara escorça de *Shorea dasyphylla*, *Pinus roxburghii* o diferents carbons actius sintetitzats a partir de biomaterials (Selomulya *et al.*, 1999; Rais *et al.*, 2005; Kamari i Wan Ngah, 2010), tot i que en un estudi en que s'ha utilitzat aigües residuals generades en una unitat de recobriment de crom que conté barreges de Cu, Fe, Ni, Zn i Cr(VI), s'ha determinat el pH_i 2 com a òptim per a l'adsorció de crom, en utilitzar *Saccharomyces cerevisiae* (Parvathi i Nagendran, 2007).

Pel que fa al coure, les concentracions finals més altes s'obtenen per pH inicials 1 i 2, fet que és pot explicar per la competició amb els H^+ i els ions Cu(II) pels mateixos llocs actius de la superfície de la rapa de raïm i suggereix que un dels mecanismes d'adsorció que té lloc en l'adsorció Cu(II) amb rapa és l'intercanvi iònic (Villaescusa *et al.*, 2004). A partir de $pH_i \geq 2.9$ l'adsorció de Cu(II) és pràcticament igual i pH final de la solució evoluciona cap a valors més alts i, per tant més favorables a l'adsorció de coure. En nombrosos estudis en que s'han utilitzat materials vegetals, com ara escorça de *Shorea dasyphylla*, s'ha determinat que l'adsorció de coure està molt desfavorida a pH àcid (Kamari i Wan Ngah, 2010; Ahmady-Asbchin *et al.*, 2013; Khan *et al.*, 2013).

Les variacions de concentració final obtingudes pels diferents pH_i indiquen que l'adsorció, tant de Cr(VI) com de Cu(II), és altament dependent del pH.

S'han representat els valors de capacitat d'adsorció calculada pel crom (q_{Cr}), coure (q_{Cu}) i la capacitat total, com a suma del mols d'ambdós metall (q_{tot}) a la Figura 1.

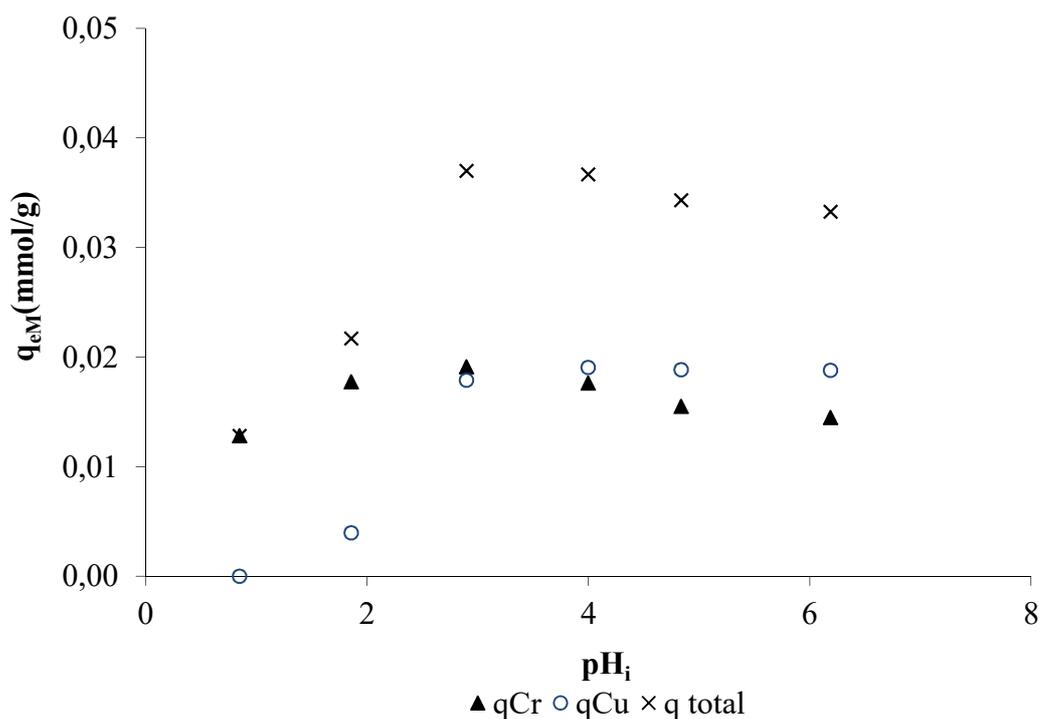


Figura 1. Capacitat d'adsorció de la rapa de raïm per al crom, coure i capacitat total en funció del pH inicial. C_{iM} 0.2 mM Cr(VI) + 0.2 mM Cu(II) $T= 20^\circ C$ i $t= 24$ hores.

A la Figura 1 es pot veure la baixa adsorció de crom i coure a pH molt àcids, mentre que la millor adsorció total de crom i coure s'obté quan el pH_i de la solució es troba entre 3 i 4.

Com es pot veure a la Figura 1, la capacitat d'adsorció de crom incrementa en incrementar el pH de la solució fins a arribar a un pH_i de 3, a partir d'aquest pH_i la capacitat d'adsorció disminueix lleugerament en incrementar el pH. El valor de q_{total} és més alt a pH_i 3 i, per tant, s'ha seleccionat aquest pH per portar a terme l'eliminació simultània de Cr(VI) i Cu(II).

1) Efecte de la presència d'un metall carregat en la rapa en l'adsorció d'un altre metall.

Per tal de determinar si el crom adsorbit afecta a l'adsorció de Cu o si el Cu adsorbit afecta a l'adsorció de Cr, s'ha portat a terme experiments l'adsorció en dues etapes, posant en contacte cadascun dels dos metalls amb la rapa de raïm de manera individual. A la primera etapa s'han posat en contacte diferents solucions de Cr(VI) i Cu(II) en solució simple a diferents pH_i amb rapa de raïm. Posteriorment en una segona etapa s'ha posat en contacte la mateixa rapa amb una solució de Cu(II) si a la primera etapa s'ha carregat amb crom, o bé Cr(VI) si a la primera etapa s'ha carregat amb Cu(II).

1.1) Efecte del Cr(VI) en l'adsorció de Cu(II), en funció del pH_i .

Per determinar l'efecte de la presència d'ions de crom sobre el materials en l'adsorció d'ions de Cu(II) es comparen els resultats obtinguts en portar a terme els experiments d'adsorció d'una solució simple de Cu(II), d'una barreja equimolar Cr(VI) + Cu(II) i d'una solució simple de Cu(II) després d'haver estat adsorbit crom. A la Taula 5 es mostren els valors de concentració final de coure obtinguts per als tres casos.

Taula 5. Concentracions de coure a l'equilibri després de l'adsorció amb rapa d'una solució simple de Cu(II), d'una barreja Cr(VI) + Cu(II) i d'una solució de Cu(II) amb rapa després de l'adsorció de Cr(VI). $C_{iCu(II)}$ 0.2 mM, T= 20 °C. Barreges t=24h, Simple Cu(II) i Cu(II) segona etapa t=2h.

pH_i	C_{fCu}(mM)		
	Simple	Barreges	Després crom
0.83	0.20	0.20	0.19
1.86	0.17	0.18	0.17
2.88	0.09	0.08	0.07
3.99	0.07	0.08	0.03
4.89	0.07	0.07	0.02
6.00	0.06	0.07	0.02

Com es pot veure a la Taula 5, en tots els casos s'obté una concentració de coure més baixa com més bàsic és el pH_i, amb concentracions de coure més baixes a pH_i 5 i 6. Quan es posa en contacte el coure amb la rapa carregada amb crom s'obté una concentració final de coure més baixa en la solució simple de Cu(II) i les barreges Cr(VI) + Cu(II). Les concentracions d'equilibri de coure en el cas de les solucions simples i per a les barreges són molt semblants. Aquest resultat, expressats com a percentatge d'eliminació en els tres casos es mostren a la Figura 2.

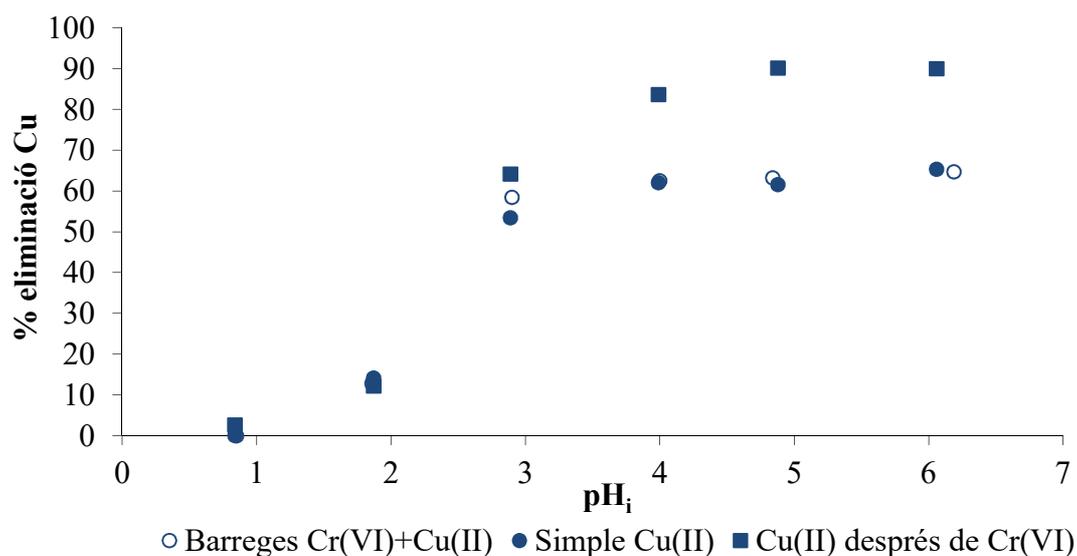


Figura 2. Eliminació de Cu(II) amb rapa en solució simple de Cu(II), en barreja Cr(VI) + Cu(II) i de Cu(II) amb rapa després de l'adsorció de Cr(VI). $C_{Cu(II)}$ 0.2 mM, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Barreges $t=24\text{h}$, Simple Cu(II) i Cu(II) segona etapa $t=2\text{h}$.

A la Figura 2 es pot veure com el % d'eliminació de coure a pH_i 1 i 2 és molt semblant en tots els casos, per tant el Cr(VI) no afecta l'adsorció de Cu(II) a aquests pH_i 's. Per a $\text{pH}_i \geq 3$ es comencen a diferenciar els % d'eliminació de Cu i, aquests es mantenen constants per a $\text{pH}_i \geq 4$. En el cas de les barreges Cr(VI) + Cu(II) i per a la solució simple de Cu(II) els % d'eliminació de Cu(II) són molt semblants a tots els pH_i , només en el cas de pH_i 3 s'aprecia una petita diferència en l'adsorció. Segons aquests resultats, deduïm que la presència de Cr(VI) en solució no afecta a l'adsorció de Cu(II) en les condicions d'aquest estudi.

En portar a terme l'eliminació de coure després que el material contingui crom s'obté una eliminació de Cu(II) més alta que quan s'utilitza en rapa nova. Aquest fet indica que l'adsorció de crom deixa el material més disponible per a l'adsorció de coure. Això podria ser degut a la modificació de grups funcionals de la rapa per la reducció del Cr(VI) en la primera etapa. Aquesta reacció, que consumeix protons pot fer desaparèixer protons de la superfície de la rapa de raïm, observant un augment de pH de la solució. Aquest consum de protons es pot constatar quan s'observen els pH final de les solucions. En general, s'observa que a partir de pH inicial 3, al portar a terme l'adsorció de Cu(II) en una segona etapa la solució final assolix un pH_f més bàsic que

quan s'adsorbeix Cu(II) en rapa no carregada amb crom. Per a veure aquest efecte, a la Figura 3 es representen les concentracions finals de Cu(II) en adsorbir una solució simple de Cu(II), una barreja Cr(VI) + Cu(II) i en adsorbir Cu(II) després de Cr(VI) en funció del pH_f .

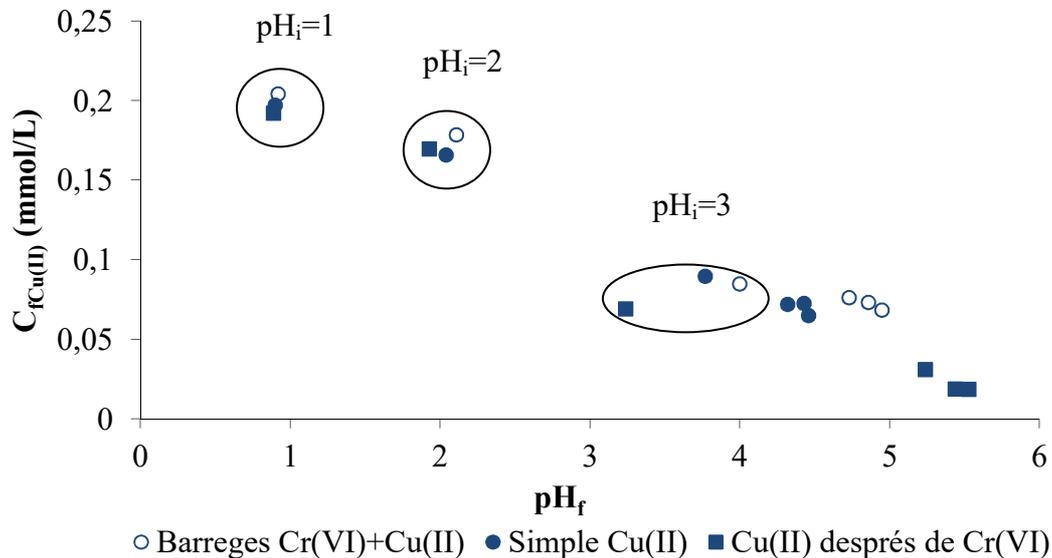


Figura 3. $C_{f\text{Cu(II)}}$ de la solució després de l'adsorció a partir d'una solució simple de Cu(II), d'una barreja Cr(VI) + Cu(II) i d'una solució Cu(II) amb rapa després de l'adsorció de Cr(VI), en funció del pH final. $C_{i\text{Cu(II)}}$ 0.2 mM, $T=20^\circ\text{C}$. Barreges $t=24\text{h}$, Simple Cu(II) i Cu(II) segona etapa $t=2\text{h}$.

Com es pot veure a la Figura 3, hi ha una relació lineal entre la $C_{f\text{Cu(II)}}$ i el pH_f de la solució: a pH final àcids, la concentració de Cu(II) és més alta. Per a pH_i 1 i 2 en tots els casos, s'obtenen valors de pH_f i $C_{\text{Cu(II)}}$ molt semblants. A pH_i 3, els valors de pH_f i $C_{f\text{Cu(II)}}$ es comencen a diferenciar però a partir de pH_i 4 els valors de pH_f obtinguts per a cada tipus de solució (Cu(II) simple, Cr(VI)+Cu(II), o Cu(II) després de Cr(VI)) són molt similars, obtenint-se els pH's més àcids per a les solucions simples, seguit de les barreges, mentre que els pH finals de les solucions de Cu(II) després de l'adsorció Cr(VI) són els més bàsics. La major basicitat de les barreges respecte a les solucions de coure simple es pot explicar per la reducció del Cr(VI) a Cr(III) que provoca l'augment del pH de la solució. Quan s'ha portat a terme l'adsorció de coure amb material carregat amb crom, s'observa una diferència considerable en la variació de pH, si es compara amb la solució de coure simple, aquesta variació només pot ser causada per diferències en el material. La reducció del Cr(VI) en una etapa prèvia pot haver consumit els

protons de la superfície provocant que es creïn llocs actius i, per tant que poden afavorir l'adsorció de metalls divalents com el Cu(II).

Per conèixer millor els canvis que provoca l'adsorció de Cr(VI) sobre als grups àcids de la superfície de la rapa de raïm, s'ha posat en contacte la rapa de raïm amb una solució de Cr(VI) 20 mM a pH_i 3 i s'han valorat els grups àcids del material després del contacte amb el crom. Els resultats obtinguts s'han comparat amb els que presenta la rapa de raïm originàriament i es mostren a la Taula 6.

Taula 6. Grups àcids en la superfície de la rapa de raïm original i després del contacte amb Cr(VI) a pH_i 3.

	Original	Després contacte amb Cr(VI)
Tots els grups (mmol/g)	1.37	2.06
Carboxílics forts (mmol/g)	0.45	0.48
Carboxílics febles (mmol/g)	0.14	0.23
Grups fenòlics (mmol/g)	0.77	1.34

A la Taula 6 es pot veure com el nombre de grups àcids totals després de posar en contacte la rapa de raïm amb una solució 20 mM en Cr(VI) incrementa considerablement. Aquest increment de grups àcids es deu principalment a l'increment de grups àcids fenòlics, tot i que els grups carboxílics febles també s'incrementen lleugerament, mentre que els grups carboxílics forts s'incrementen lleugerament en la rapa de raïm després del contacte amb crom. Segons Jorge *et al.*, 1999 i Nakano *et al.*, (2001) en els materials vegetals, l'oxidació amb Cr(VI) provoca la formació de grups carboxílics. Així doncs, la major adsorció de coure amb rapa de raïm quan prèviament s'ha adsorbit Cr(VI) o bé en barreges, està d'acord amb aquest fet.

Com es pot veure a Taula 6, els grups àcids que es troben sobre la superfície de la rapa de raïm pateixen modificacions en estar en contacte amb Cr(VI). Aquest fet podria explicar que s'estiguin generant nous llocs actius als quals pot enllaçar-se metalls catiónics com el Cu(II) o el Cr(III). Altres autors que han portat a terme l'adsorció de Cr(VI) sobre fibra de coco han apreciat també la formació de nous llocs actius (Shen *et al.*, 2010).

1.2) Efecte del Cu(II) en l'adsorció de Cr(VI), en funció del pH_i.

Per determinar l'efecte de la presència d'ions Cu(II) en l'adsorció de Cr(VI) es comparen els resultats obtinguts en portar a terme l'adsorció de les solucions simples de Cr(VI), barreges Cr(VI) + Cu(II) i de solucions simples de Cr(VI) amb rapa després d'haver adsorbit Cu(II). Les concentracions de crom a l'equilibri obtinguda en els tres casos es mostra a la Taula 7.

Taula 7. Concentracions de crom d'equilibri, després de l'adsorció amb rapa d'una solució simple de Cr(VI), d'una barreja Cr(VI) + Cu(II) i, d'una solució de Cr(VI) amb rapa després de l'adsorció de Cu(II), en funció dels pH_i C_{iM} 0.2mM, T=20°C, t= 24 hores.

pH _i	C _{fCr} (mM)		
	Simple	Barreges	Després Cu
0.83	0.14	0.13	0.09
1.86	0.10	0.10	0.06
2.88	0.04	0.09	0.02
3.99	0.04	0.11	0.04
4.89	0.05	0.11	0.05
6.00	0.04	0.11	0.06

Primer de tot, cal dir que en tots els casos s'ha detectat que la reducció de Cr(VI) a Cr(III) és total. Com es pot veure a la Taula 7, les concentracions de crom més baixes s'ha assolit a pH_i 3, pH determinat com a òptim per a l'eliminació de crom hexavalent amb rapa.

De la mateixa manera que succeeix amb el Cu(II), s'obté una concentració de crom més baixa quan es produeix l'adsorció de Cr(VI) amb rapa carregada amb Cu(II). En portar a terme l'adsorció simple de Cr(VI) i de barreges Cr(VI) + Cu(II), s'obtenen concentracions de crom a l'equilibri molt semblants per a pH_i 1 i 2 i, partir de pH_i 3 es diferencien.

A la Figura 4 es mostra el % d'eliminació de crom en els tres casos estudiats.

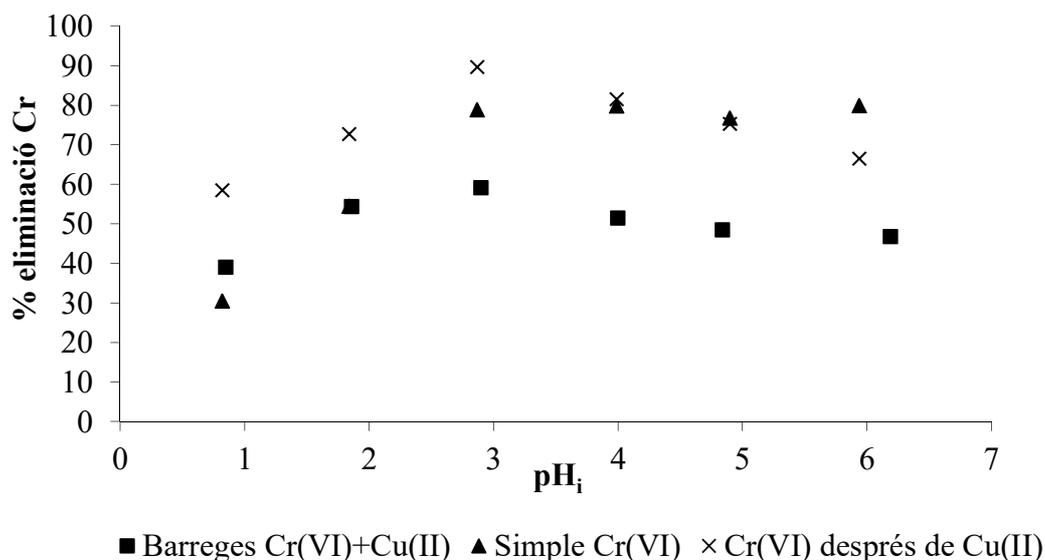


Figura 4. Eliminació de crom després de l'adsorció amb rapa d'una solució simple de Cr(VI), d'una barreja Cr(VI) + Cu(II) i, d'una solució de Cr(VI) amb rapa després de l'adsorció de Cu(II), en funció dels pH_i. C_{iM} 0.2mM, T=20°C, t= 24 hores.

Com es pot veure a la Figura 4, a partir de pH 2, el % d'eliminació de crom en el cas de la barreja Cr(VI) + Cu(II) és més baix que en el cas de la solució simple de Cr(VI). Tenint en compte que la totalitat del crom s'ha reduït, aquest fet sembla indicar que la presència de Cu(II) en solució afecta l'adsorció del Cr(III), probablement per competència amb els ions de Cu(II) pels mateixos llocs actius.

Un altre aspecte que es pot observar a la Figura 4, és que, a pH inicials àcids, el percentatge d'eliminació de crom és més gran quan s'ha portat a terme l'adsorció de Cr(VI) amb rapa carregada amb Cu(II) que amb rapa inicial. A la Figura 5 es mostren les concentracions de crom en solució en funció del pH final de les solucions.

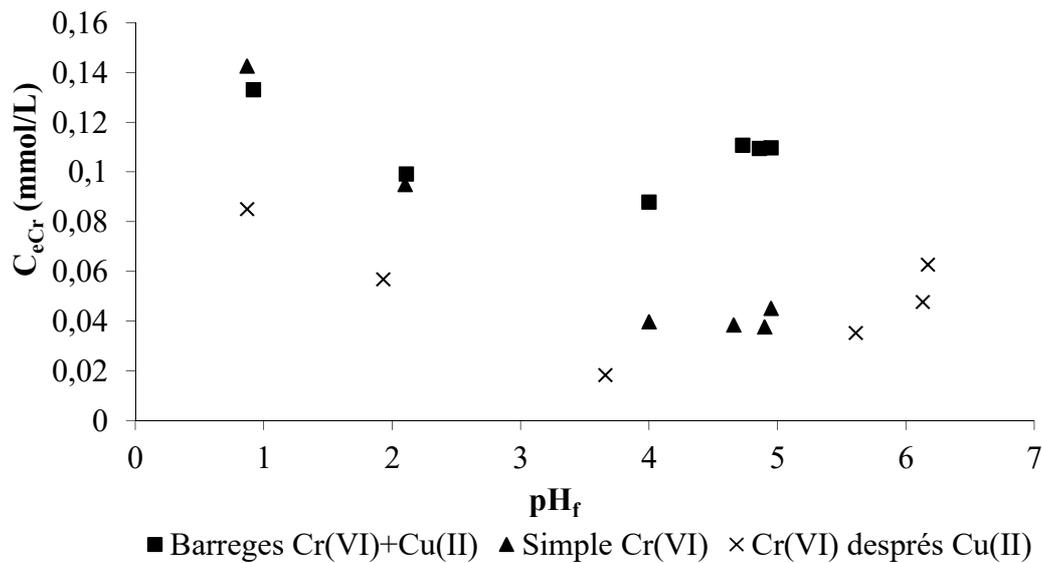


Figura 5. Concentració final de crom i pH_f obtinguts per a diferents experiments d'adsorció amb diferent pH_i en barreges de Cr(VI) + Cu(II), solucions simples de Cr(VI) i portant a terme l'adsorció de Cr(VI) després de l'adsorció de Cu(II) en fer servir rapa de raïm. C_{im} 0.2 mM, T=20°C, t= 24 hores.

Com es pot veure a la Figura 5, quan els pH finals són molt àcids, inferiors a 4, l'adsorció amb rapa carregada amb coure és més favorable comparada amb la rapa inicial, fet que indica que el coure que es troba a l'interior de la rapa actua d'alguna forma en la seva adsorció. En canvi, no es veu aquest efecte quan les solucions finals es troben a pH superiors a 4. Per a la solució simple i barreges a pH_i moderadament àcids, com són 4, 5 i 6, les solucions finals tendeixen a assolir un pH_f proper i diferent per a cada tipus de solució i rapa utilitzada. En posar en contacte una solució de Cr(VI) amb rapa carregada amb coure, els valors de pH_f que s'obtenen són més elevats, el que podria indicar que la superfície conté menys grups àcids, probablement per la seva eliminació durant l'adsorció del coure en la primera etapa. En portar a terme l'adsorció en una sola etapa, en el cas de les barreges i de la solució simple de Cr(VI) s'assoleixen pH_f menys bàsics i molt semblants, tot i la diferència en la concentració final del crom que queda en solució, constatant que el coure afecta a l'adsorció de crom.

A la Figura 5, s'observen dos comportaments diferenciats en portar a terme l'adsorció de Cr(VI) després de l'adsorció de Cu(II). El primer es troba a valors pH_i entre 1 i 4, on la concentració de crom a l'equilibri disminueix en augmentar el pH_i. Aquest fet s'explica perquè en incrementar el pH_i disminueix la competència entre els protons i els

cations de Cr(III) i, per tant, l'adsorció de Cr(III) s'està afavorint. El segon comportament s'observa a pH_i moderadament àcids entre 4, 5 i 6, augmentant la $C_{e\text{Cr}}$ en augmentar el pH_i . Aquest fet pot ser degut a que a aquests pH_i , s'han adsorbit més ions Cu(II) sobre la rapa de raïm a la primera etapa d'adsorció que poden competir amb els ions Cr(III) de la segona etapa, dificultant la seva adsorció. Aquest increment de $C_{e\text{Cr(III)}}$ en incrementar el pH_i s'observa també en les barreges en passar de pH_i de 3 a 4.

Cal comentar que mitjançant aquests experiments no podem saber la proporció Cr(III)/Cr(VI) que es troba adsorbit el Cr sobre la superfície de la rapa de raïm

4.5.1.2 Efecte del pH en l'extracció de Cr(VI) i Ni(II) en barreja equimolar Cr(VI) + Ni(II).

De la mateixa manera que s'ha fet anteriorment a l'apartat 1.1) per a la barreja Cr(VI)-Cu(II), després de posar en contacte de la rapa de raïm amb les solucions de partida a diferent pH_i , s'ha determinat les concentracions de Cr total, Ni(II), Cr(VI) i Cr(III) a la fase líquida. Els valors de pH_f i, concentracions de crom total i níquel a l'equilibri pels diferents pH_i es mostren a la Taula 8.

Taula 8. pH_f i concentracions de crom i níquel en funció dels pH_i de les solucions de barreges equimolars de Cr(VI) + Ni(II). T= 20°C, C_{iM} 0.2 mM i t= 24 hores.

pH_i	pH_f	$C_{f\text{Cr}(\text{III})}$ (mM)	$C_{f\text{Ni}(\text{II})}$ (mM)
1.02	1.10	0.19	0.20
2.03	2.29	0.08	0.19
3.06	4.21	0.04	0.11
4.06	4.68	0.03	0.09
4.91	4.82	0.03	0.09
5.96	4.92	0.04	0.09

De manera similar al que s'ha observat anteriorment per a les barreges equimolars de Cr(VI) i Cu(II), tot el crom final present en solució es troba en forma de Cr(III). Com es pot veure a la Taula 8, el pH_f varia considerablement per a valors de pH_i 3, 4, 5 i 6, obtenint valors de pH_f molt semblants entre 4 i 5. Per a tots els valors de pH_i la totalitat del Cr(VI) inicial s'ha reduït a Cr(III). La concentració de crom més baixa s'obté per a pH_i 4 i 5. En el cas del níquel, també la seva adsorció en la barreja està afavorida per pH

superiors a 4. El comportament de l'adsorció de níquel és similar al que s'observa per al coure i els resultats també suggereixen que la competència entre el Ni(II) i els protons és molt important a valors de pH àcids. A la Figura 6 es representen els valors de capacitat d'adsorció de crom, níquel i total (q_{Cr} , $q_{Ni(II)}$ i q_{tot}) en funció del pH_i .

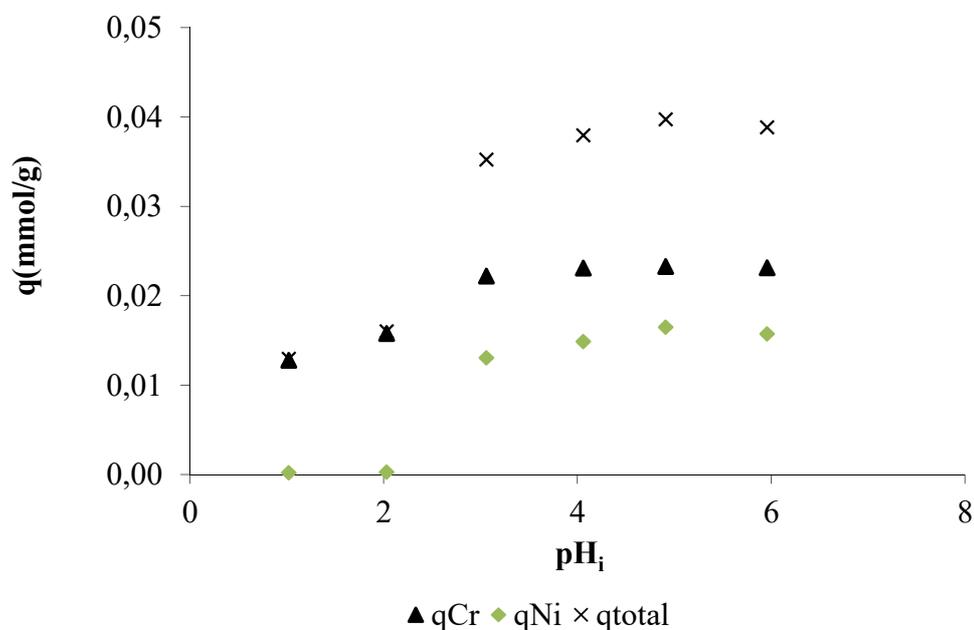


Figura 6. Capacitat d'adsorció de la rapa de raïm per al crom, níquel i total per a barreges equimolars Cr(VI) + Ni(II) a diferents pH_i . C_{iM} 0.2 mM, $T= 20^\circ C$ i $t= 24$ hores.

Com es pot veure a la Figura 6, la capacitat d'adsorció de la rapa de raïm per al Ni(II) és més gran com més gran és el pH_i i es produeix una adsorció més gran per a $pH_i \geq 3$. Per a valors de pH_i més petits de 3 l'adsorció de Ni(II) és més baixa. Aquests fet es pot explicar per la major competència entre el Ni(II) i els protons. D'altra banda, les capacitats d'adsorció de Cr més altes s'han obtingut per a valors de pH_i superiors a 3 i és molt similar per als valors de pH_i 4, 5 i 6. Els valors de q_{tot} més alts s'obtenen per als valors de pH_i 3, 4, 5 i 6.

Tenint en compte que la totalitat del Cr(VI) inicial es troba reduït en forma de Cr(III), la menor adsorció de crom per a solucions amb pH_i baixos és deguda a la competència entre els cations Cr(III) i H^+ .

4.5.2 Efecte del temps de Contacte en l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).

L'objectiu que es pretén assolir en estudiar el temps de contacte entre la rapa de raïm i la solució és determinar el temps necessari per arribar a l'equilibri quan es posen en contacte diferents solucions metàl·liques de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni, i comprovar si la presència d'un altre metall en solució afecta en la velocitat d'adsorció d'un metall. Per aquest motiu, també s'han fet experiments en solució simple d'un únic metall. S'han fet estudis cinètics d'adsorció de solucions simples de Cr(VI), Cu(II), Ni(II) i de barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). S'ha utilitzat en totes les solucions un valor de pH_i 3, ja que aquest ha resultat ser el pH_i òptim per a l'adsorció de barreges de Cr(VI) + Cu(II) i, s'ha trobat com a un pH adequat també a les barreges de Cr(VI) + Ni(II). Addicionalment s'ha estudiat també l'adsorció de Cu(II) a pH_i 5 i, Ni(II) a pH_i 4 donat que aquests, es troba dins el rang òptim d'adsorció per al Cu(II) i Ni(II).

Un cop obtingudes les dades experimentals, s'han ajustat models cinètics d'adsorció per a tots els casos d'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).

4.5.2.1 Adsorció de solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) en funció del temps de contacte.

1) Adsorció de Cu(II) en solució simple i en barreja Cr(VI) + Cu(II) en funció del temps de contacte.

Tenint en compte els resultats de pH, s'han realitzat assajos d'adsorció amb rapa a diferents temps de contacte, amb solucions simples de Cu(II) a pH_i 3 i 5, mentre que per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) s'ha realitzat a pH_i 3, pH d'adsorció òptim per a l'eliminació dels dos components de la barreja. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 7.

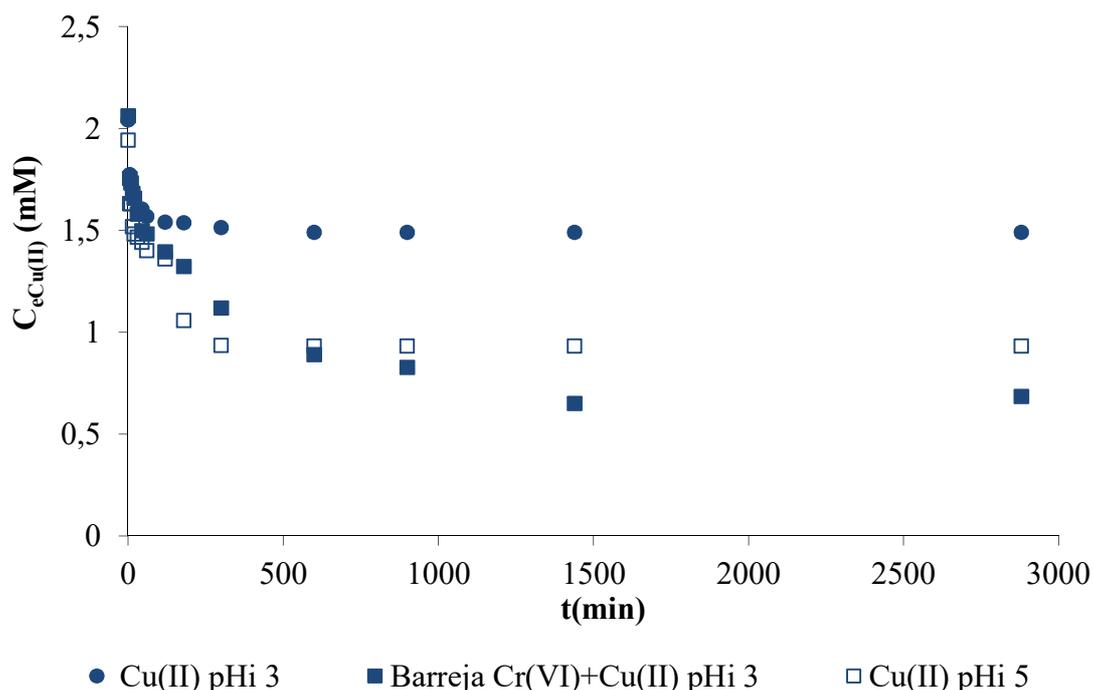


Figura 7. Concentracions de Cu(II) en solució en funció del temps de contacte per a les solucions simples de Cu(II) a pH_i 3 i 5 i, per a la barreja Cr(VI) + Cu(II) a pH_i 3. C_{im} 2 mM i T= 20°C.

Com es pot veure a la Figura 7, per a les solucions simples de Cu(II) tant a pH_i 3 com 5, el temps d'equilibri és de 300 minuts (5 hores). També s'observa com el temps necessari per assolir l'equilibri, en el cas de les barreges, és més gran i s'incrementa fins a 1440 minuts (24 hores).

En el cas de les solucions simples de Cu(II), com era d'esperar, s'observa com la concentració a l'equilibri és més baixa quan el pH_i és 5. Cal destacar que en les solucions en barreja amb crom s'obtenen concentracions finals de Cu(II) més baixes que per a les solucions simples de Cu(II) a pH_i 3 i 5, el que indica que la presència de crom afavoreix l'eliminació del coure. Una possible explicació a aquesta millor adsorció pot ser pel canvi de pH que es produeix a la solució. Si s'observen els valors de pH_f assolit en cada cas, com es pot veure a la Figura 8, els valors més grans de pH es troben en les solucions en barreja.

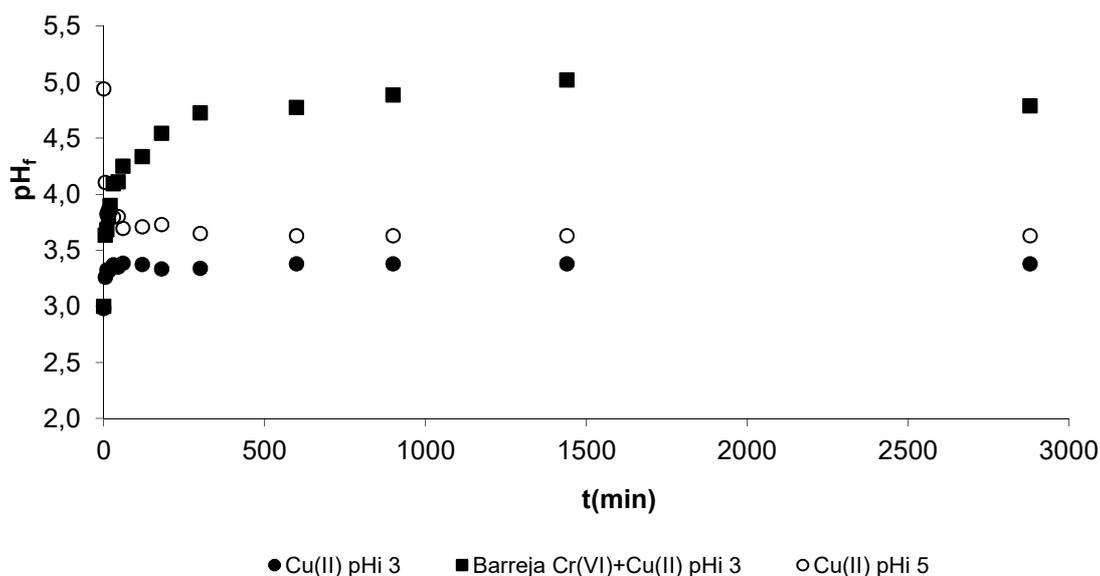


Figura 8. Evolució del pH en funció del temps de contacte per a les solucions simples de Cu(II) a pH_i 3 i 5 i les barreges Cr(VI)+Cu(II) a pH_i 3. C_{iM} 2 mM i T= 20°C.

En el cas de les barreges, la reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III) provoca un augment considerable del pH, que afavoreix l'adsorció de Cu(II). En el cas de les solucions simples, la solució a pH_i 5 evoluciona cap a un pH més àcid, però favorable a l'adsorció de coure i, superior a la solució a pH_i 3, fet que explica la major adsorció observada. L'evolució del pH al llarg del temps en els dos casos és completament diferent, ja que quan el pH_i és 3 aquest incrementa en el temps, mentre que quan el pH_i és 5 aquest disminueix. El fet que tendeixin a igualar-se els valors de pH a l'equilibri en partir de diferents pH_i es pot atribuir a la capacitat amortidora de la rapa de raïm (Villaescusa *et al.*, 2011; Svecova *et al.*, 2006).

El fet que en el cas de les barreges el pH de la solució estigui canviant durant més temps en comparació amb les solucions simples explica que la cinètica d'adsorció del coure en barreja sigui més lenta, com s'ha vist a la Figura 7, i es necessiti més temps per assolir el temps d'equilibri.

Els resultats obtinguts estan d'acord amb els obtinguts anteriorment en estudiar l'efecte del pH_i.

2) Adsorció de Ni(II) en solució simple i en barreja Cr(VI) + Ni(II) en funció del temps de contacte.

El fet que el níquel sembla que sigui més sensible que el coure a l'efecte de la presència de H^+ ha portat a fer un estudi d'adsorció de níquel amb rapa a pH 3 i 4. L'evolució de les concentracions de Ni(II) que s'han obtingut per a les solucions a pH_i 3 i 4 es mostren a la Figura 9.

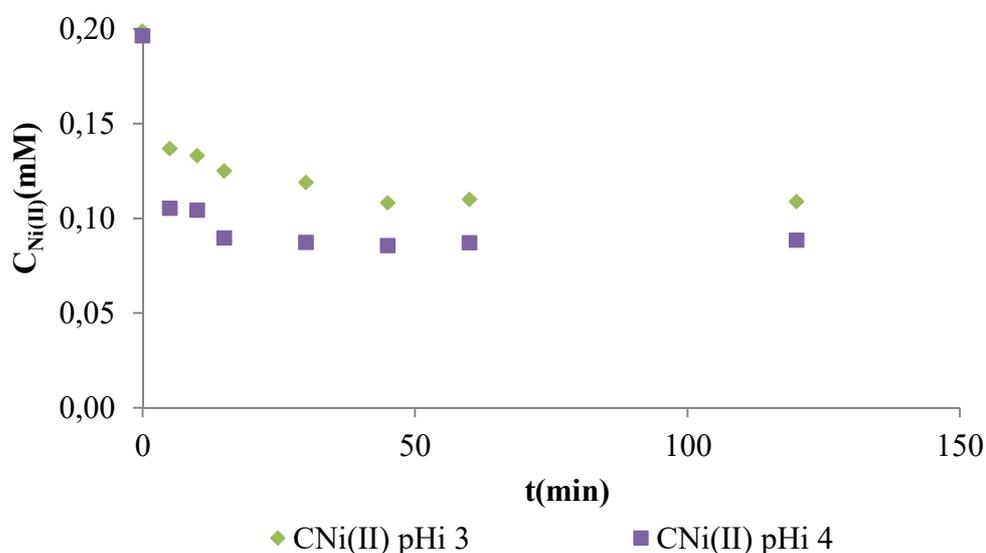


Figura 9. Concentració de níquel i evolució del pH en funció del temps de contacte per a pH_i 3 i 4. $C_{iNi(II)}$ 0.2 mM i $T=20^{\circ}C$.

Com es pot veure a la Figura 9, per a una mateixa concentració inicial de níquel es produeix més adsorció com més alt és el pH_i. El temps necessari per a assolir la concentració d'equilibri de Ni(II) als dos pH_i són molt semblants entre ells i, són d'aproximadament 40 minuts.

El fet que s'observi una adsorció a pH_i 4 més elevada està d'acord amb els resultats obtinguts anteriorment en estudiar l'efecte del pH_i.

L'evolució de la concentració de Ni(II) per a la barreja equimolar de Cr(VI) + Ni(II) a pH_i 3 es mostra a la Figura 10.

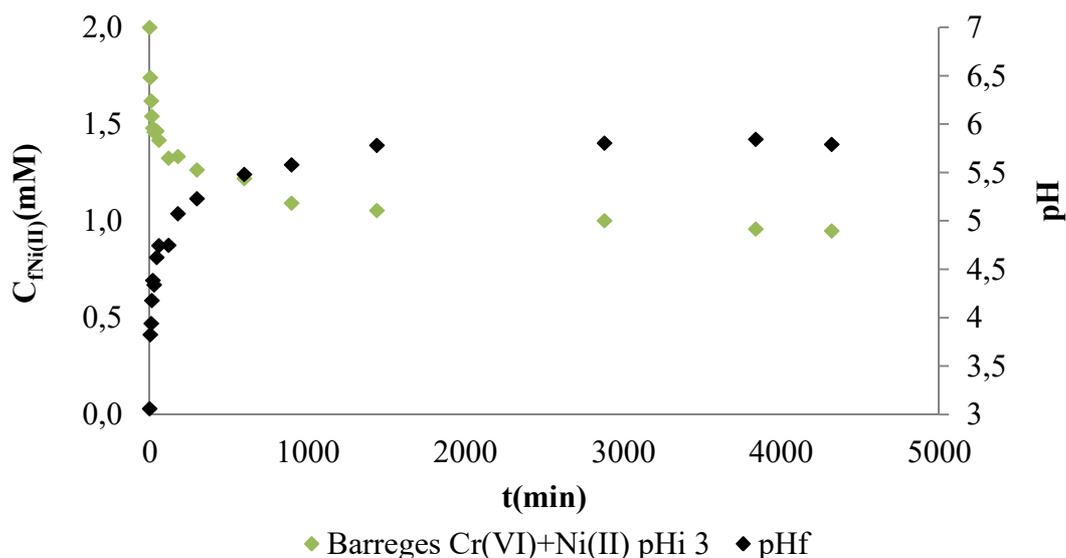


Figura 10. Concentració de Ni(II) en funció del temps de contacte per a una barreja equimolar Cr(VI) + Ni(II). C_{iM} 2 mM i $T=20^{\circ}\text{C}$.

Com es pot veure a la Figura 10, el temps necessari per assolir l'equilibri en l'adsorció de Ni(II) d'una barreja equimolar de Cr(VI) i Ni(II), s'assoleix en aproximadament 900 minuts (15 hores). Així doncs, el temps d'equilibri del metall divalent quan es troba en barreja amb crom hexavalent és més elevat que en cas de la solució simple (40 minuts), probablement a causa de l'increment de pH, com a conseqüència de la lenta reducció de Cr(VI) a Cr(III).

3) Adsorció de Cr(VI) en solució simple, en barreges Cr(VI) + Cu(II) i en barreges Cr(VI) + Ni(II) en funció del temps de contacte.

S'ha estudiat també l'efecte que provoca el temps de contacte en l'adsorció de Cr(VI) posant en contacte rapa amb una solució simple de Cr(VI) i barreges equimolars de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) a pH_i 3. Les concentracions de crom residual de les solucions després de diferents temps de contacte es mostren a la Figura 11.

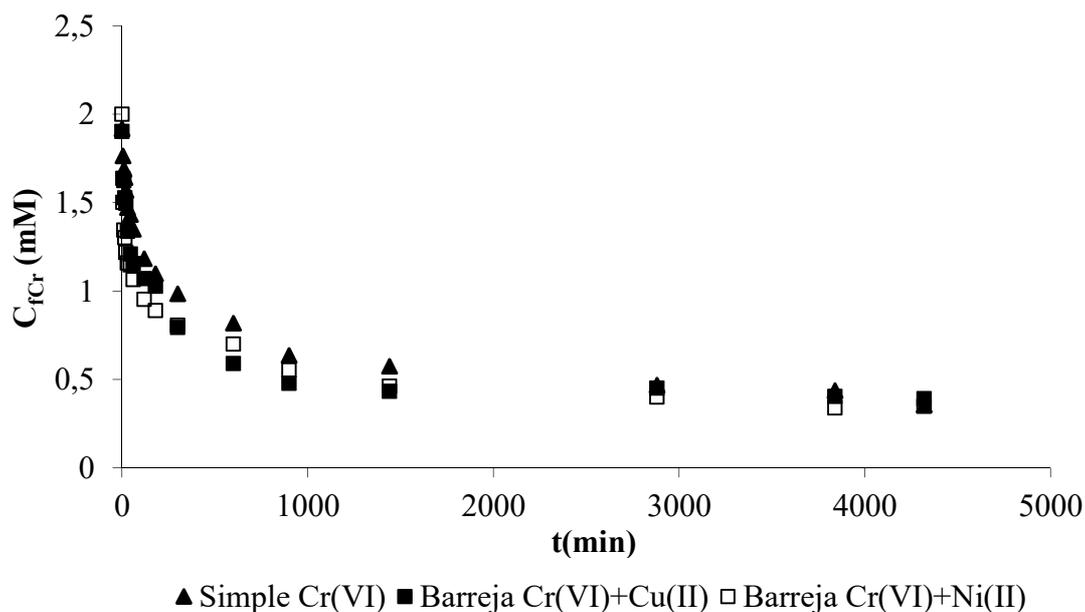


Figura 11. Concentracions de crom total en funció del temps de contacte per a una solució simple de Cr(VI) i una barreja de Cr(VI) + Cu(II). C_{iM} 2mM, pH_i 3 i T=20°C.

Com es pot observar a la Figura 11, per la solució simple de Cr(VI) i les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) s'assoleix l'equilibri en un temps de 2880 minuts (48 hores). La concentració de crom per a un determinat temps de contacte, abans d'assolir l'equilibri, és lleugerament més alta per a la solució simple de Cr(VI) que per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). Aquest fet indica que la cinètica de la solució simple de Cr(VI) és lleugerament més lenta que en cas de les barreges.

A la Figura 12 es mostra l'evolució del pH al llarg del temps en portar a terme l'adsorció d'una solució simple de Cr(VI) i de barreges equimolars Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).

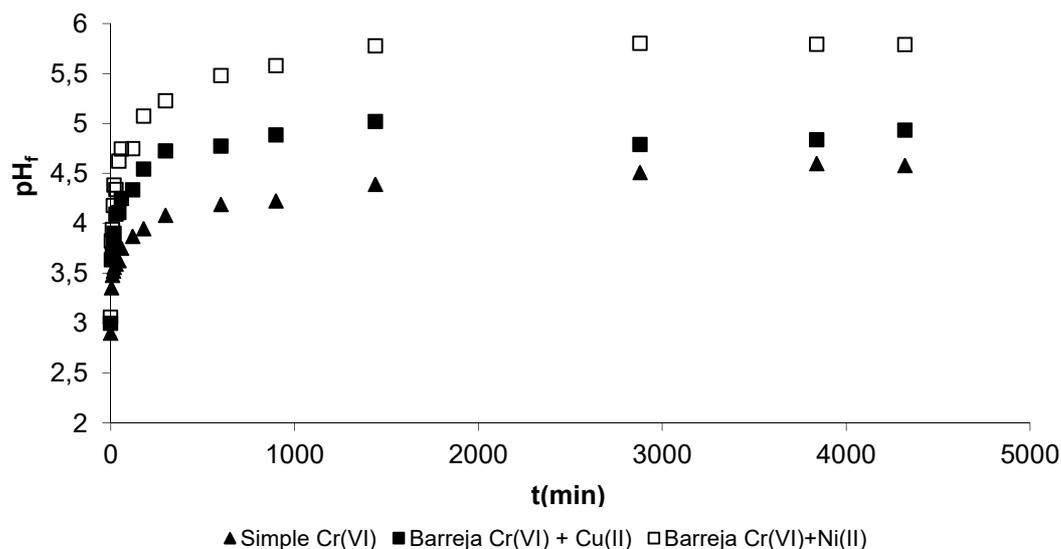


Figura 12. Evolució del pH en funció del temps de contacte d'una solució simple de Cr(VI) i barreges equimolars Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) amb rapa de raïm. C_{iM} 2 mM i $T=20^{\circ}\text{C}$.

Com es pot observar a la Figura 12, per un determinat temps de contacte, el pH_f de la solució de crom en barreja és superior al pH_f de la solució simple de Cr(VI). La diferència de pH entre la solució simple i les barreges és més gran per als temps de contacte inicials fins a 1440 minuts (24 hores). A partir de 2880 minuts (48 hores), la diferència de pH's és més petita i es manté constant.

La diferència de pH observada entre la solució de crom amb coure i níquel es pot explicar per la diferent quantitat de metall que queda adsorbit, de manera que quan més metall s'adsorbeix, més baix queda el pH de la solució per major alliberament de protons al medi. Comparant els resultats d'adsorció i pH final presentats a la Figura 7 i 8 i, a la Figura 10, per a una mateixa concentració inicial de metall i al mateix pH inicial, l'adsorció de Cu(II) en barreja és superior a l'adsorció de Ni(II) en barreja i, el pH final de la solució és més àcid. D'altra banda, el valor de pH de la solució també està relacionat amb la reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III). Tenint en compte això, els resultats de pH semblen indicar que la reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III) en presència de coure i níquel és més gran que per a la solució simple de Cr(VI), ja que el canvi de pH és major. Per a conèixer com té lloc la reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III) s'ha determinat l'evolució de les dues espècies de metall al llarg del temps. Per a la solució simple de Cr(VI) i les barreges Cr(VI) + Cu(II), les concentracions en solució a cada temps es mostren a la Figura 13.

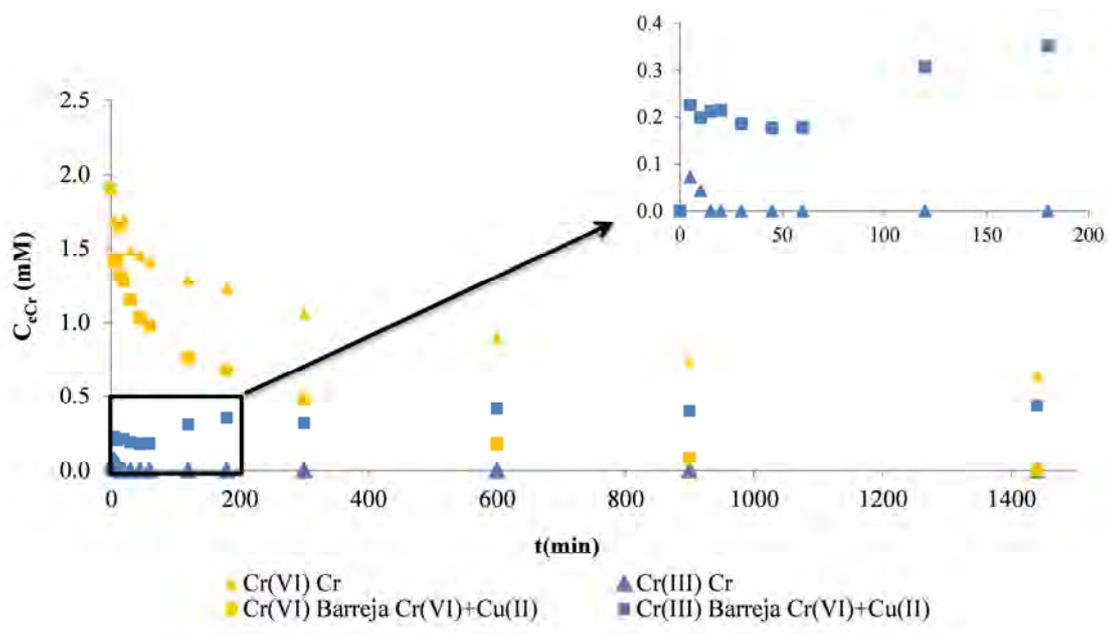


Figura 13. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) en solució als diferents temps de contacte amb rapa de raïm, per a la solució simple de Cr(VI) i la barreja Cr(VI)+Cu(II). C_{iM} 2 mM, $t=48h$ i $T=20^{\circ}C$.

Els aspectes a remarcar de la Figura 13 són que, en el cas de les barreges l'eliminació de crom hexavalent és més ràpida i, es pot eliminar tot el Cr(VI) en 1440 minuts (24 hores). Aquest temps coincideix amb el temps a partir del qual no incrementa el pH, fet que demostra la relació entre la reducció i el canvi de pH. El fet que la concentració de Cr(VI) disminueixi més ràpidament indica que en presència de Cu(II) afavoreix la reducció de Cr(VI) a Cr(III). En algun estudi s'ha demostrat que adsorció de metalls divalents, com Ca(II), mitjançant materials vegetals, provoca l'alliberament de protons en produir-se l'adsorció del metall (Ho i Ofomaja, 2005). Aquesta major reducció pot ser deguda la major presència de H^+ que s'alliberen de la rapa quan els ions de Cu(II) són adsorbits. Per altra banda, també s'observa una formació ràpida de Cr(III) que és alliberada a la solució en un primer moment, però part d'aquest s'adsorbeix durant els primers 60 minuts i va disminuint la seva concentració. A partir d'aquest temps, la concentració de Cr(III) en solució incrementa lleugerament fins assolir una concentració de Cr(III) residual de 0.4 mM. Sembla doncs que, tot i que pot continuar produint-se reducció de Cr(VI) a Cr(III), a partir de les 50 hores els llocs actius responsables de l'adsorció Cr(III) s'ha assolit la capacitat màxima d'adsorció de crom trivalent.

En el cas de la solució simple de Cr(VI), no es pot eliminar totalment el Cr(VI) de la solució inicial, però a diferència de la barreja, pràcticament tot que es troba en solució queda adsorbit al cap de poques hores. Aquests resultats suggereixen que quan no hi ha Cu(II) a la solució inicial, el Cr(III) pot adsorbir-se amb més facilitat sobre la rapa ja

que no ha de competir amb el Cu(II) quan es produeix la reducció del Cr(VI) a Cr(III), quedant aquest fixat sobre la rapa o bé, si és alliberat a la solució, després és adsorbit en forma de Cr(III).

En el cas de les barreges de Cr(VI) + Ni(II), també s'han observat diferències en l'evolució de les concentracions de Cr(VI) i Cr(III) al llarg del temps, quan es compara amb la solució simple de Cr(VI), tal com es pot veure Figura 14.

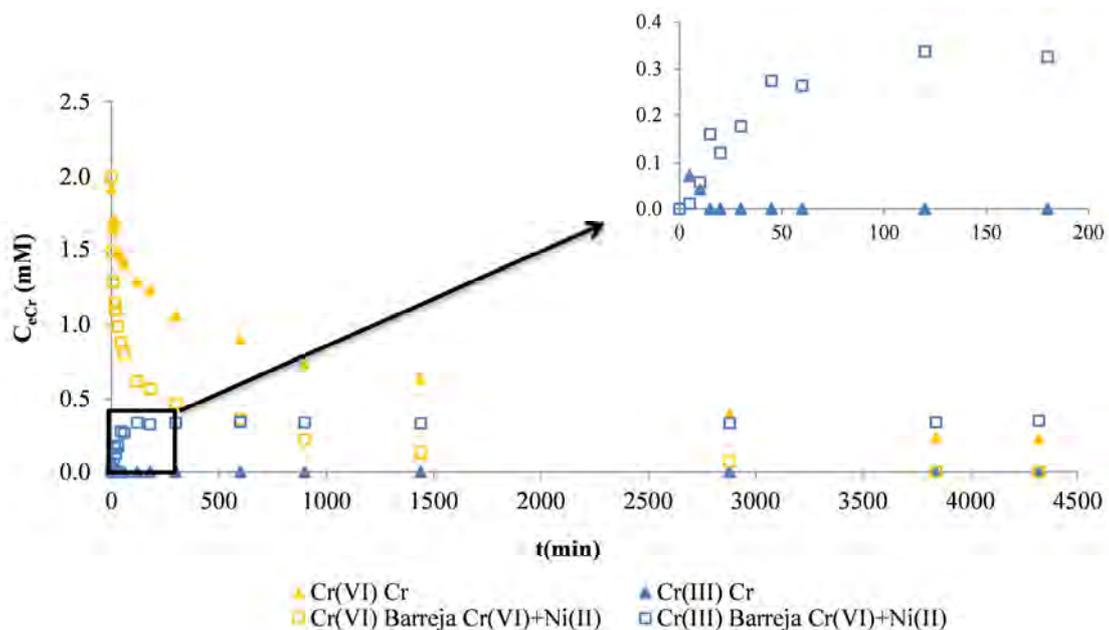


Figura 14. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) en solució per als diferents temps de contacte amb rapa de raïm, per a la solució simple de Cr(VI) i la barreja Cr(VI) + Ni(II). C_{iM} 2mM, $T=20^{\circ}\text{C}$ i $t=48\text{h}$.

Com es pot veure a la Figura 14, el comportament que presenta l'evolució de les concentracions de Cr(VI) i Cr(III) en el cas de les barreges Cr(VI) + Ni(II) és similar al que s'ha observat per a les barreges Cr(VI) + Cu(II). No obstant, a diferència de la barreja de Cr(VI) + Cu(II), la concentració de Cr(III) incrementa molt lentament en el temps i, en aquest cas, és pot detectar la seva aparició durant els primers minuts de contacte. La reducció de Cr(VI) per a les barreges de Cr(VI) + Ni(II) és més gran que per a la solució simple de Cr(VI). La concentració de Cr(III) que queda en solució per a la barreja de Cr(VI) + Ni(II) també és més alta que per a les solucions simples de Cr(VI), confirmant els resultats obtinguts amb la barreja amb coure.

Comparant els resultats entre la barreja de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II), a la Figura 15, es pot observar que la concentració de Cr(III) en solució de les barreges Cr(VI) +

Cu(II) és lleugerament més alta que per a les barreges de Cr(VI) + Ni(II) (els valors de concentració de Cr(III) residuals són de 0.4 mM i 0.34 mM respectivament).

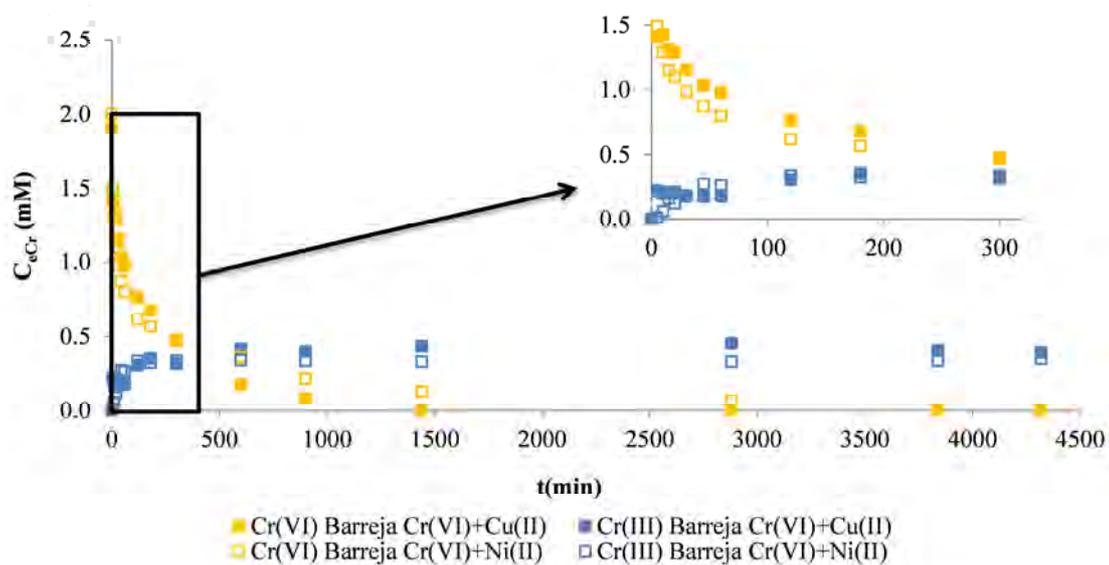


Figura 15. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) al llarg del temps per a barreges equimolars Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). C_{iM} 2mM, $t=48h$ i $T=20^{\circ}C$.

D'altra banda, l'evolució de la concentració de Cr(VI) en una primera etapa, fins a temps 300 minuts, té una velocitat d'eliminació més elevada en el cas de les barreges de Cr(VI) + Ni(II). A partir de 300 minuts, la concentració de Cr(VI) disminueix més ràpidament per a les barreges de Cr(VI) + Cu(II) i esdevé 0 a temps 1440 minuts (24 hores) mentre que per a les barreges de Cr(VI) + Ni(II), l'eliminació del crom hexavalent no és total fins a un temps de contacte de 3840 minuts(64hores).

La major adsorció de Cu(II) que de Ni(II), quan es troben en barreges amb Cr(VI), provoca que l'adsorció de Cu(II) alliberi més protons en solució que poden interaccionar amb el Cr(VI) per a reduir-lo. No obstant això, com es pot veure a la Figura 15, la reducció de Cr(VI) per a temps inicials té lloc de manera més ràpida per a les barreges de Cr(VI) + Ni(II) que per a les barreges de Cr(VI) + Cu(II). Aquest fet està d'acord amb el fet que, com s'ha observat a Figura 12, el pH obtingut per a les barreges Cr(VI) + Ni(II) canvia més ràpid i és més alt que l'obtingut per a les barreges Cr(VI) + Cu(II). El valor de pH més elevat obtingut per a les barreges Cr(VI) + Ni(II) explica també la major adsorció de Cr(III) en comparació amb les barreges de Cr(VI) + Cu(II).

4.5.2.2 Ajust models cinètics de pseudo-primer i pseudo-segon ordre a les dades experimentals d'adsorció per a solucions simples Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i en barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).

S'han aproximat els models cinètics de pseudo-primer i pseudo-segon ordre a les dades experimentals d'adsorció de les diferents solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i a les dades de barreges de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).

1) *Ajust model de pseudo-primer ordre.*

El model cinètic de pseudo-primer ordre de Lagergren (Lagergren, 1898) es pot expressar com es mostra a la Eq(2).

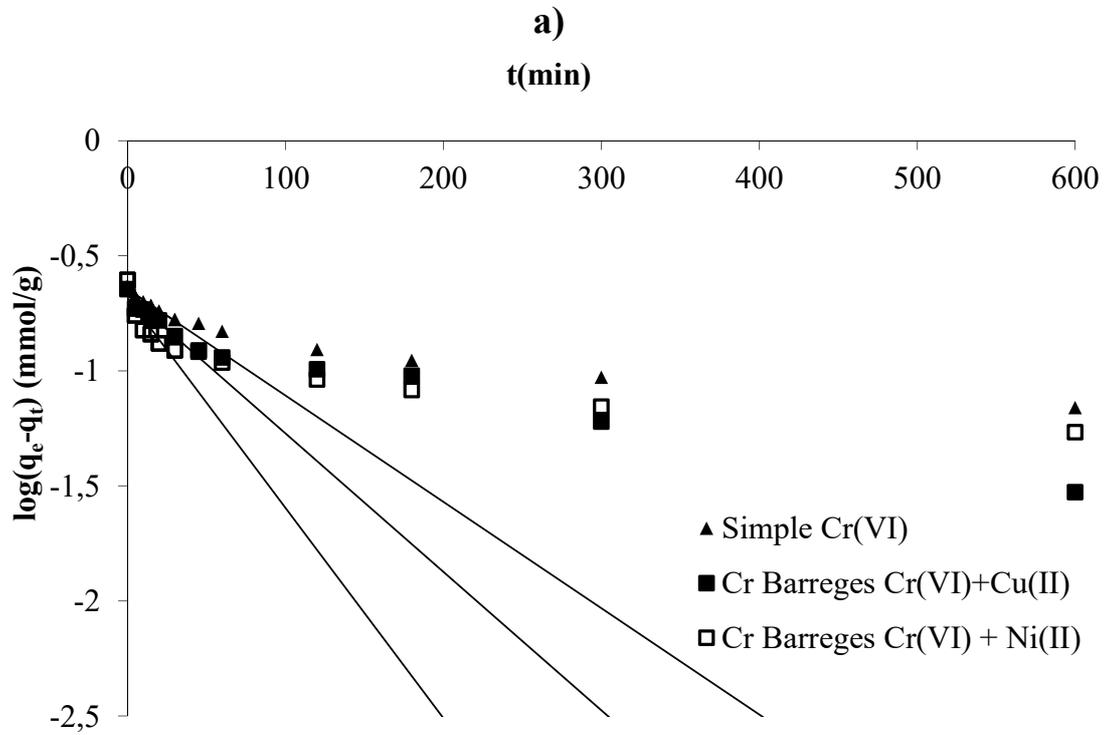
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq(2)}$$

On q_t (mmols/g) és la capacitat per a un determinat temps t (min), q_e (mmols/g) és la capacitat a l'equilibri i k_1 (L/min) correspon a la constant de velocitat del procés d'adsorció de pseudo-primer ordre.

La integració de la llei de velocitat després d'aplicar les condicions inicials $q_t=0$ a $t=0$ i finals $q_t=q_t$ a $t=t$, ens permet arribar a la Eq(3) (Ho i McKay, 1999), en representar gràficament els valors de $\log(q_e - q_t)$ en funció del temps. Si les dades segueixen el model cinètic de pseudo-primer ordre es pot aproximar a la recta de regressió lineal que es mostra a la Eq(3).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Eq(3)}$$

Els gràfics $\log(q_e - q_t)$ en funció del temps obtinguts en representar les dades experimentals de les cinètiques de la solució simple de Cr(VI), Cr barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II), simple Cu(II), Cu(II) barreges Cr(VI) + Cu(II) i Ni(II) barreges Cr(VI) + Ni(II) a pH_i 3 i les rectes de regressió lineal es mostren a la Figura 16.



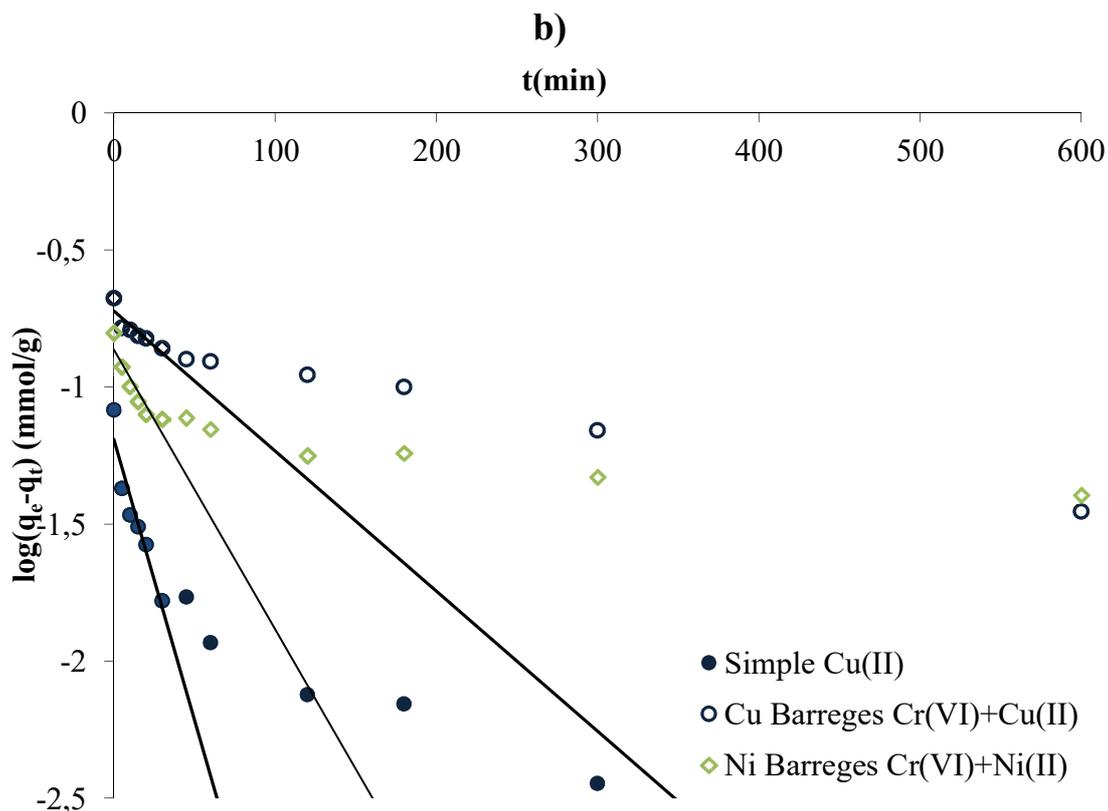


Figura 16. Dades experimentals linealitzades segons el model de pseudo-primer ordre i ajust lineal de les dades dels primers 30 minuts. a) crom solució simple Cr(VI), barreges Cr(VI)+Cu(II) i barreges Cr(VI)+Ni(II), b) coure solució simple Cu(II), barreges Cr(VI)+Cu(II) i níquel barreges Cr(VI) + Ni(II). pH 3, C_{iM} 2mM, $t=48h$, $T=20^\circ C$.

A la Figura 16 es pot veure com les dades linealitzades segons el model cinètic de pseudo-primer ordre s'ajusta a una recta durant els primers 30 minuts, temps durant el qual es dona l'etapa ràpida d'adsorció. A partir de 30 minuts, s'inicia l'etapa lenta d'adsorció i el model no s'ajusta a les dades experimentals. Aquest ajust només a les dades inicials també ha estat trobat per altres autors en estudis cinètics d'adsorció de Cr(VI) mitjançant diferents materials de baix cost (Elangovan *et al.*, 2008).

Mitjançant els pendents i les ordenades d'origen de les rectes de regressió s'han calculat els paràmetres que caracteritzen l'equació del model de pseudo-primer ordre: k_1 , q_e i el coeficient de regressió, R^2 , que es mostren a la Taula 9.

Taula 9. Paràmetres pseudo-primer ordre (k_l , q_e , R^2) per a la cinètica d'adsorció en solució simple de Cr(VI), Cr en barreges Cr(VI)+Cu(II) i Cr(VI)+Ni(II), solució simple de Cu(II), Cu en barreges Cr(VI)+Cu(II), solució simple de Ni(II) i Ni en barreges Cr(VI)+Ni(II). C_{iM} :2Mm pH 3, $t=0-30$ min.

	Cr	Cr(Cr+Cu)	Cr(Cr+Ni)	Cu	Cu(Cr+Cu)	Ni(Cr+Ni)
k_l (1/min)	0.011	0.014	0.021	0.047	0.012	0.023
q_e (mmol/g)	0.227	0.214	0.209	0.064	0.190	0.137
R^2	0.970	0.927	0.800	0.910	0.784	0.859

Com es pot veure a la Taula 9, els baixos coeficients de correlació que donen els ajustos indiquen que el model cinètic de pseudo-primer ordre no descriu correctament les dades experimentals dels primers 30 minuts de procés. Tot i això, el model permet descriure diferències en els valors de constant de velocitat (k_l) del Cr en solució simple respecte a les barreges amb Cr(VI) + Cu(II) i barreges Cr(VI) + Ni(II), fet que indica altre vegada que la presència de metalls divalents afecta a la cinètica d'adsorció de crom. D'altra banda, els valors de k_l més elevats obtinguts pel Cu(II) tant en solució simple com en barreja indiquen que l'adsorció inicial de Cu(II) té lloc de manera més ràpida.

Utilitzant els paràmetres de pseudo-primer ordre de la Taula 9, s'han calculat els valors teòrics de capacitat d'adsorció dels metalls (q_e) en funció del temps. Aquests s'han representat a la Figura 17, juntament amb els valors experimentals.

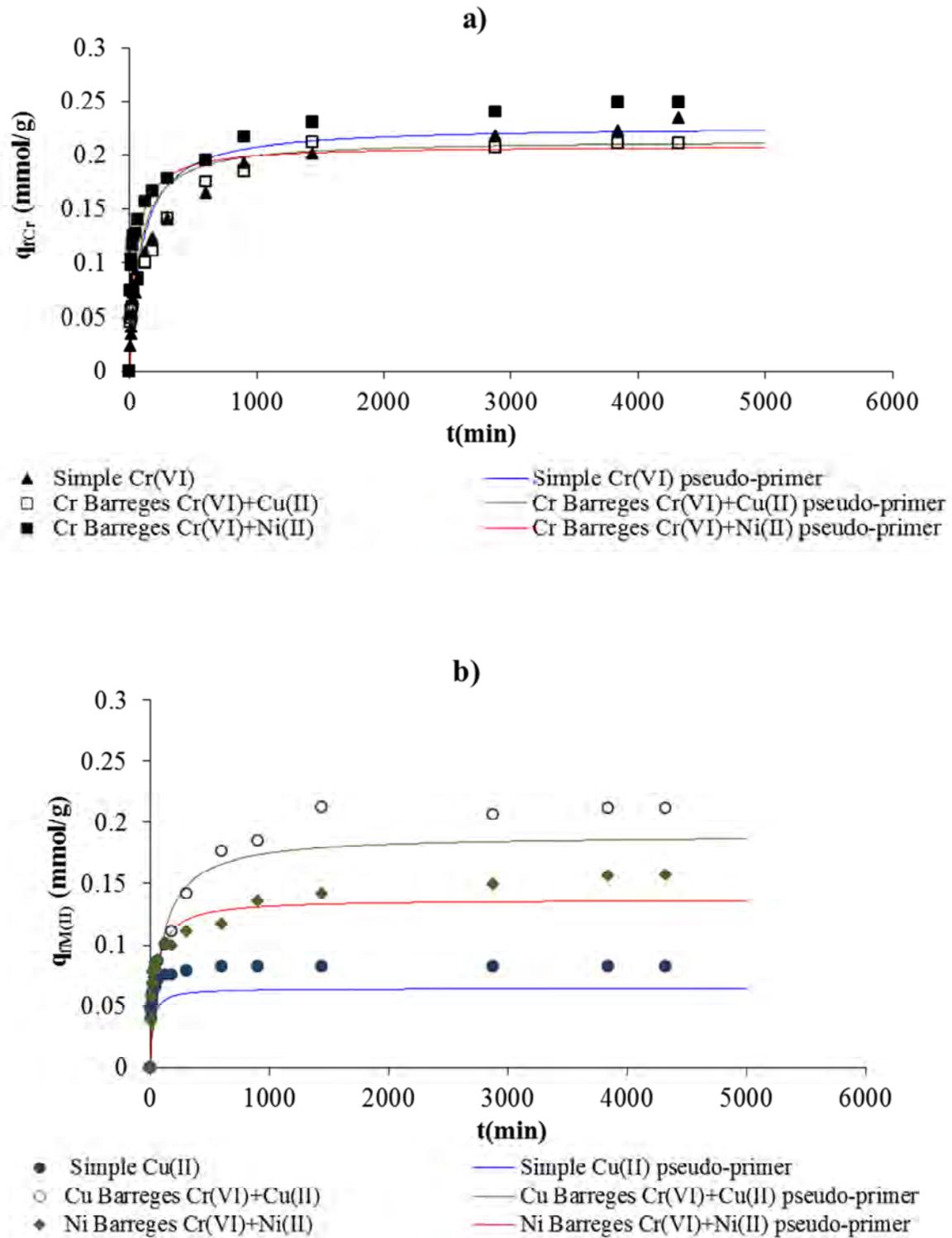


Figura 17. Valors capacitat d'adsorció experimentals i calculats mitjançant model pseudo-primer ordre per a les solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i, per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II): a) adsorció de crom, b) adsorció de coure o níquel. pH 3, C_{iM} 2 mM, $T=20^{\circ}C$, $t=0-30$ min.

Com es pot veure a la Figura 17, els valors calculats mitjançant el model de pseudo-primer ordre s'aproximen més o menys bé a les dades experimentals a temps de contacte inicials, però per a valors de temps superiors, el model no ajusta bé els dades experimentals.

2) Ajust model de pseudo-segon ordre.

El model cinètic de quimisorció de pseudo-segon ordre es pot expressar com es mostra a la Eq(4) (Ho i McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq(4)}$$

On q_t (mmol/g) i q_e (mmol/g) són les capacitats per a un determinat temps t (min) i a l'equilibri respectivament i k_2 (g/(mmol·min)) és constant de velocitat de pseudo-segon ordre. En posar els límits per a $t=0$ $q_t=0$ i per a $t=t$ $q_t=q_t$ s'obté la Eq(5).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Eq(5)}$$

La Eq(5) es pot reordenar i obtenir el model cinètic de pseudo-segon ordre linealitzat que es mostra a la Eq(6).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq(6)}$$

Mitjançant la Eq(6), es pot ajustar una recta de regressió lineal als valors experimentals d'adsorció representant t/q_t en funció del t . Les dades experimentals linealitzades i els ajustos lineals calculats mitjançant la Eq(6), a les dades de Cr en solució simple i en barreja amb Cu(II) i amb Ni(II), les dades de Cu(II) en solució simple i en barreja amb Cr(VI) i, les dades de Ni(II) en solució simple i en barreja amb Cr(VI), es mostren a la Figura 18.

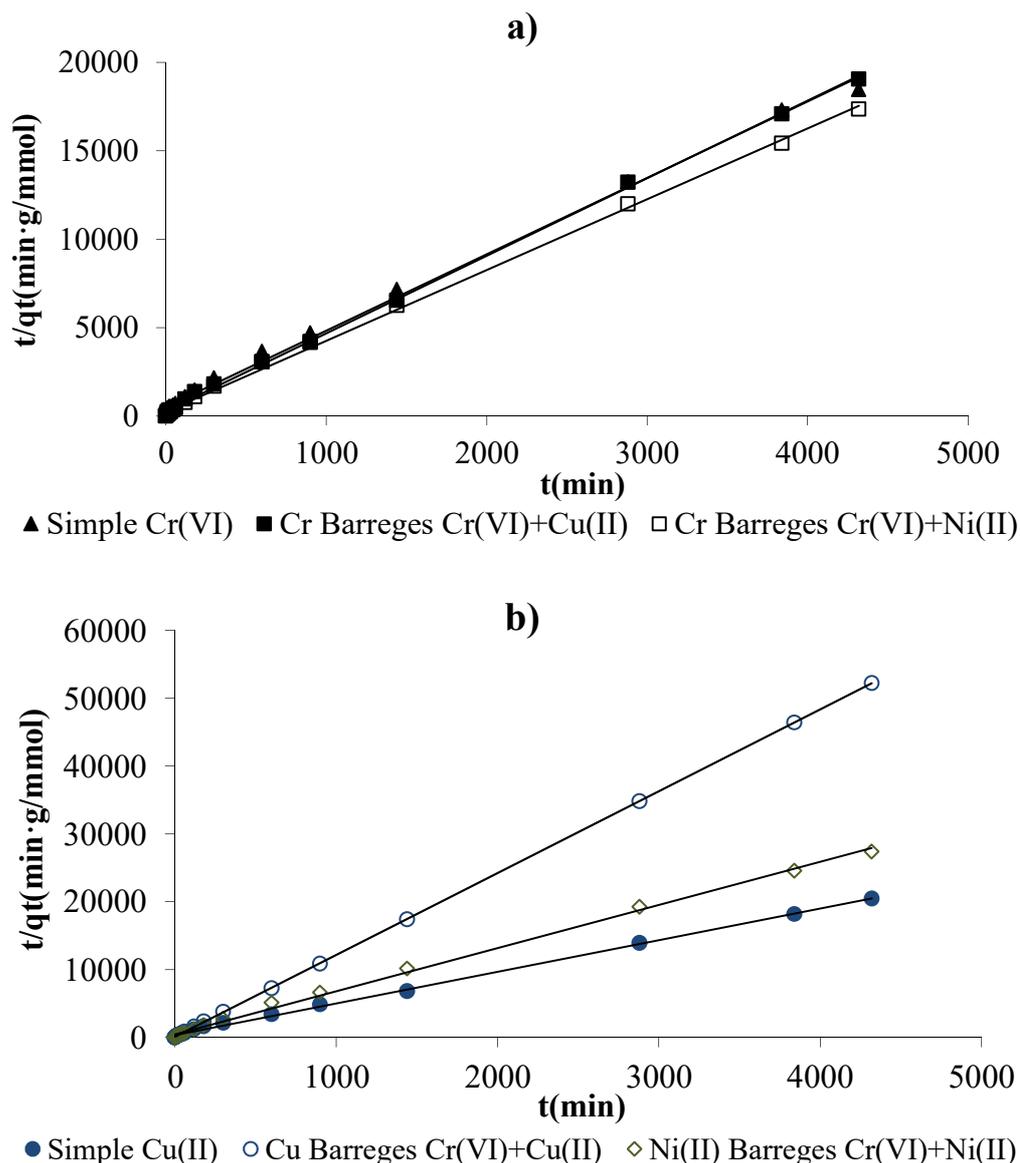


Figura 18. Dades experimentals linealitzades i rectes de regressió obtingudes mitjançant el model de pseudo-segon ordre linealitzat, per a la solució simple de Cr(VI), Cu(II) i per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II): a) adsorció de crom, b) adsorció de coure o níquel. pH 3, C_{iM} 2mM, $T=20^{\circ}\text{C}$.

Com es pot observar a la Figura 18, el model de pseudo-segon ordre ajusta bé les dades experimentals de les solucions simples de Cr(VI) i Cu(II) i, per a cadascun dels metalls de les barreges Cr(VI)+Cu(II) i Cr(VI)+Ni(II). En el cas del crom, les rectes linealitzades que s'observen quan aquest es troba en solució simple i en barreja amb Cu(II) són molt semblants, indicant similitud entre els cinètics. La recta linealitzada corresponent a les barreges Cr(VI)+Ni(II) té un pendent més petit que en el cas de la solució simple de Cr(VI). D'altra banda, en el cas del coure, les rectes linealitzades en solució simple i en barreja amb Cr(VI) presenten diferències significatives. Els pendents

de les rectes obtingudes per als metalls divalents de les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) és considerablement diferent i, és inferior per a les barreges de Cr(VI) + Ni(II). Mitjançant els pendents i les ordenades d'origen de les rectes de regressió de la Figura 18 es calculen els valors de k_2 i q_e que es mostren a la Taula 10.

Taula 10. Paràmetres pseudo-segon ordre obtinguts (k_2 , q_e , R_2) per a als metalls de la solució simple de Cr(VI), Cu(II) i per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). pHi 3, C_{iM} 2mM, T=20°C, t=0-4230 min.

	Cr	Cr(Cr+Cu)	Cr(Cr+Ni)	Cu	Cu(Cr+Cu)	Ni(Cr+Ni)
k_2 (g/(mmol·min))	0.038	0.069	0.066	1.478	0.059	0.095
q_e (mmol/g)	0.231	0.228	0.250	0.083	0.215	0.157
R^2	0.997	0.999	0.999	1.000	0.999	0.998

Com es pot veure a la Taula 10, els coeficients de correlació obtinguts en tots els casos són molt propers a 1, indicant un bon ajust del model de pseudo-segon ordre als valors experimentals. Aquest bon ajust a cinètica de pseudo-segon ordre, ha estat descrit per molts autors com un indicatiu del mecanisme de quimisorció en el procés d'adsorció, que tindria lloc tant en l'adsorció del Cr(VI) com del Cu(II) i el Ni(II). El model de pseudo-segon ordre assumeix que l'etapa limitant del procés d'adsorció és deguda al mecanisme i no el transport de massa (Ho i McKay, 1999).

La constant de velocitat k_2 per a l'adsorció simple de crom és més baixa que en el cas de les barreges, indicant una menor velocitat d'adsorció. L'adsorció de crom en barreges Cr(VI) + Cu(II) presenten un valor de k_2 més elevat que per a les barreges Cr(VI) + Ni(II) i, per tant, en presència de Cu(II) l'adsorció de crom té lloc de manera lleugerament més ràpida que en presència de Ni(II). Els valors de les capacitats d'adsorció de crom en solució simple com en barreges Cr(VI) + Cu(II) són molt semblants.

Com es pot veure a la Taula 10, en el cas del Cu(II) el valor de k_2 és molt més elevat en l'adsorció de la solució simple que en el cas de les barreges, indicant que la velocitat d'adsorció de Cu(II) és més alta. No obstant, la capacitat d'adsorció és molt més petita que quan es troba en barreja amb crom, com indica el valor de q_e . Per tant, altra vegada es constata que la presència de Cr(VI) en solució incrementa la quantitat de Cu(II) adsorbit per la rapa de raïm. En comparar el valor de k_2 per al Cu(II) i el Ni(II) en barreja amb crom, es pot veure com l'adsorció de Ni(II) té lloc de manera més ràpida

que l'adsorció de Cu(II), però per altra banda, el valor de q_e revela que l'adsorció del Ni(II) és més baixa.

En comparar les constants de velocitat(k_2) obtingudes per al Cr(VI) i el Cu(II) en el cas de la barreja Cr(VI)+Cu(II) es pot veure com en els dos casos s'obté un valor de k_2 molt similar, indicant que l'adsorció dels dos metalls podria estar relacionada. Aquests fets suporten la hipòtesis que l'adsorció de Cr(VI) afavoreix l'adsorció de Cu(II), probablement degut a l'augment de pH en reduir-se el Cr(VI). Explicant d'aquesta manera la diferència que hi ha entre el valors de k_2 i q_e de Cu(II) entre la solució simple de Cu(II) i la barreja de Cr(VI) + Cu(II).

Per a comparar els resultats experimentals amb els obtinguts mitjançant l'aproximació de pseudo-segon ordre s'han representat gràficament els valors experimentals i els valors teòrics calculats segons el model de pseudo-segon ordre a la Figura 19.

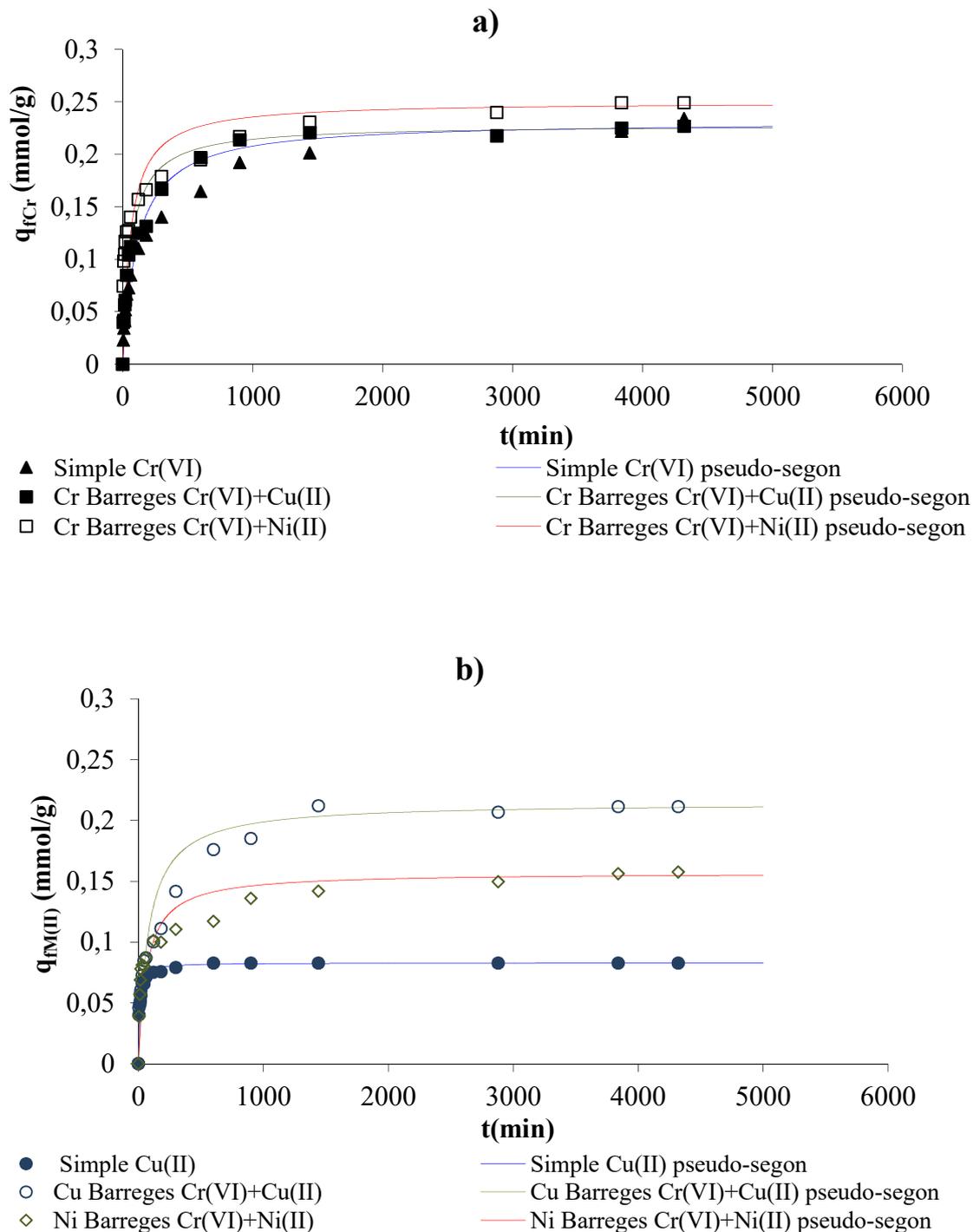


Figura 19. Valors capacitat d'adsorció experimentals i calculats mitjançant el model pseudo-segon ordre per als metalls de les solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II): a) adsorció de crom, b) adsorció de coure i níquel. pH_i 3, C_{iM} 2mM, $T=20^\circ C$, $t=0-4230$ min.

A la Figura 19 s'observa com les dades calculades mitjançant el model cinètic de pseudo-segon ordre s'aproximen molt bé a les dades experimentals d'adsorció de tots els metalls, tant per les solucions simples com per les barreges. L'ajust de les dades

calculades a les dades experimentals és molt més bo que el que s'ha observat anteriorment en el cas de la cinètica de pseudo-primer ordre, com pot veure's en comparar els resultats de la Figura 19 amb els de la Figura 17. Altres autors que han utilitzat diverses herbes aquàtiques en l'adsorció de Cr(VI) i Cr(III) han trobat també que la cinètica d'adsorció segueix el model de pseudo-segon ordre (Elangovan *et al.*, 2008). Pel que coneixem, quasi no es troben treballs on s'hagi fet un estudi cinètic sobre l'efecte que pot provocar a la velocitat d'adsorció la presència d'altres metalls. A la bibliografia únicament s'ha trobat un treball on s'ha determinat l'efecte de la presència de Ca(II) a la cinètica d'adsorció de Pb(II), on es va detectar que per a una concentració inicial de Pb(II) fixa, l'increment de concentració de calci provoca la disminució de la capacitat d'adsorció a l'equilibri i la constant de velocitat d'adsorció inicial de plom. D'altra banda per a una concentració inicial fixa de calci, en incrementar la concentració inicial de plom va incrementar la capacitat d'adsorció, la velocitat d'adsorció inicial i el temps per assolir l'equilibri (Ho i Ofomaja, 2005). En el nostre estudi, s'ha observat un comportament similar, on les cinètiques d'adsorció dels metalls simples s'han vist modificades per la presència d'altres metalls, de manera que s'han allargat els temps de contacte i s'han modificat les capacitats d'adsorció.

4.5.3 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) i Cu(II) en l'adsorció dels dos metalls.

Per utilitzar aquesta tecnologia en la descontaminació d'aigües reals és molt important conèixer la concentració inicial de metalls que es troben en solució, ja que l'adsorció de cada metall depèn directament de la seva concentració. Per aquest motiu s'ha portat a terme assajos d'adsorció de metalls en barreges de Cr(VI) + Cu(II) a diferents concentracions inicials de metalls utilitzant rapa de raïm com adsorbent. Després del contacte entre la rapa i la solució, s'ha determinat el pH final i la concentració d'equilibri dels dos metalls. En el cas del crom s'ha determinat tant la concentració de Cr(III) com la de Cr(VI).

4.5.3.1 Efecte de la concentració inicial de Cu(II) en l'adsorció de Cr.

S'han obtingut les isoterms d'adsorció de crom total per a diferents concentracions de coure, representant el valor de capacitat en l'equilibri (q_{eCr}) en funció de la concentració de crom en equilibri (C_{eCr}), a una concentració fixa de Cu(II) ($C_{iCu(II)}$). Les concentracions de metalls a l'equilibri obtingudes per a les diferents concentracions de coure assajades es mostren a la Taula 11.

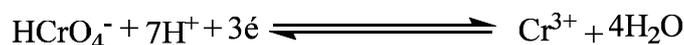
Taula 11. pH d'equilibri, concentracions de crom total, crom hexavalent, crom trivalent, coure i capacitat d'adsorció de crom a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cr(VI) i, per a les diferents concentracions inicial de Cu(II). pH_i 3.00, t=48h, T=20°C.

$C_{iCu(II)}$ 0mM					
$C_{iCr(VI)}$	pH _e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$
0.5	4.44	0.09	0.00	0.09	0.07
1	5.17	0.16	0.00	0.16	0.13
2	6.08	0.55	0.25	0.30	0.22
4	6.25	1.79	1.57	0.23	0.35
8	6.07	4.87	3.20	1.67	0.49
10	6.13	7.25	4.14	3.11	0.61
12	6.09	9.13	5.28	3.85	0.64
$C_{iCu(II)}$ 0.5mM					
$C_{iCr(VI)}$	pH _e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$
0.5	4.28	0.20	0.00	0.20	0.05
1	4.99	0.26	0.00	0.26	0.11
2	5.87	0.32	0.00	0.32	0.24
4	6.40	1.35	0.27	1.09	0.39
8	6.23	4.40	2.76	1.64	0.51
10	6.19	6.27	4.57	1.70	0.55
12	6.10	8.01	5.78	2.23	0.56

C_{iCu(II)} 1mM					
C_{iCr(VI)}	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	4.08	0.22	0.00	0.22	0.04
1	4.64	0.26	0.00	0.26	0.11
2	5.85	0.27	0.00	0.27	0.24
4	6.27	1.23	0.16	1.07	0.41
8	6.18	4.21	2.61	1.60	0.56
10	6.10	5.98	3.98	2.00	0.60
12	6.07	7.67	6.12	1.55	0.61
C_{iCu(II)} 2mM					
C_{iCr(VI)}	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	3.84	0.24	0.00	0.24	0.05
1	4.33	0.30	0.00	0.30	0.12
2	5.04	0.38	0.00	0.38	0.24
4	5.88	0.80	0.03	0.76	0.48
8	5.91	3.62	2.48	1.14	0.68
10	5.94	5.41	4.39	1.02	0.68
12	5.79	7.08	5.78	1.30	0.70
C_{iCu(II)} 4mM					
C_{iCr(VI)}	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	3.53	0.27	0.00	0.27	0.05
1	3.94	0.36	0.00	0.36	0.14
2	4.48	0.40	0.00	0.40	0.24
4	5.03	0.53	0.00	0.53	0.51
8	5.21	2.97	2.69	0.27	0.76
10	5.24	4.50	4.09	0.41	0.81
12	5.36	6.36	5.54	0.82	0.81

$C_{iCu(II)}$ 8mM					
$C_{iCr(VI)}$	pH _e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$
0.5	3.46	0.34	0.00	0.34	0.04
1	3.74	0.47	0.00	0.47	0.10
2	4.28	0.53	0.00	0.53	0.26
4	4.72	0.53	0.00	0.53	0.51
8	4.91	1.98	1.61	0.37	0.90
10	4.91	3.61	2.96	0.65	0.95
12	4.87	5.35	4.80	0.55	0.96

Com es pot veure a la Taula 11, per a una mateixa concentració inicial de Cu(II), el pH d'equilibri (pH_e) augmenta al augmentar la concentració inicial de Cr(VI). Aquest fet pot ser explicat per un augment de la quantitat de Cr(VI) que es redueix, quan es parteix d'una concentració inicial de Cr(VI) més gran. Segons el principi de *le Chatelier* i considerant la reacció de reducció de crom hexavalent, en tenir diferents sistemes idèntics, quan augmenta la concentració de crom hexavalent inicial, més quantitat de crom i protons reaccionen per formar Cr(III). Aquest fet, provoca que el pH a l'equilibri sigui més elevat degut al major consum de protons.



D'altra banda, per a una mateixa concentració inicial de Cr(VI), el pH d'equilibri és més baix quan més alta és la concentració inicial de Cu(II). Aquest fet està d'acord amb que l'adsorció de Cu(II) i H⁺ es dona sobre el mateixos lloc actius, de manera que la major adsorció de Cu(II) deixa una major concentració de H⁺ en solució. En incrementar la concentració inicial de Cu(II), s'incrementa l'adsorció de Cu(II) i, per tant, s'alliberen més protons que provoquen que el pH d'equilibri sigui més àcid.

Per a conèixer millor el procés d'adsorció i visualitzar les isoterms de crom en barreges amb Cu(II), s'han representat els valors de q_{eCr} en funció de C_{eCr} per a diferents concentracions de coure a la Figura 20.

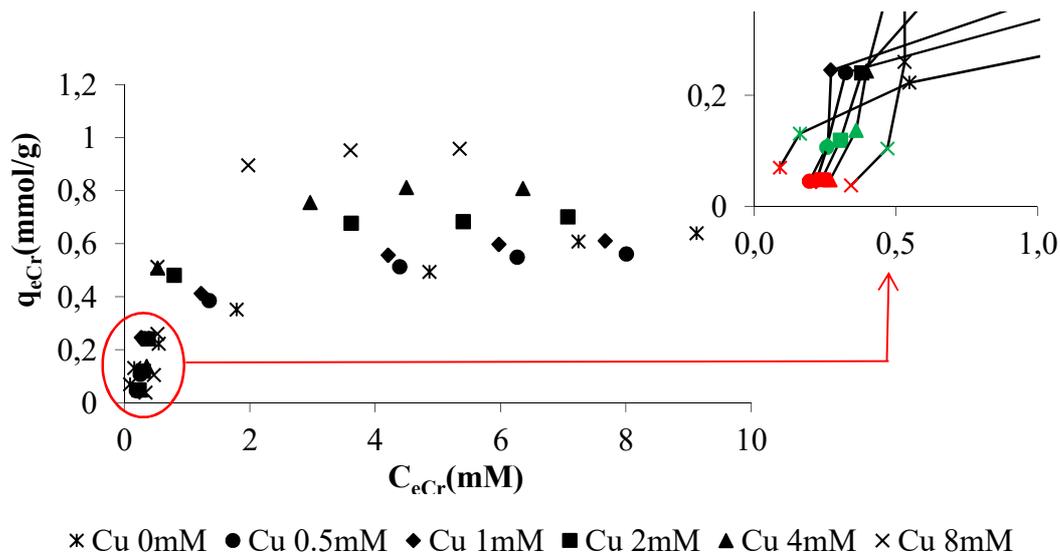


Figura 20. Isotermes d'adsorció de crom a diferents concentracions inicials de Cu(II): 0, 0,5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

Tal com es pot observar a la Figura 20, en l'adsorció de crom s'observen dues zones amb diferent tendència en funció de la concentració de coure. Per a les concentracions inicials de Cr(VI) 0,5 i 1 mM, (color vermell i verd respectivament en l'ampliació de la Figura 20) un increment de la concentració inicial de coure provoca una disminució de l'adsorció de crom. A partir de la concentració inicial de Cr(VI) 4mM, un increment de la concentració inicial de Cu(II) afavoreix l'adsorció de crom. Entre les concentració inicial de Cr(VI) 2 i 4 mM té lloc el canvi en l'efecte positiu o negatiu de la presència de Cu en l'adsorció de crom. En el cas de la isoterma simple de Cr(VI) aquesta presenta forma d'isoterma clàssica, amb un augment de la capacitat d'adsorció a mesura que augmenta la concentració a l'equilibri.

Una possible causa d'aquests diferents comportaments observats en l'adsorció de crom pot ser l'estat d'oxidació del crom en solució. Per observar si existeixen diferències en les espècies de crom en solució en els dos rangs on la concentració de coure afecta de manera diferent a l'adsorció de crom, s'han representat a tall d'exemple, les concentracions residuals de Cr(VI) i Cr(III) en funció de les diferents concentracions inicials de Cu(II) per a les isotermes amb concentració inicial de Cr(VI) de 0,5 i 12mM a la Figura 21.

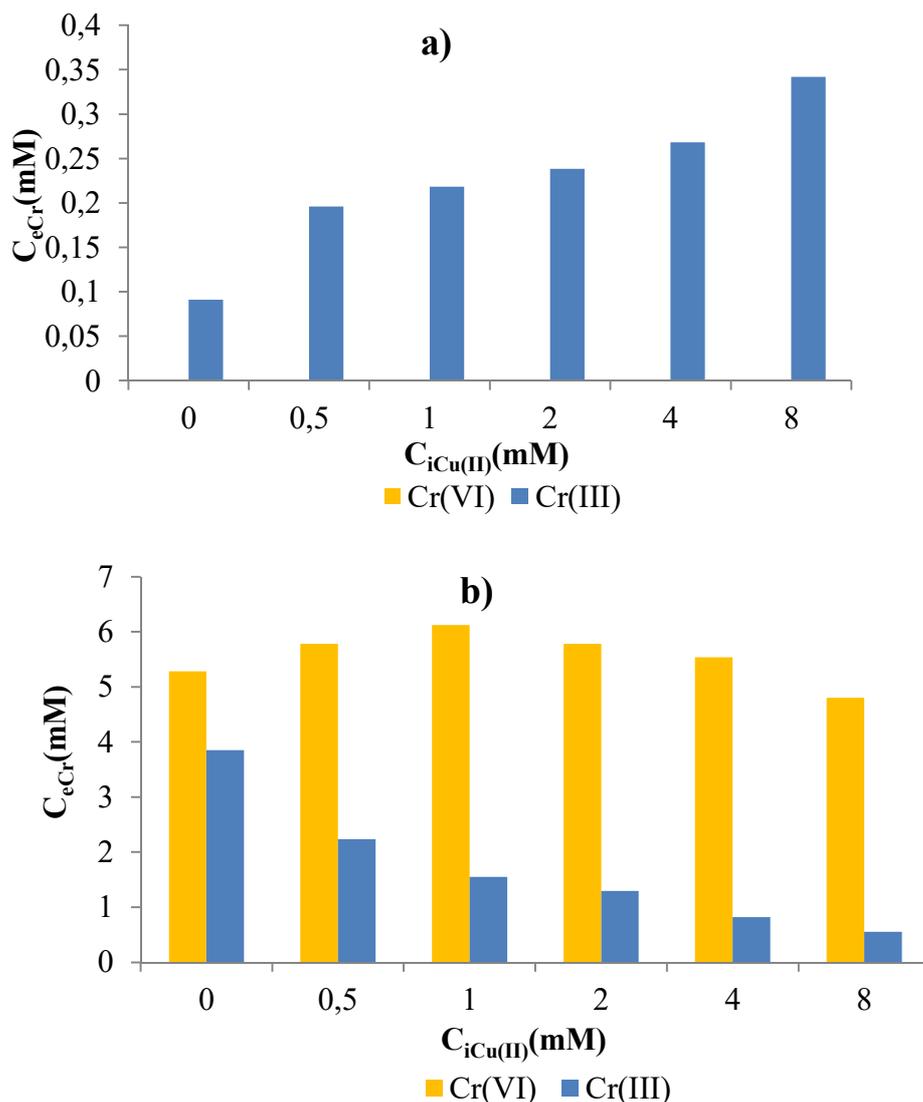


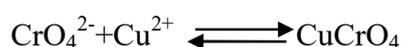
Figura 21. Concentracions d'equilibri de Cr(VI) i Cr(III) per a les $C_{iCu(II)}$ 0, 0,5, 1, 2, 4 i 8 mM. a) $C_{iCr(VI)}$ 0,5 i b) $C_{iCr(VI)}$ 12 mM. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

Com es pot veure a la Figura 21 a), per a totes les solucions amb concentració inicial de Cr(VI) 0,5 mM, tot el crom hexavalent inicial s'ha reduït i només es troba Cr(III) en solució. També s'observa com la concentració de Cr(III) a l'equilibri augmenta en augmentar la concentració inicial de coure. Possiblement aquest fet és degut a la competència entre els ions Cr(III) i Cu(II) per ser adsorbits en els mateixos llocs actius. Segons aquesta hipòtesi, en augmentar la concentració de coure, hi haurà més ions Cu(II) que s'adsorbiran sobre la superfície, provocant una disminució de l'adsorció de Cr(III) com a conseqüència de la menor quantitat de llocs actius disponibles. Aquest fet indica que l'adsorció de Cu(II) en rapa és més favorable que l'adsorció de Cr(III).

Els resultats de la Figura 20, demostren que per a solucions amb una concentració inicial de Cr(VI) 4 mM i superiors, s'adsorbeix més crom com més Cu(II) hi ha a la solució inicial.

Per altra banda la Figura 21 b), es pot veure com per a les solucions amb concentració de crom inicial 12mM en presència de diferents concentracions de coure, es forma Cr(III) que queda en solució a l'equilibri i, la seva concentració disminueix en incrementar la concentració de coure. Aquest fet, juntament amb que el pH és més àcid com més gran és la concentració inicial de coure (Veure Taula 11), semblen indicar que hi ha menys reducció. D'altra banda, la major adsorció de coure quan més gran és la seva concentració inicial, hauria d'afavorir l'alliberament de H⁺ i, per tant la reducció de Cr(VI), però aquest fet no succeeix i els resultats podrien indicar que el Cu(II) dificulta la reducció de Cr(VI).

Com es veu clarament a la Figura 20, el coure afavoreix la eliminació de crom de manera que hi ha una relació entre l'eliminació de crom i les concentracions inicials de Cr(VI) i Cu(II). Aquest fet, podria ser degut a la formació d'un compost que precipita. Muter *et al.*, (2002) va demostrar la presència de microprecipitats de Cr(VI) i Cu(II) sobre la paret cel·lular d'un material adsorbent, tot i que aquest precipitat només es donava en presència del material adsorbent i no es detectava en la solució original. Segons Muter *et al.*, (2002) la reacció de microprecipitació que pot tenir lloc és la següent:



D'altra banda, altres investigadors han detectat la formació de complexos CuCrO₄ i Cu₃(CrO₄)·(OH)₄ en el rang de pH en que es troben les nostres solucions (Borge *et al.*, 1994). Així doncs la microprecipitació pot explicar la disminució de la concentració de crom en solució al augmentar la concentració de coure. Alguns autors que han utilitzat altres materials adsorbents per a l'eliminació de Cr(VI) i Cu(II) en barreges, han trobat un efecte competitiu en l'adsorció de Cr(VI) i Cu(II) quan han utilitzat *Rhizopus arrhizus* (Sag i Kutsal *et al.*, 1996), mentre que altres autors han observat que l'adsorció dels dos metalls millora quan es troben en barreja respecte a quan es troben en solució simple. Això s'ha pogut observar, per exemple, en utilitzar escorça de *Pinus roxburghii* amb barreges de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) (Rais *et al.*, 2005), o bé en utilitzar *Candida utilis* amb solucions que contenen Cr(VI)+ Cu(II) (Muter, *et al.*, 2002) i, en cap cas han donat una explicació a aquest fenomen.

1) Modelització isoterms de Crom en presència de Cu(II).

Tenint en compte la complexitat dels materials naturals, els grups funcionals de la superfície poden tenir diferent afinitat per a cadascun dels metalls individuals. Tot i això, l'enfocament més simple per modelar el comportament en l'adsorció es basa en considerar que l'adsorció per a un tipus d'ió metàl·lic té lloc sobre un lloc actiu determinat (Utomo i Hunter, 2006).

El model de Langmuir és el model més simple utilitzat en adsorció i es basa en el postulat que té lloc una interacció química o física (o les dues) entre el solut i els llocs disponibles de la superfície de l'adsorbent. En aquesta tesi s'ha utilitzat el model de Langmuir per a modelar les dades experimentals, a partir de la Eq(7).

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{e,M}}{1 + b \cdot C_{e,M}} \quad \text{Eq(7)}$$

On q_e (mmol/g) és la capacitat d'adsorció de la rapa, $C_{e,M}$ (mmol/L) és la concentració de metall a l'equilibri, q_m (mmol/g) és la capacitat d'adsorció màxima de metall per massa de rapa i b (L/mmol) és la constant de Langmuir relacionada amb l'afinitat.

En el cas del crom, el model de Langmuir clàssic només s'ajusta bé a les dades experimentals de la solució simple de Cr(VI), mentre que en el cas de les dades de les barreges de Cr(VI) + Cu(II) el model de Langmuir no s'ajusta bé a les dades experimentals. Probablement aquest fet és degut a la presència de dues zones amb diferent comportament d'adsorció de crom dins d'una isoterma. Així doncs, per a que el model descriuï correctament les dades experimentals, ha de tenir en compte l'efecte de la competència entre el Cr(III) i el Cu(II) per als mateixos llocs actius a baixes concentracions i l'efecte positiu en l'adsorció de Cr(VI) i Cu(II) que s'observa a partir de concentracions inicials de crom 4 mM.

A la bibliografia s'han trobat models de Langmuir modificats que permeten ajustar dades experimentals que descriuïn diferents formes (Hinz, 2001). La forma que descriuen les dades experimentals de les isoterms d'adsorció de crom per a barreges de Cr(VI) i Cu(II), com pot veure's a la Figura 20, tenen forma d'S. Com s'ha pogut comprovar a la bibliografia, hi ha autors que han utilitzat el model S-Langmuir per a descriure processos d'adsorció quan les dades experimentals de les isoterms presenten

forma sigmoïdal. Per exemple, aquest model s'ha aplicat a l'adsorció de compostos aromàtics mitjançant adsorbents no-polars (Zhang, *et al.*, 2006) i en l'adsorció de metalls pesants com Cd(II) i Cu(II) mitjançant fangs activats (Laurent *et al.*, 2009). El model de S-Langmuir utilitzat (Laurent *et al.*, 2009) es mostra a la Eq(8).

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{e,Cr}}{1 + b \cdot C_{e,Cr} + \frac{K}{C_{e,Cr}}} \quad \text{Eq(8)}$$

On q_e (mmol/g) és la capacitat d'adsorció de crom, q_m (mmol/g) és la capacitat d'adsorció màxima de crom, b (L/mmol) és la constant de Langmuir relacionada amb la afinitat pel crom, $C_{e,Cr}$ (mmol/L) és la concentració de crom a l'equilibri i K (mmol/L) és la constant relacionada amb la limitació de l'adsorció a baixes concentracions (Laurent *et al.*, 2009).

Per altra banda, també s'ha utilitzat un altre model, el model de SIPS, on aquest és un model híbrid entre la isoterma de Langmuir i la de Freundlich, la seva equació es mostra a la Eq(9).

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad \text{Eq(9)}$$

On q_e (mmol/g) correspon a la capacitat d'adsorció per unitat de massa d'adsorbent, q_{max} (mmol/g) correspon a la quantitat màxima de metall per unitat de massa d'adsorbent, C_e (mmol/L) correspon a la concentració d'equilibri en solució, n és l'exponent que correspon a l'isoterma de SIPS i b és la constant de Langmuir en relació amb la energia d'adsorció que fa referència a la afinitat entre el solut i l'adsorbent.

El fet que es produeixi error experimental en mesurar les concentracions inicials i d'equilibri provoca que el paràmetre d'adsorció, q_e calculat, també contingui error. Segons Poch i Villaescusa, (2012) la minimització de l'error ortogonal (Eq(10)) ha demostrat tenir bones estimacions en el càlcul dels paràmetres. Per aquest motiu, s'ha utilitzat la minimització de l'error ortogonal en el càlcul dels paràmetres de les isoterms de crom, coure i níquel.

$$SSR = \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{e,exp,i} - C_{e,calc,i}}{C_{e,exp,i}} \right)^2 + \left(\frac{q_{e,exp,i} - q_{e,calc,i}}{q_{e,exp,i}} \right)^2 \quad \text{Eq(10)}$$

On $C_{e,exp,i}$ i $C_{e,calc,i}$ respectivament corresponen a les concentracions experimentals i calculades segons el model, $q_{e,exp,i}$ i $q_{e,calc,i}$ respectivament corresponen a les capacitats experimentals i calculades, de manera que si $i=1$ fa referència al Cr i si $i=2$ fa referència al Cu(II). Per a conèixer com té lloc l'ajust de les dades calculades a les dades experimentals, per als tres models esmentats, s'han calculat els corresponents errors ortogonals, aquests es mostren a la Taula 12.

Taula 12. Errors ortogonals de les dades calculades mitjançant els models de Langmuir, S-Langmuir i SIPS respecte a les dades experimentals. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

$C_{iCu(II)}(mM)$	SSR		
	Langmuir	S-Langmuir	SIPS
0	6.3E-03	6.4E-03	1.2E-03
0.5	1.1E-03	1.1E-03	1.7E-03
1	1.4E-03	1.4E-03	1.5E-03
2	2.7E-03	1.1E-03	2.7E-03
4	5.2E-03	3.1E-03	5.2E-03
8	1.7E-02	6.9E-03	1.7E-02

Com pot veure's a la Taula 12, per a la solució simple de Cr(VI) l'error més petit s'obté en fer l'ajust al model de SIPS, mentre que l'error més gran s'obté per a la isoterma de S-Langmuir. Aquest fet és degut a que la isoterma simple de Cr(VI) presenta forma d'isoterma clàssica i, no presenta forma sigmoïdal. D'altra banda, l'error més petit en el cas de les barreges de Cr(VI) + Cu(II) s'obté en utilitzar el model de S-Langmuir. Aquest fet era d'esperar ja que aquest model és el que millor simula les isotermes amb forma d'S. L'error que proporciona el model de Langmuir per a les concentracions inicials de Cu(II) 0.5 i 1 mM és el mateix que s'obté per al model de S-Langmuir, tot i que a partir d'1 mM, mitjançant el model de Langmuir, s'obté un error més gran. A mesura que s'incrementa la concentració de Cu(II), els error que s'obtenen en ajustar els models de Langmuir i SIPS són cada cop més semblants, de manera que a partir de la concentració inicial de Cu(II) 2 mM són idèntics. Aquest fet és degut a que el valor del paràmetre n del model de SIPS, en incrementar la concentració inicial de Cr(VI), és cada cop més proper a 1 i a partir de la concentració inicial de Cu(II) 2 mM aquest paràmetre assoleix el valor de 1 i, per tant esdevé idèntic al model de Langmuir.

Tenint en compte que el model de S-Langmuir és el model que proporciona els errors més petits per a les barreges de Cr(VI) + Cu(II), s'ha seleccionat aquest model per ajustar les dades experimentals de crom.

Els paràmetres de capacitat màxima i la constant d'afinitat b s'han calculat minimitzant l'error ortogonal (Eq(10)). Els valors obtinguts per a diferents concentracions inicials de Cu(II) es mostren a la Taula 13.

Taula 13. Paràmetres de la isoterma determinats a partir del model S-Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de coure. $C_{iCu(II)}$ 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

$C_{iCu(II)}(\text{mM})$	$q_{max}(\text{mmol/g})$	$b(\text{L/mmol})$	$K(\text{mmol/L})$
0	0.79	0.4	0.010
0.5	0.61	1.3	0.025
1	0.67	1.4	0.033
2	0.74	2.9	0.323
4	0.86	2.9	0.337
8	1.03	5.0	1.557

Com es pot veure a la Taula 13, els valors de q_{max} de crom augmenten en augmentar la concentració inicial de coure. Aquest fet era d'esperar, ja que s'ha observat anteriorment al observar les dades experimentals. També s'observa que en incrementar la concentració inicial de coure augmenten els valors de b i de K . La tendència del valor de K té a veure amb la forma de S i confirma que un increment en la concentració de coure provoca un augment del comportament sigmoïdal i, per tant, indica la competència entre el Cr(III) i el Cu(II). Els valors calculats mitjançant el model S-Langmuir i les dades experimentals per a les isoterms amb diferent concentracions inicials de Cu(II), es mostren a la Figura 22.

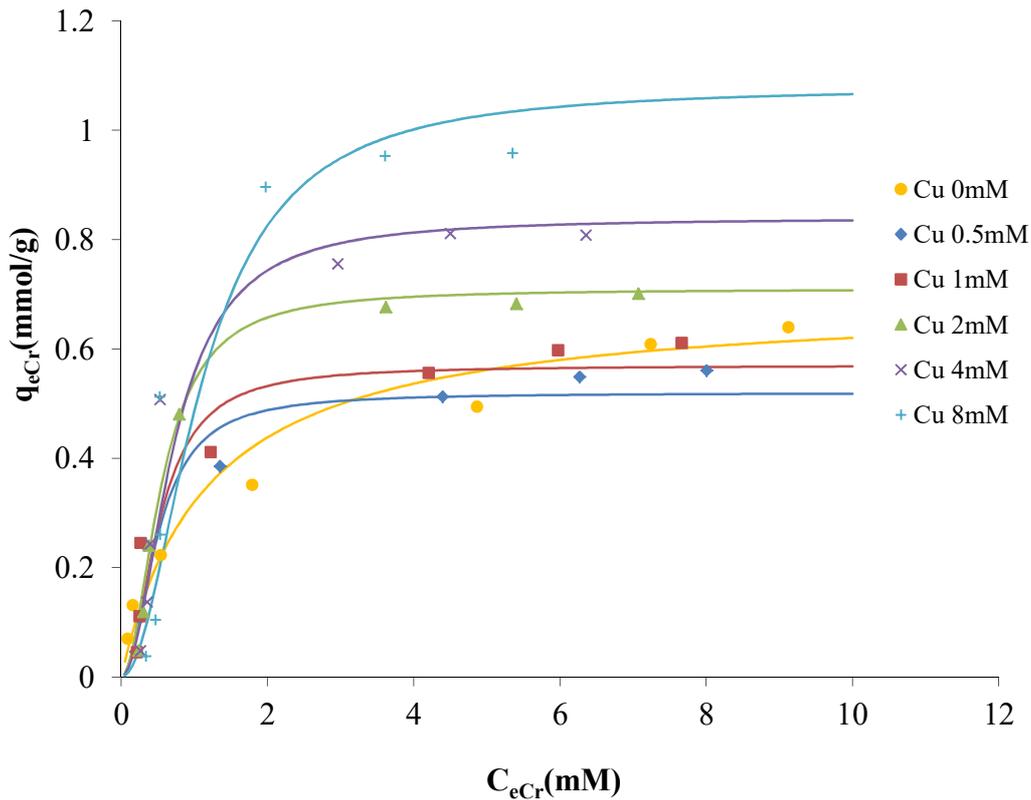


Figura 22. Isotermes d'adsorció de crom i ajust al model S-Langmuir en diferents barreges amb Cu(II). $C_{iCu(II)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=48h$, $T=20^\circ C$.

Com es pot veure a la Figura 22, els valors calculats mitjançant el model de S-Langmuir ajusten bé les dades experimentals per a la solució simple de Cr(VI) i les barreges Cr(VI) + Cu(II). El model descriu correctament l'adsorció de crom per a les diferents concentracions inicials de Cu(II).

4.5.3.2 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció de Cu(II).

S'han obtingut les isotermes d'adsorció de coure en solució simple i en barreja, representant la capacitat d'adsorció de coure a l'equilibri ($q_{eCu(II)}$) en funció de la concentració de coure a l'equilibri ($C_{eCu(II)}$) per a solucions amb una concentració fixa de crom inicial ($C_{iCr(VI)}$). A la Taula 14 es mostren els valors de pH i concentració de coure a l'equilibri de les solucions després del contacte amb rapa de raïm.

Taula 14. pH d'equilibri, concentracions de coure i capacitat d'adsorció de coure a l'equilibri en funció de la concentració inicial de Cu(II) per a diferents concentracions inicials fixes de Cr(VI). pH_i 3.00, $t=48h$, $T=20^\circ C$.

$C_{iCr(VI)}$ 0mM				$C_{iCr(VI)}$ 0.5mM			
$C_{iCu(II)}$	pH_e	$C_{eCu}(mM)$	$q_{eCu}(mmol/g)$	$C_{iCu(II)}$	pH_e	$C_{eCu}(mM)$	$q_{eCu}(mmol/g)$
0.5	3.71	0.24	0.03	0.5	4.28	0.20	0.04
1	3.51	0.57	0.06	1	4.08	0.51	0.07
2	3.33	1.33	0.08	2	3.84	1.20	0.12
4	3.20	3.31	0.08	4	3.53	3.07	0.12
8	3.10	7.28	0.10	8	3.46	7.21	0.13
$C_{iCr(VI)}$ 1mM				$C_{iCr(VI)}$ 2mM			
$C_{iCu(II)}$	pH_e	$C_{eCu}(mM)$	$q_{eCu}(mmol/g)$	$C_{iCu(II)}$	pH_e	$C_{eCu}(mM)$	$q_{eCu}(mmol/g)$
0.5	4.99	0.18	0.05	0.5	5.87	0.13	0.05
1	4.64	0.40	0.08	1	5.85	0.24	0.11
2	4.33	1.11	0.13	2	5.04	0.61	0.20
4	3.94	2.88	0.15	4	4.48	2.40	0.23
8	3.74	7.01	0.15	8	4.28	6.18	0.27
$C_{iCr(VI)}$ 4mM				$C_{iCr(VI)}$ 8mM			
$C_{iCu(II)}$	pH_e	$C_{eCu}(mM)$	$q_{eCu}(mmol/g)$	$C_{iCu(II)}$	pH_e	$C_{eCu}(mM)$	$q_{eCu}(mmol/g)$
0.5	6.40	0.09	0.06	0.5	6.23	0.11	0.06
1	6.27	0.21	0.12	1	6.18	0.20	0.12
2	5.88	0.43	0.23	2	5.91	0.37	0.25
4	5.03	1.53	0.36	4	5.21	1.32	0.40
8	4.72	5.39	0.40	8	4.91	4.50	0.53
$C_{iCr(VI)}$ 10mM				$C_{iCr(VI)}$ 12mM			
$C_{iCu(II)}$	pH_e	$C_{eCu}(mM)$	$q_{eCu}(mmol/g)$	$C_{iCu(II)}$	pH_e	$C_{eCu}(mM)$	$q_{eCu}(mmol/g)$
0.5	6.19	0.11	0.06	0.5	6.10	0.11	0.06
1	6.10	0.23	0.12	1	6.07	0.22	0.12
2	5.94	0.35	0.25	2	5.79	0.36	0.24
4	5.24	1.24	0.42	4	5.36	0.99	0.45
8	4.91	4.38	0.55	8	4.87	4.31	0.56

Com es pot veure a la Taula 14, per a una mateixa concentració inicial de crom, en incrementar la concentració de coure incrementa la capacitat d'adsorció de coure ($q_{eCu(II)}$) així com un increment en la concentració de crom provoca també un increment de l'adsorció de Cu(II), indicant que la presència de Cr(VI) dona lloc a un efecte positiu en l'adsorció del metall.

Per a veure l'evolució del pH d'equilibri de les isoterms amb diferents concentracions inicials de Cr(VI), s'han representat gràficament a la Figura 23.

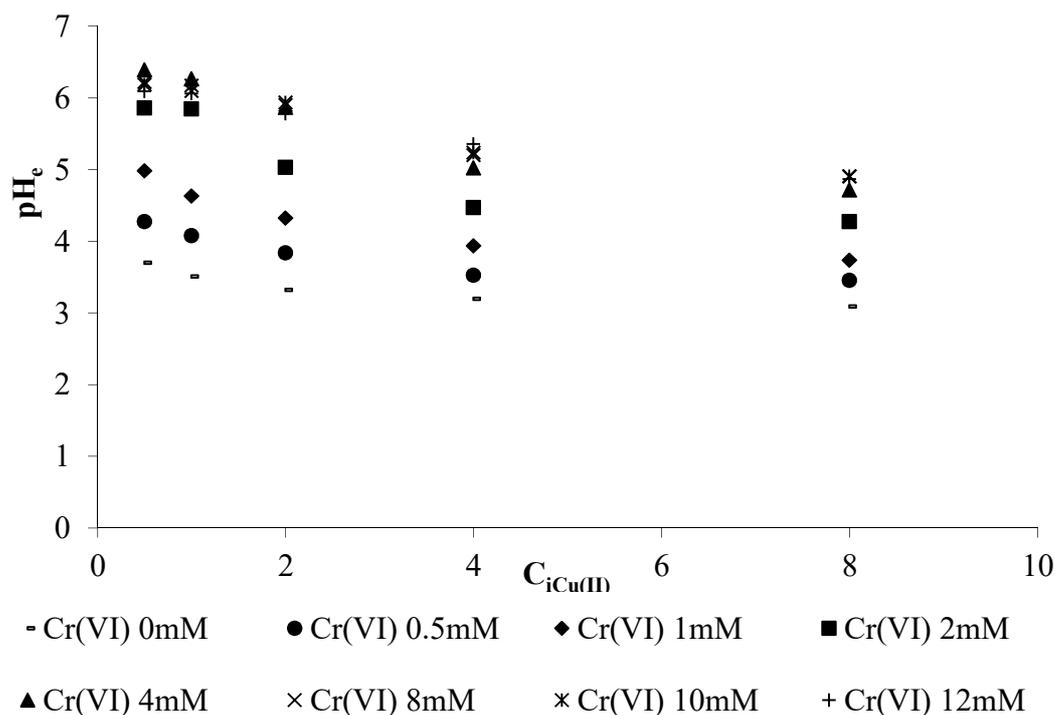


Figura 23. pH d'equilibri de les solucions per a les diferents barreges de $\text{Cr(VI)} + \text{Cu(II)}$. pH_i 3, $t=48\text{h}$, $T=20^\circ\text{C}$.

A la Figura 23 es pot veure com, per a cadascuna de les concentracions inicials de Cr(VI) , en incrementar la concentració inicial de coure disminueix el pH d'equilibri, indicant que queden més protons en solució. Partint de la base que també es produeix més adsorció de coure, aquest fet confirma la competència entre Cu(II) i els protons. D'altra banda, en general, per a una mateixa concentració inicial de coure el pH de la solució tendeix a augmentar en incrementar la concentració inicial de Cr(VI) , fet que afavoreix l'adsorció de Cu(II) .

També es pot veure com per a concentracions inicials de crom baixes, 0.5 i 1mM, el pH d'equilibri augmenta en augmentar la concentració de crom, fins arribar a la concentració de 4 mM. A partir d'aquesta concentració inicial de Cr(VI) , el pH d'equilibri disminueix en incrementar la concentració de crom. Aquest fet sembla indicar que disminueix la reducció de Cr(VI) i, probablement, en incrementar la concentració de crom incrementa també la microprecipitació de CuCrO_4 sobre la superfície del material.

S'han representat els valors experimentals de $q_{e\text{Cu(II)}}$ en funció de la concentració d'equilibri obtenint les diferents isoterms per a cadascuna de les diferents concentracions de crom fixes. Aquestes es mostren a la Figura 24.

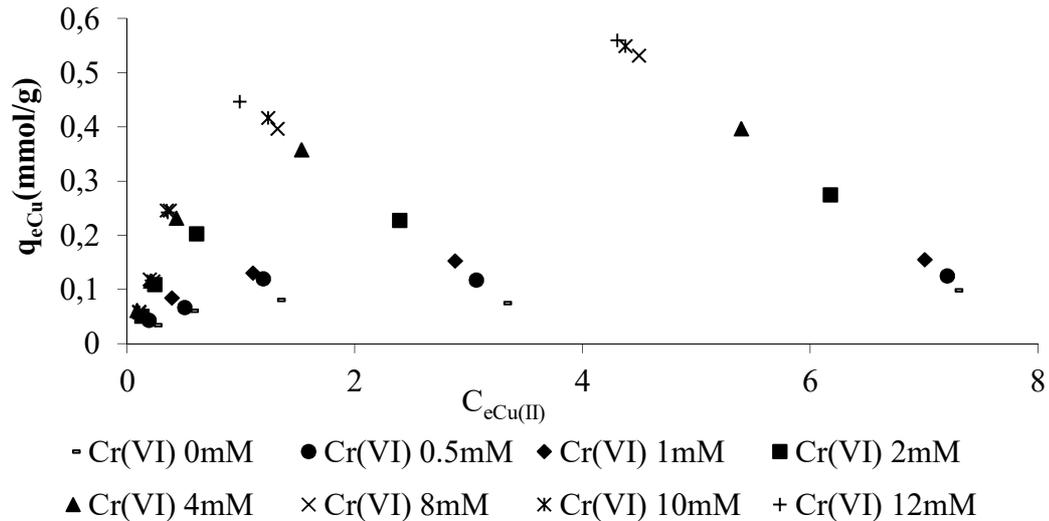


Figura 24. Isotermes de coure a l'equilibri per a les diferents concentracions inicials de Cr(VI): 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i 12 mM. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

Com es pot veure a la Figura 24, les isotermes de coure presenten forma tradicional, fet que indica que tot i que hi hagi reducció de Cr(VI) a Cr(III), la presència de Cr(III) no afecta a l'adsorció de Cu(II). El Cu(II) no només no competeix amb el Cr(VI) sinó que en incrementar la concentració millora la seva adsorció com a conseqüència de l'augment del pH d'equilibri i probablement la microprecipitació.

2) Modelització isotermes de Cu(II) en presència de Cr(VI).

Donat que en el cas del coure no s'observa cap efecte de competència entre el Cu(II) i el Cr(III), s'ha utilitzat el model de Langmuir (Eq(7)) per modelar les dades experimentals, tant per a la isoterma simple com per a les isotermes de Cu(II) en barreja amb crom. S'han calculat els paràmetres q_m i b , minimitzant l'error ortogonal mitjançant la Eq(10). Els valors de q_m , b i l'error determinat per a cada isoterma es mostren a la Taula 15.

Taula 15. Paràmetres de les isoterms de Cu(II) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de crom. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

$C_{iCr(VI)}(mM)$	$q_{max}(mmol/g)$	$b(L/mmol)$	SSR
0	0.10	2.40	2.4E-04
0.5	0.14	2.00	5.1E-04
1	0.16	3.61	5.4E-04
2	0.28	2.76	1.7E-03
4	0.42	3.27	4.5E-03
8	0.61	1.46	1.8E-03
10	0.63	1.60	4.6E-03
12	0.62	2.39	1.5E-02

A la Taula 15 es pot veure com l'error obtingut per a totes les isoterms és molt baix, indicant que els valors calculats són molt propers als valors experimentals i, per tant, el model de Langmuir ajusta bé les dades experimentals de les isoterms de coure. Cal destacar el gran increment de la capacitat màxima d'adsorció de coure quan el crom es troba a concentracions elevades. El valor de b ens permet deduir per quin metall té més afinitat un determinat material. Quan major és el valor de b , més gran és l'afinitat del material pel metall (Fiol *et al.*, 2006; Volesky *et al.*, 1993). Com es pot veure a la Taula 15, els valors b obtinguts per a les isoterms de Cu(II) mostren que la presència de crom no té un efecte clar sobre aquest paràmetre. L'ajust obtingut en aplicar el model de Langmuir a les dades experimentals per a les isoterms de Cu(II) amb diferent concentració inicial de Cr(VI) es mostren a la Figura 25.

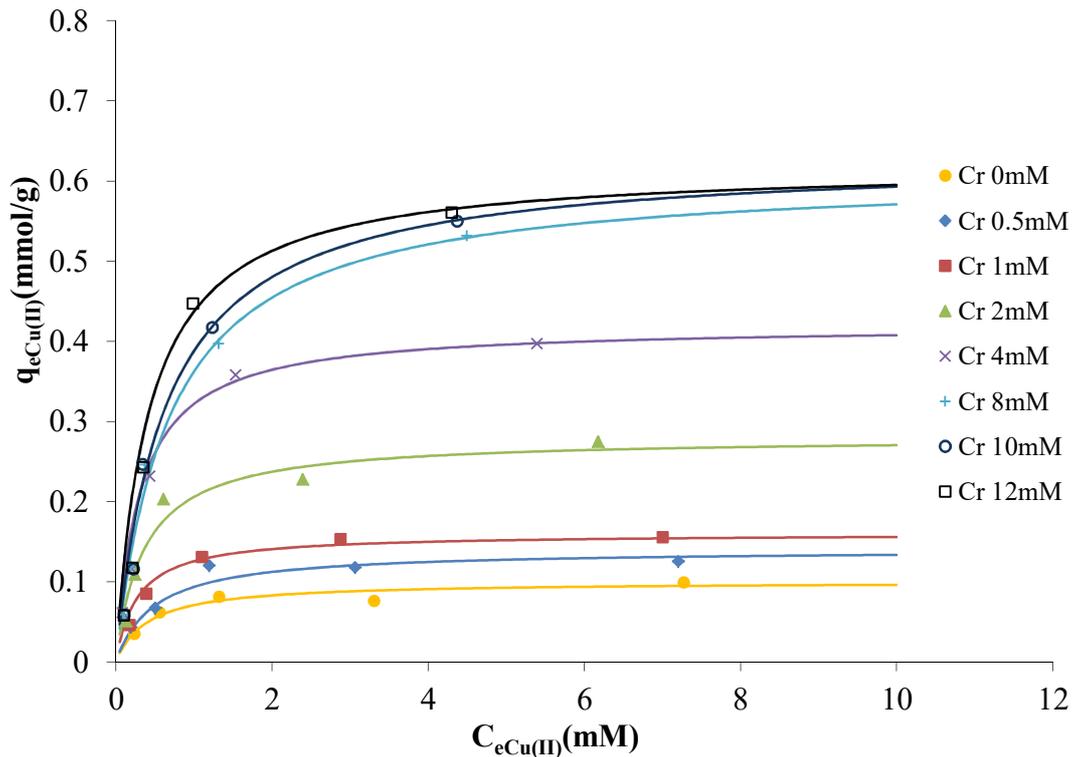


Figura 25. Dades experimentals i calculades mitjançant el model de Langmuir per a les isoterms de coure amb diferent $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i, 12 mM. pH_i 3, $t=48h$, $T=20^\circ C$.

Com es pot veure a la Figura 25, els valors calculats mitjançant el model de Langmuir s'ajusten bé a les dades experimentals del coure quan aquest es troba en solució simple i en barreja amb diferents concentracions inicials de Cr(VI).

4.5.4 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) i Ni(II) en l'adsorció dels dos metalls.

De la mateixa manera que s'ha fet amb les barreges de Cr(VI) + Cu(II), s'ha portat a terme l'adsorció de diferents barreges de Cr(VI) + Ni(II) utilitzant en cadascuna d'elles diferents concentracions de metalls i, s'ha determinat després del contacte, el pH d'equilibri (pH_e) i la concentració d'equilibri dels dos metalls (C_{eCr} i $C_{eNi(II)}$).

4.5.4.1 Efecte de la concentració inicial de Ni(II).

S'han obtingut les isoterms d'adsorció de crom total per a diferents concentracions inicials i fixes de níquel, ($C_{iNi(II)}$) i s'han representat les capacitats d'adsorció del coure (q_{eCr}) en funció de la seva concentració d'equilibri (C_{eCr}). Les dades han estat utilitzades per representar les isoterms a diferents concentracions inicials de níquel i es mostren a la Taula 16.

Taula 16. pH d'equilibri, concentracions de crom total, crom hexavalent, crom trivalent, coure i capacitat d'adsorció de crom a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cr(VI), per a les diferents concentracions inicial de Ni(II). pH_i 3.00, t=48h, T=20°C.

$C_{iNi(II)}$		0mM			
$C_{iCr}(mM)$	pH _e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$
0.5	4.44	0.09	0.00	0.09	0.07
1	5.17	0.16	0.00	0.16	0.13
2	6.08	0.55	0.25	0.30	0.22
4	6.25	1.79	1.57	0.23	0.35
8	6.07	4.87	3.20	1.67	0.49
10	6.13	7.25	4.14	3.11	0.61
12	6.09	9.13	5.28	3.85	0.64
$C_{iNi(II)}$		0.5 mM			
$C_{iCr}(mM)$	pH _e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$
0.5	4.49	0.09	0.00	0.09	0.06
1	5.24	0.15	0.00	0.15	0.14
2	6.14	0.54	0.00	0.54	0.21
4	6.56	1.11	0.50	0.61	0.42
8	6.42	3.70	3.42	0.28	0.65
10	6.30	4.87	4.65	0.22	0.75
12	6.27	6.40	6.21	0.19	0.82

$C_{iNi(II)}$		1 mM				
$C_{iCr}(mM)$	pH_e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$	
0.5	4.32	0.11	0.00	0.11	0.06	
1	5.08	0.18	0.00	0.18	0.13	
2	6.24	0.54	0.00	0.54	0.20	
4	6.62	1.00	0.40	0.60	0.45	
8	6.42	3.73	3.53	0.20	0.65	
10	6.41	4.79	4.35	0.44	0.75	
12	6.38	6.34	5.88	0.46	0.82	
$C_{iNi(II)}$		2 mM				
$C_{iCr}(mM)$	pH_e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$	
0.5	4.27	0.11	0.00	0.11	0.06	
1	5.00	0.19	0.00	0.19	0.13	
2	6.00	0.55	0.00	0.55	0.21	
4	6.50	0.99	0.38	0.61	0.46	
8	6.35	3.45	3.15	0.31	0.70	
10	6.30	4.55	4.15	0.40	0.79	
12	6.30	6.31	5.88	0.43	0.86	
$C_{iNi(II)}$		4 mM				
$C_{iCr}(mM)$	pH_e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$	
0.5	4.10	0.11	0.00	0.11	0.06	
1	4.87	0.21	0.00	0.21	0.13	
2	5.76	0.57	0.00	0.57	0.21	
4	6.26	0.96	0.40	0.57	0.46	
8	6.29	2.96	2.55	0.40	0.77	
10	6.19	4.35	3.95	0.40	0.85	
12	6.16	6.16	5.47	0.69	0.89	

$C_{iNi(II)}$ 8 mM					
$C_{iCr}(mM)$	pH_e	$C_{eCr}(mM)$	$C_{eCr(VI)}(mM)$	$C_{eCr(III)}(mM)$	$q_{eCr}(mmol/g)$
0.5	3.97	0.12	0.00	0.12	0.06
1	4.70	0.22	0.00	0.22	0.13
2	5.57	0.57	0.00	0.57	0.21
4	6.08	0.85	0.20	0.64	0.48
8	6.03	2.92	2.54	0.38	0.77
10	6.04	4.39	3.86	0.54	0.85
12	6.02	6.09	5.38	0.72	0.91

Com es pot veure a Taula 16, el comportament que s’observa per a les barreges Cr(VI) + Ni(II) és molt semblant al que s’ha observat anteriorment a les barreges Cr(VI) + Cu(II). Així doncs, per una mateixa concentració inicial de Ni(II) el pH d’equilibri augmenta en incrementar la concentració inicial de Cr(VI) com a conseqüència de la reducció del Cr(VI) a Cr(III). També s’observa que, generalment, disminueix el pH d’equilibri en incrementar la concentració inicial de níquel, quan a la barreja hi ha una quantitat fixa de crom, segurament com a conseqüència de la competència entre els ions Ni(II) i els protons. A la Figura 26 es presenten les dades experimentals de les isoterms d’adsorció de crom en presència de níquel.

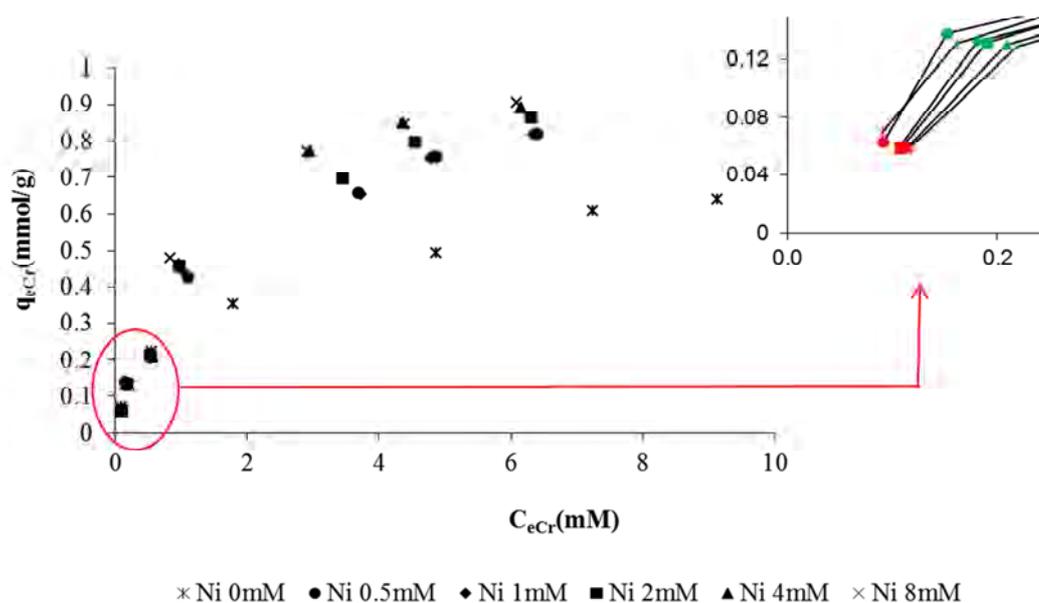


Figura 26. Isothermes d’adsorció de crom a diferents concentracions inicials de Ni(II): 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=48h$, $T=20^\circ C$.

El comportament observat a la Figura 26 per les isoterms de crom amb diferent concentració de níquel és similar al que s'ha observat anteriorment per a les barreges de Cr(VI) i Cu(II) (Figura 20), però en aquest cas, les diferències en les capacitats d'adsorció de coure en presència de diferents concentracions de níquel són menors. Així doncs, com es pot veure a la Figura 26, les isoterms d'adsorció de barreges Cr(VI) + Ni(II) presenten dues zones amb diferent comportament en l'adsorció en funció de la concentració inicial de crom: a baixes concentracions ($C_{iCr(VI)}$ 0.5 i 1 mM), un increment d'aquesta provoca una lleugera disminució en l'adsorció de crom que es pot veure en color vermell i verd, respectivament a l'ampliació de la Figura 26, tot i que l'efecte que provoca la presència del Ni(II) en l'adsorció de crom és menor que el que provoca la presència de Cu(II).

D'altra banda, a partir de la concentració inicial de crom 4 mM, un increment de la concentració de níquel afavoreix l'adsorció de crom. Aquestes diferències poden ser causades també per les diferències en la reducció del Cr(VI). Per aquest motiu, s'han representat les concentracions de Cr(VI) i Cr(III), en funció de les diferents concentracions inicials de Ni(II) per a les dues concentracions inicials de Cr(VI): 0.5 i 12mM, a la Figura 27.

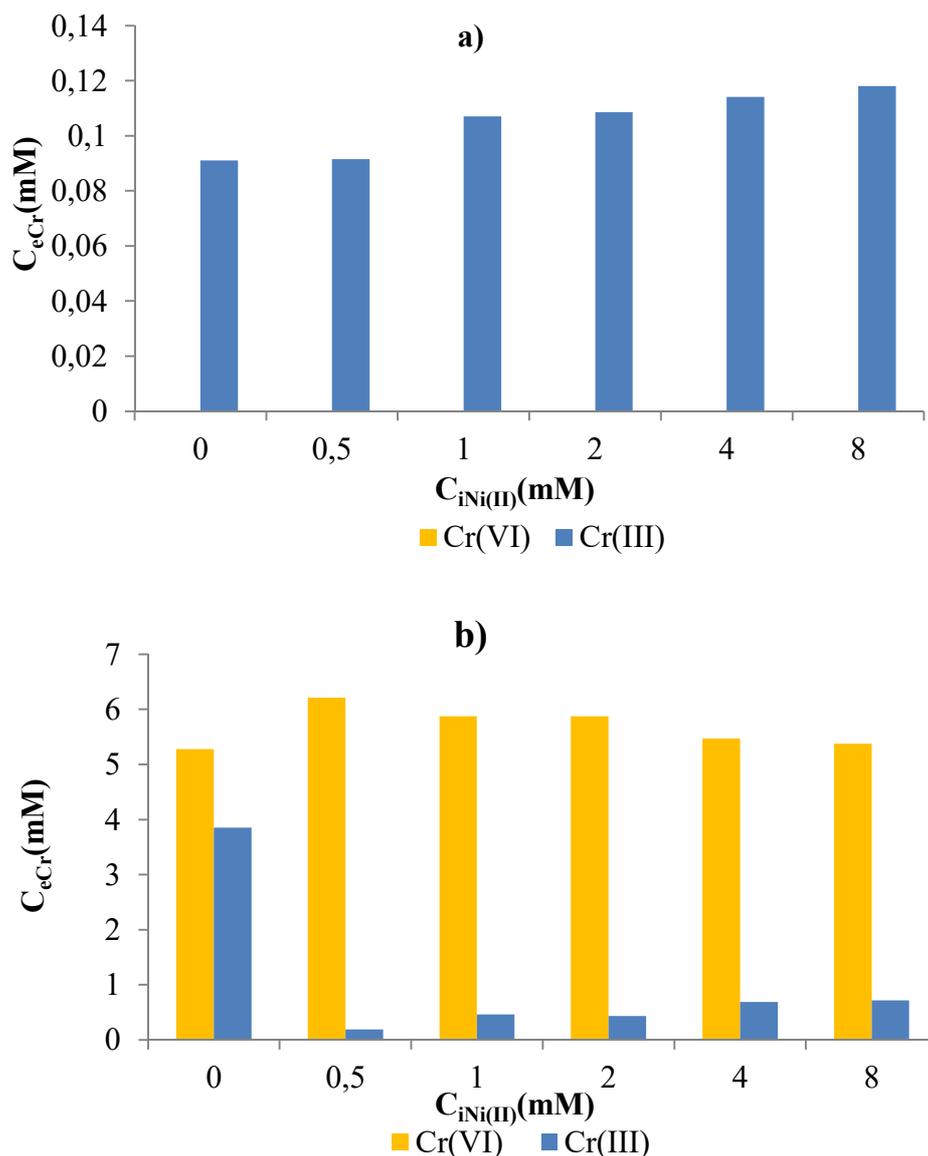


Figura 27. Concentracions d'equilibri de Cr(VI) i Cr(III) per a les diferents $C_{iNi(II)}$ (0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM) per a les $C_{iCr(VI)}$: a) 0.5mM b) 12 mM. pH: 3, t=48h, T=20°C.

Com es pot veure a la Figura 27 a), quan la concentració inicial de Cr(VI) és 0.5 mM només es troba Cr(III) en solució i s'observa com en incrementar la concentració inicial de níquel augmenta lleugerament la $C_{eCr(III)}$, indicant una menor adsorció, probablement com a conseqüència de la competència entre els ions Cr(III) i Ni(II).

Com es pot veure a la Figura 27 b), per a les solucions amb una concentració inicial de Cr(VI) de 12 mM s'observa com la majoria del crom residual es troba en forma de Cr(VI) i aquest augmenta la seva proporció relativa quan augmenta la concentració de níquel a la barreja. D'altra banda, tal com s'ha observat anteriorment en les barreges Cr(VI) + Cu(II), el pH de la solució és més àcid quan més gran és la concentració de

níquel en la barreja (Taula 16) fet que pot indicar una menor reducció de Cr(VI). El fet que la concentració en l'equilibri de Cr(VI) sigui major en presència de níquel a 0.5 mM comparat a quan no hi ha níquel a la solució sembla confirmar l'efecte de la menor reducció de Cr(VI) causada pel níquel.

El fet que en incrementar la concentració de níquel s'obtinguin valors de concentració de crom en solució lleugerament més baixos pot ser també causats per la microprecipitació del complex NiCrO_4 sobre la superfície de la rapa de raïm (Muter *et al.*, 2002) que explicaria també que incrementi l'eliminació de crom quan la concentració inicial és majors a 4 mM.

Un altre aspecte a tenir en compte és que per a concentracions inicials baixes de crom hexavalent, la $C_{e\text{Cr(III)}}$ obtinguda per a les barreges Cr(VI) + Ni(II) és més baixa que per a les barreges Cr(VI) + Cu(II), probablement aquest fet és degut a que el Ni(II) presenta una adsorció més baixa que el Cu(II) de manera que el Cr(III) té disponibles més llocs actius. Fiol *et al.*, (2006) han trobat també que l'adsorció de Cu(II) és més alta que la de Ni(II) en fer servir pinyol d'oliva com a material adsorbent.

1) Modelització isoterms de Cr en presència de Ni(II):

Les dades experimentals que s'han obtingut en l'adsorció de crom en barreges de Cr(VI) + Ni(II), s'han ajustat al model de Langmuir (Eq(7)), S-Langmuir (Eq(8)) i SIPS(Eq(9)) que s'han utilitzat prèviament a l'apartat 3.1.1.

Per veure com té lloc l'ajust de les dades calculades segons els models a les dades experimentals, s'han calculat els errors ortogonals (Eq(10)) per als tres models, aquests es mostren a la Taula 17.

Taula 17. Errors ortogonals obtinguts entre les dades calculades mitjançant els models de Langmuir, S-Langmuir i SIPS i les dades experimentals. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

$C_{i\text{Ni(II)}}(\text{mM})$	SSR		
	Langmuir	SIPS	S-Langmuir
0	6.27E-03	9.04E-03	8.98E-02
0.5	2.84E-03	8.05E-03	8.36E-03
1	5.26E-03	4.87E-03	9.87E-03
2	2.70E-03	2.64E-03	6.39E-03
4	2.16E-03	2.16E-03	1.18E-03
8	2.48E-03	2.48E-03	2.35E-03

Com pot es veure a la Taula 17, en tots els casos les dades calculades s'ajusten bé a les dades experimentals ja que els valors dels errors són baixos, els models de Langmuir i SIPS són els que s'ajusten més bé a les dades experimentals.

Les isoterms de crom de les barreges Cr(VI) + Ni(II) presenten una lleugera forma sigmoïdal (veure Figura 26). Tot i això, l'ajust que proporcionen els model de Langmuir és més bo que el del model de S-Langmuir, com mostren els valors de Taula 17. Probablement aquest fet és degut a que la forma S és molt limitada i podria indicar una competència molt baixa entre el Ni(II) i Cr(III). Tenint en compte que els errors entre de l'ajust del model de Langmuir i de SIPS són molt semblants, s'ha pres la decisió de compromís d'utilitzar el model de Langmuir perquè és un model més simple.

Els paràmetres de capacitat màxima i constant d'afinitat b , s'han calculat minimitzant l'error ortogonal del model de Langmuir. Els valors obtinguts per a les diferents concentracions inicials de Ni(II) es mostren a la Taula 18.

Taula 18. Paràmetres de les isoterms de Cr(VI) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de Ni(II). pH; 3, t=48h, T=20°C.

$C_{iNi(II)}(mM)$	$q_{max}Cr(mmol/g)$	$b(L/mmol)$	SSR
0	0.79	0.43	6.27E-03
0.5	1.05	0.51	2.84E-03
1	1.01	0.60	5.26E-03
2	1.08	0.59	2.70E-03
4	1.10	0.74	2.16E-03
8	1.09	0.80	2.48E-03

Com es pot veure a la Taula 18, la capacitat màxima d'adsorció de crom incrementa lleugerament quan a la solució inicial es troba en barreja amb Ni(II). També s'observa un increment del valor de b en augmentar la presència de níquel, indicant que la interacció entre la rapa i el crom és més forta quan més Ni(II) hi ha a la solució inicial. Les dades calculades mitjançant el model de Langmuir juntament amb les dades experimentals de les isoterms de crom a diferent concentració fixe de níquel es mostren a la Figura 28.

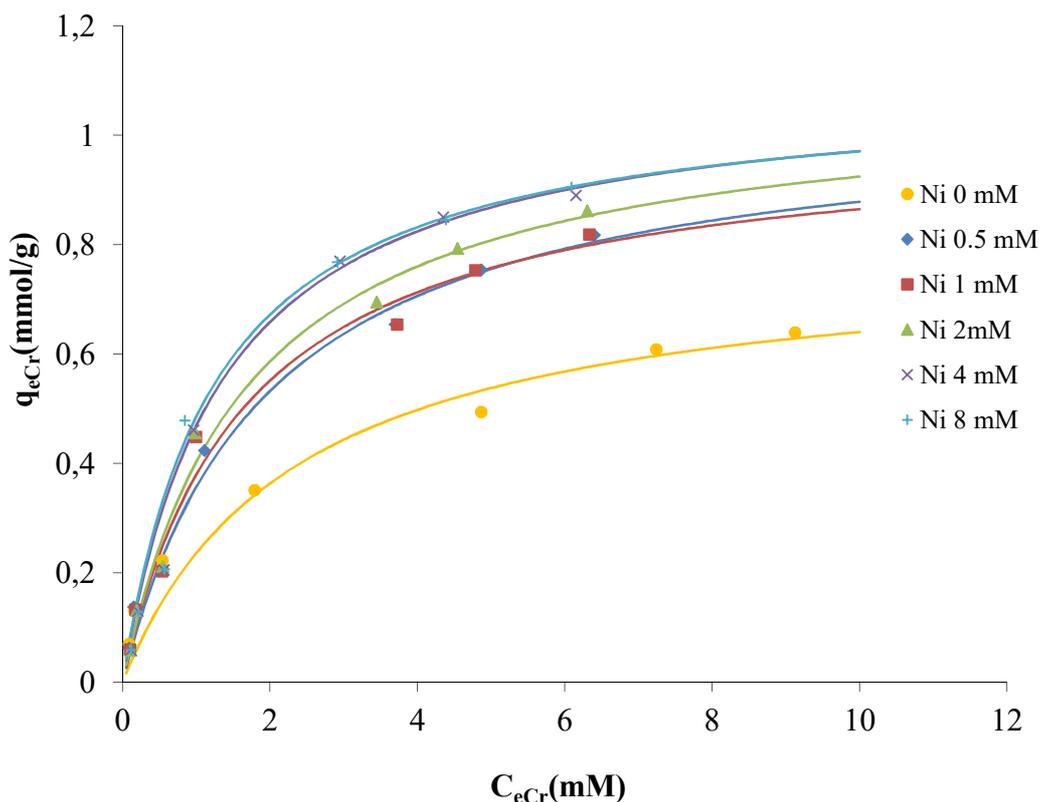


Figura 28. Isotermes d'adsorció de crom i ajust al model de Langmuir en diferents barreges amb Ni(II). $C_{iNi(II)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=48h$, $T=20^\circ C$.

Com es pot veure a la Figura 28 els valors calculats mitjançant el model de Langmuir ajusten bé les dades experimentals i descriuen correctament l'efecte positiu que la presència del níquel provoca sobre l'adsorció de crom. Es veu clarament que, igual com succeeix amb el Cu(II), l'increment de la concentració de Ni(II) afavoreix l'eliminació de crom de manera que hi ha una relació entre l'eliminació de crom i les concentracions inicials de Cr(VI) i Ni(II).

4.5.4.2 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció de Ni(II).

Les isotermes d'adsorció de níquel s'han obtingut representant la $q_{eNi(II)}$ en funció de la seva concentració d'equilibri per a les diferents concentracions inicials de Cr(VI). A la Taula 19 es mostren els valors obtinguts de pH d'equilibri, concentració i la capacitat d'adsorció a l'equilibri per al Ni(II).

Taula 19. pH d'equilibri, concentracions de níquel i capacitat d'adsorció de níquel a l'equilibri en funció de la concentració inicial de Ni(II), per a diferents concentracions inicial fixes de Cr(VI). pH_i 3.00, t=48h, T=20°C.

C_{iCr(VI)} 0mM				C_{iCr(VI)} 0.5mM			
C_{iNi(II)}	pH_e	C_{eNi(mM)}	q_{eNi(II)(mmol/g)}	C_{iNi(II)}	pH_e	C_{eNi(mM)}	q_{eNi(II)(mmol/g)}
0.5	3.71	0.29	0.03	0.5	4.49	0.27	0.03
1	3.51	0.66	0.05	1	4.32	0.61	0.05
2	3.33	1.49	0.06	2	4.27	1.53	0.08
4	3.20	3.25	0.09	4	4.10	3.38	0.09
8	3.10	6.84	0.09	8	3.97	7.19	0.09
C_{iCr(VI)} 1mM				C_{iCr(VI)} 2mM			
C_{iNi(II)}	pH_e	C_{eNi(mM)}	q_{eNi(II)(mmol/g)}	C_{iNi(II)}	pH_e	C_{eNi(mM)}	q_{eNi(II)(mmol/g)}
0.5	5.24	0.23	0.03	0.5	6.14	0.15	0.05
1	5.08	0.53	0.06	1	6.24	0.34	0.09
2	5.00	1.39	0.09	2	6.00	0.98	0.15
4	4.87	3.21	0.10	4	5.76	2.79	0.19
8	4.70	7.06	0.12	8	5.57	6.28	0.22
C_{iCr(VI)} 4mM				C_{iCr(VI)} 8mM			
C_{iNi(II)}	pH_e	C_{eNi(mM)}	q_{eNi(II)(mmol/g)}	C_{iNi(II)}	pH_e	C_{eNi(mM)}	q_{eNi(II)(mmol/g)}
0.5	6.56	0.13	0.05	0.5	6.42	0.12	0.05
1	6.62	0.26	0.10	1	6.42	0.29	0.10
2	6.50	0.71	0.18	2	6.35	0.66	0.19
4	6.26	2.32	0.24	4	6.29	2.02	0.28
8	6.08	5.86	0.29	8	6.03	5.66	0.32
C_{iCr(VI)} 10mM				C_{iCr(VI)} 12mM			
C_{iNi(II)}	pH_e	C_{eNi(mM)}	q_{eNi(II)(mmol/g)}	C_{iNi(II)}	pH_e	C_{eNi(mM)}	q_{eNi(II)(mmol/g)}
0.5	6.30	0.12	0.05	0.5	6.27	0.12	0.05
1	6.41	0.28	0.11	1	6.38	0.28	0.11
2	6.30	0.62	0.20	2	6.30	0.59	0.20
4	6.19	1.96	0.29	4	6.16	1.89	0.30
8	6.04	5.43	0.35	8	6.02	5.31	0.36

Com es pot veure a la Taula 19, per a una mateixa concentració inicial de crom, en incrementar la concentració de níquel s'incrementa l'adsorció de níquel i disminueix el pH d'equilibri. També es pot veure com, per a una mateixa concentració de níquel, l'increment de la presència de crom provoca que una disminució en la concentració d'equilibri de níquel, fet que indica la major eliminació conjunta dels dos metalls, que podria ser causada en part per la microprecipitació (Muter, *et al.*, 2002).

Per observar l'evolució del pH d'equilibri de les solucions utilitzades pels assajos de les isoterms s'ha representat gràficament el pH final en funció de la concentració de níquel per a cada barreja amb crom, a la Figura 29.

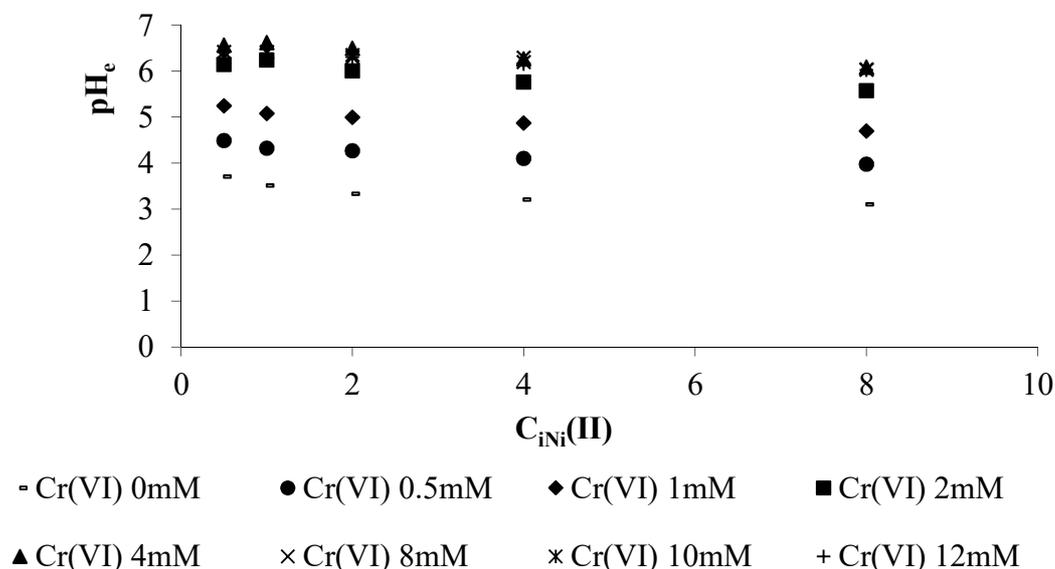


Figura 29. pH d'equilibri de les solucions per a les diferents barreges de Cr(VI) + Ni(II). pH_i 3, t=48h, T=20°C.

A la Figura 29 es pot veure com, per a cada concentració fixe de crom, en incrementar la concentració de níquel disminueix el valor de pH d'equilibri. Tenint en compte que un augment de la concentració níquel comporta una major adsorció d'aquest metall, es confirma que existeix competència entre els ions Ni(II) i els protons amb el major alliberament de protons al medi quan l'adsorció de níquel és major. També es pot observar com, en incrementar la concentració de crom, el pH disminueix lleugerament. Aquest fet sembla indicar que disminueix la reducció de Cr(VI), tal com s'havia observat també en el cas de les barreges a altes concentracions de coure.

Les dades experimentals d'adsorció de Ni(II) obtingudes per les diferents isoterms a cada concentració fixa de crom s'han representat gràficament en funció de la capacitat d'adsorció i la concentració de Ni(II) a l'equilibri, es mostren a la Figura 30.

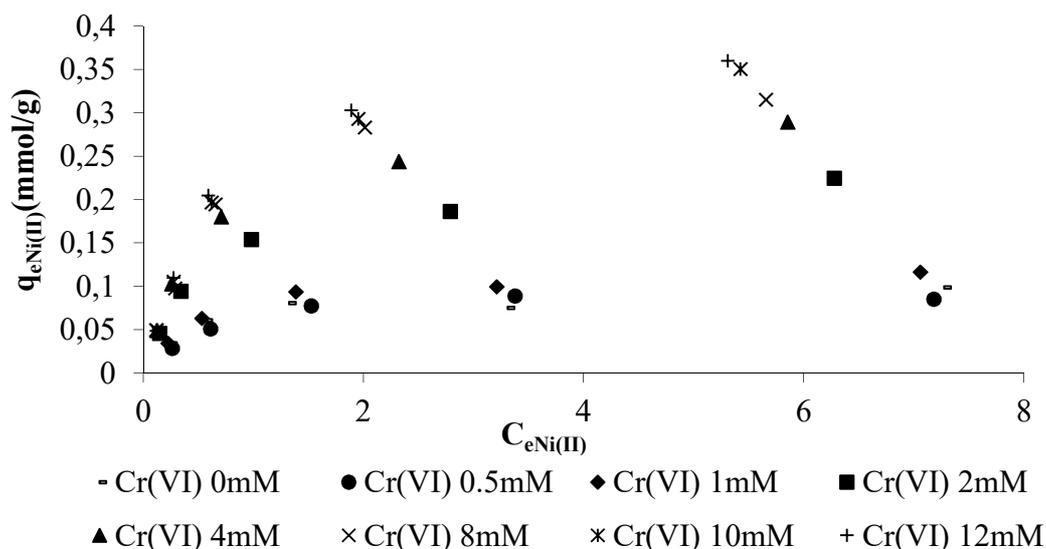


Figura 30. Isotermes de níquel per a les diferents concentracions fixes de Cr(VI). $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i 12 mM. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

Com es pot veure a la Figura 30 les isotermes de níquel presenten forma d'isotermes clàssiques descrites per Langmuir. L'increment de la concentració inicial de Cr(VI) provoca una millora en l'adsorció de Ni(II), que pot ser degut a l'augment del pH d'equilibri i la microprecipitació conjunta de Cr(VI) i Ni(II). També cal tenir en compte que la reducció de Cr(VI) provoca canvis sobre la superfície del material de manera que pot generar nous llocs actius on poden enllaçar-se els metalls que es troben en forma catiónica.

Els resultats obtinguts en l'adsorció de barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) en rapa de raïm, mostren que en els dos casos en incrementar la concentració d'un metall s'afavoreix l'adsorció de l'altre metall de manera que té lloc l'adsorció sinèrgica dels dos metalls. No obstant això, el fet que el coure pugui formar complexos molt estables amb grups funcionals poc bàsics (Rendleman, 1978) fa que aquest s'adsorbeixi més que el Ni(II).

1) Modelització isotermes de Ni(II) en presència de Cr(VI).

En el cas del Ni(II), s'ha ajustat el model de Langmuir a les dades experimentals. Els paràmetres q_m i b s'han calculat minimitzant l'error ortogonal, els valors i errors obtinguts es mostren a la Taula 20.

Taula 20. Paràmetres de les isoterms de Ni(II) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de Cr(VI). pH_i 3, t=48h, T=20°C.

$C_{iCr(VI)}(mM)$	$q_{max}(mmol/g)$	$b(L/mmol)$	SSR
0	0.10	2.40	1.963E-02
0.5	0.09	3.31	5.091E-03
1	0.12	1.97	3.519E-03
2	0.24	1.48	2.823E-03
4	0.32	1.62	7.841E-04
8	0.34	2.09	6.506E-04
10	0.39	1.52	1.086E-04
12	0.40	1.65	1.827E-04

Com es pot veure a la Taula 20, l'error de l'ajust al model de Langmuir de totes les isoterms són molt baixos, fet que indica que els valors calculats mitjançant el model de Langmuir s'ajusten bé a les dades experimentals. A la taula també queda demostrat l'efecte positiu de la presència de Cr(VI) en l'adsorció de Ni(II) i, que l'afinitat del material pel Ni(II) no sembla que es vegi afectada per la presència de crom.

En comparar la Taula 15, corresponent al Cu(II) i, la Taula 20 al Ni(II), es demostra que els valors de q_{max} obtinguts per al Ni(II) són més baixos que els valors del Cu(II), fet que indica que el Cu(II) s'adsorbeix millor que el Ni(II). Probablement, aquest fet és degut a que el coure forma complexos molt estables encara que el grup funcional del lligand sigui poc bàsic (Rendleman, 1978). Tenint en compte que la rapa és un material lignocel·lulòsic, el coure pot establir interaccions fortes i pot quedar fixat almenys sobre els grups hidroxils de la cel·lulosa i els grups hidroxils de la lignina (Al-Ghouti, *et al.*, 2010). També cal tenir en compte que la fixació de coure en grups carboxílics és més gran que la fixació de Ni(II) (Gérentea *et al.*, 2000).

D'altra banda, en comparar els valors de b obtinguts per al Cu(II) i el Ni(II) en barreges amb Cr(VI), en els dos casos són similars i no s'observa una tendència clara en incrementar la concentració de crom de la barreja.

L'ajust obtingut mitjançant el model de Langmuir a les dades experimentals per a les isoterms de Ni(II) amb diferent concentració inicial de Cr(VI) es mostra a la Figura 31.

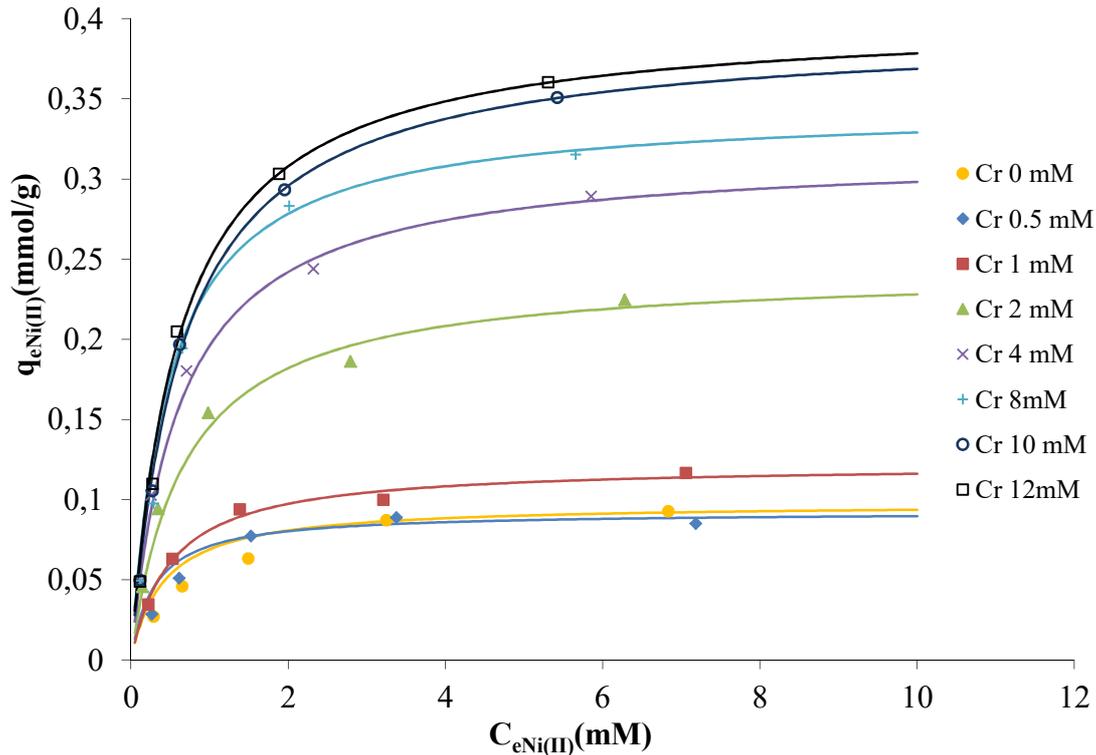


Figura 31. Isotermes d'adsorció de níquel i ajust al model de Langmuir en diferents barreges amb Cr(VI). $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i, 12 mM. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

Com es pot veure a la Figura 31, els valors calculats mitjançant el model de Langmuir s'ajusten bé a les dades experimentals del níquel quan aquest es troba en solució simple i en barreja amb diferents $C_{iCr(VI)}$.

L'adsorció de barreges de metalls Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II), amb rapa de raïm quan els metalls es troben a concentracions elevades, genera un efecte sinèrgic d'eliminació dels dos metalls presents a la solució.

4.5.5 Isotermes binàries Cr(VI) + Cu(II).

La majoria dels treballs d'adsorció que es troben publicats estan centrats en l'adsorció d'un únic component en una solució aquosa. No obstant això, normalment les aigües residuals reals contenen més d'un contaminant a la seva composició. Aquest fet fa que sigui important el disseny de tractaments per a solucions que continguin més d'un contaminant i que, habitualment, es trobin en barreges en les aigües residuals reals.

Per descriure l'adsorció binària que presenten les dades experimentals de les isoterms de crom amb coure, ha estat necessari dissenyar un model matemàtic que descriu les dades experimentals en l'adsorció simultània d'ambdós metalls.

No s'ha trobat cap model a la bibliografia que pugui ajustar isoterms tridimensionals amb forma sigmoïdal i alhora tingui en compte l'efecte sinèrgic. Per aquest motiu, en el cas del crom, per a dissenyar el model s'ha tingut en compte el comportament sigmoïdal observat a les isoterms simples de crom. Així doncs, el model utilitzat per ajustar les dades del crom s'ha basat en el model S-Langmuir utilitzat en les isoterms simples, però ha estat necessari modificar-lo per tenir en compte l'adsorció sinèrgica i, també, el comportament sigmoïdal. Per a fer-ho, s'ha partit del model de S-Langmuir de la Eq(8) al que se li ha afegit un terme per a tenir en compte l'efecte sinèrgic d'adsorció. Com s'ha comentat anteriorment a la Taula 13, en augmentar el valor de concentració inicial de coure augmenta el comportament sigmoïdal descrit per K. Així doncs, la modificació aplicada respecte al model bidimensional de la Eq(8) consisteix en multiplicar el paràmetre K per el paràmetre $C_{e,Cu}^2$. Aquest paràmetre es troba elevat al quadrat perquè d'aquesta manera ajusta més bé les dades experimentals. El model que descriu la superfície d'adsorció en el cas del crom es mostra a la Eq(11).

$$q_1 = \frac{q_{m1} \cdot b_1 \cdot C_{e,Cr}}{1 + b_1 \cdot C_{e,Cr} + \frac{K}{C_{e,Cr}} C_{e,Cu}^2} \left(1 + \frac{a_{11} \cdot C_{e,Cu}}{1 + a_{12} \cdot C_{e,Cu}} \right) \quad \text{Eq(11)}$$

On q_1 (mmol/g) correspon a la capacitat d'adsorció de crom de la rapa, q_{m1} (mmol/g) i b_1 (L/mmol) corresponen als valors de capacitat màxima i afinitat respectivament per la isoterma simple de crom. $C_{e,Cr}$ és la concentració d'equilibri del crom, $C_{e,Cu}$ correspon a la concentració d'equilibri de coure i els coeficients a_{11} i a_{12} són els paràmetres de sinèrgia del crom.

Com s'ha pogut veure anteriorment, les dades experimentals de les isoterms simples de coure segueixen el model de Langmuir clàssic, no obstant en incrementar la concentració inicial de crom incrementa l'adsorció de coure donant lloc a l'adsorció sinèrgica. Altres autors que han fet servir polpa de remolatxa com adsorbent també han observat efecte sinèrgic en l'adsorció de dos components (Aksu i Gülen, 2002). Aquests autors han modificat el model de Langmuir clàssic de manera que el model tingui en compte aquest efecte.

El model utilitzat per a descriure l'adsorció de coure en barreja amb crom està basat en el model de Langmuir clàssic, al que s'ha afegit un terme multiplicatiu corresponent a

l'efecte sinèrgic observat en l'adsorció simultània de Cr(VI) i Cu(II). El model utilitzat per a descriure l'adsorció de coure es mostra a la Eq(12).

$$q_2 = \frac{q_{m2} \cdot b_2 \cdot C_{e,Cu}}{1 + b_2 \cdot C_{e,Cu}} \left(1 + \frac{a_{21} \cdot C_{e,Cr}}{1 + a_{22} \cdot C_{e,Cr}} \right) \quad \text{Eq(12)}$$

On q_2 (mmol/g) és la capacitat de la rapa d'adsorció de coure, q_{m2} (mmol/g) i b_2 (L/mmol) són els valors de capacitat màxima i la afinitat de la rapa respectivament per a la isoterma simple de coure. $C_{e,Cu}$ i $C_{e,Cr}$ (mM) són les concentracions d'equilibri de coure i crom respectivament. Els coeficients a_{21} i a_{22} corresponen als paràmetres de sinèrgia del coure.

Donat que l'adsorció d'un metall depèn de la concentració inicial de l'altre metall, es descriu l'adsorció de crom i coure mitjançant el sistema d'equacions Eq(11) i Eq(12).

El terme que s'ha afegit als models per a explicar el sinergisme en l'adsorció de crom(Eq(11)) i de coure (Eq(12)) és el mateix tant per al crom com per al coure i es mostra a la Eq(13).

$$\left(1 + \frac{a_{i1} \cdot C_{e,i}}{1 + a_{i2} \cdot C_{e,i}} \right) \quad \text{Eq(13)}$$

On a_{ii} són els paràmetres d'adsorció sinèrgica. On si per a a_{i1} i a_{i2} $i=1$ corresponen a paràmetres d'adsorció sinèrgica de crom i, si $i=2$ són paràmetres d'adsorció sinèrgica de coure.

Els valors dels paràmetres a_{11} , a_{12} , a_{21} , a_{22} i K es calculen en minimitzar de la suma d'errors quadràtics que es mostra a la Eq(14).

$$SSR = SSR_1 + SSR_2 \quad \text{Eq(14)}$$

On SSR_1 i SSR_2 correspon a la suma d'errors quadràtics per al crom i el coure respectivament i es calculen segons les equacions Eq(15) i Eq(16).

$$SSR_1 = \sum_{i=1}^N (q_{e,exp,Cr,i} - q_{e,calc,Cr,i})^2 \quad \text{Eq(15)}$$

$$SSR_2 = \sum_{i=1}^N (q_{e,exp,Cu,i} - q_{e,calc,Cu,i})^2 \quad \text{Eq(16)}$$

Els valors de a_{11} , a_{12} , a_{21} , a_{22} i K obtinguts en minimitzar els errors quadràtics es mostren a la Taula 21.

Taula 21. Coeficients obtinguts en minimitzar els errors quadràtics per a les isoterms binàries de crom i coure. pH_i 3, t=48h, T=20°C.

	q_{mi} (mmol/g)	b_i (L/mmol)	a_{i1}	a_{i2}	K (mmol/L)	SSR_i
Cr	0.70	0.72	0.70	0.51	9.82E-03	0.29
Cu	0.10	2.40	5.81	1.00	-	0.13

Els coeficients obtinguts a la Taula 21 ens permeten calcular les superfícies d'adsorció que descriuen els valors de q_{eCr} , q_{eCu} i q_{eCr+Cu} per a les diferents $C_{e,Cr}$ i $C_{e,Cu}$. A la Figura 32 es mostren les superfícies d'adsorció obtingudes per al coure, crom i crom + coure.

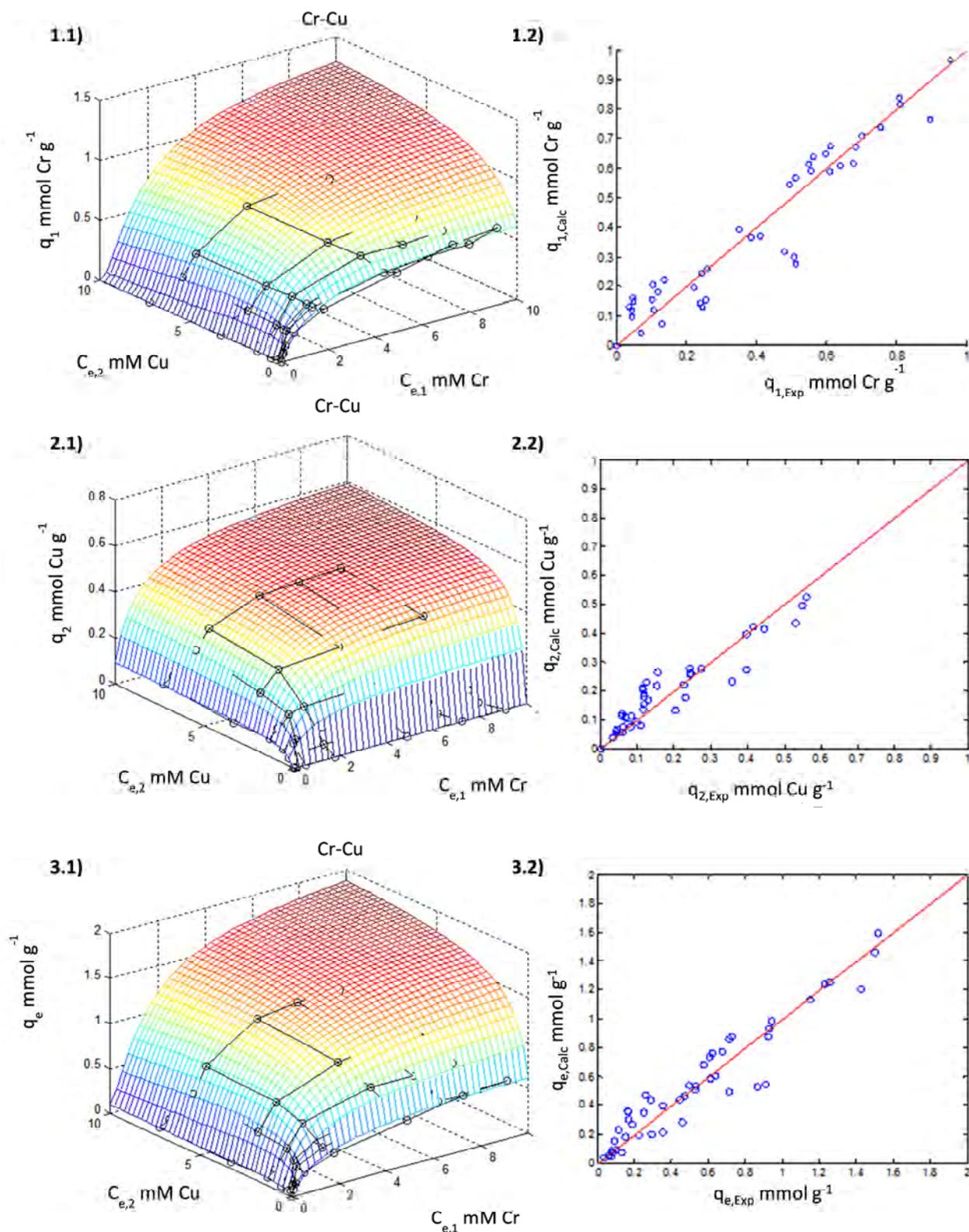


Figura 32. Superfícies d'adsorció corresponents al crom, coure i total(crom + coure) en representar q_{ei} en funció de C_{eCr} i $C_{eCu(II)}$: 1.1) q_{eCr} , 2.1) q_{eCu} i 3.1) $q_{eCr+Cu(II)}$ i, ajustos de les dades calculades a les dades experimentals : 1.2) Cr, 2.2) Cu(II) i 3.2) Cr + Cu(II). pH; 3, t=48h, T=20°C.

Com es pot observar a la Figura 32, les superfícies d'adsorció calculades pel crom, coure i total (suma Cr+Cu), mitjançant els coeficients de la Taula 21, descriuen correctament les dades experimentals. Els ajustos ideals de les dades calculades amb les dades experimentals han de descriure una recta amb pendent 1. L'ajust entre les dades experimentals i calculades, i la recta amb pendent 1 en color vermell s'han representat al costat de cadascuna de les superfícies d'adsorció de la Figura 32. Els pendents i les ordenades d'origen que descriuen les dades calculades respecte a les experimentals per al crom, coure i total(crom + coure) es mostren la Taula 22.

Taula 22. Pendents, ordenades d'origen i coeficients de correlació que descriuen els valors de $q_{e,calc}$ calculats mitjançant els models d'adsorció binària, en funció dels valors $q_{e,exp}$ per a les superfícies d'adsorció del crom, coure i total(Cr + Cu). pH_i 3, t=48h, T=20°C.

	Pendent	Ordenada d'origen	R ²
Superfície Cr(1.2))	0.95	0.02	0.93
Superfície Cu(2.2))	0.83	0.04	0.90
Superfície Cr + Cu(3.2))	0.91	0.06	0.91

Com pot es veure a la Taula 22, els pendents de les rectes obtingudes entre el valors calculats i els valors experimentals per al crom, coure i total de metalls són propers a 1. En tots els casos, el coeficient de correlació obtingut és de com a mínim 0.9, fet que indica que els valors calculats mitjançant els models matemàtics s'aproximen molt bé a la superfície d'adsorció descrita per les dades experimentals. En el cas del crom s'obté un pendent més proper a 1 que en el cas del coure, fet indica que els valors calculats pel crom en global s'ajusten més als valors experimentals que en el cas del coure.

4.5.6 Isotermes binàries Cr(VI) + Ni(II).

Com s'ha pogut veure anteriorment, les dades experimentals de les isotermes de crom i níquel segueixen el model de Langmuir. Per aquest motiu, el model que s'ha utilitzat per descriure les superfícies d'adsorció binàries per a les barreges Cr(VI) + Ni(II) s'ha basat en el model de d'isoterma de Langmuir. El model d'adsorció binària ha de tenir en compte l'efecte sinèrgic que té lloc quan s'incrementa la concentració d'algun dels dos metalls, de la mateixa manera que ha succeït en les barreges de Cr(VI) + Cu(II).

El model que s'ha ajustat a les dades experimentals és el mateix que s'ha utilitzat anteriorment per al Cu(II) en el cas de les barreges Cr(VI) + Cu(II). Així doncs, es basa en el model de Langmuir, multiplicat per un terme que permet tenir en compte l'efecte sinèrgic d'adsorció dels dos metalls. Els models que s'han utilitzat per ajustar les dades experimentals d'adsorció pel crom i el níquel en barreja es mostren a la Eq(17) i la Eq(18) respectivament.

$$q_1 = \frac{q_{m1}b_1C_{e,Cr}}{1+b_1C_{e,Cr}} \left(1 + \frac{a_{11}C_{e,Ni}}{1+a_{12}C_{e,Ni}} \right) \quad \text{Eq(17)}$$

$$q_2 = \frac{q_{m2}b_2C_{e,Ni}}{1+b_2C_{e,Ni}} \left(1 + \frac{a_{21}C_{e,Cr}}{1+a_{22}C_{e,Cr}} \right) \quad \text{Eq(18)}$$

On q_1 i q_2 (mmol/g) són la capacitat d'adsorció de la rapa pel crom i el níquel respectivament, q_{m1} i q_{m2} (mmol/g), b_1 i b_2 (L/mmol) són els respectius valors de capacitat màxima i afinitat de la rapa, mentre que $C_{e,Ni}$ i $C_{e,Cr}$ (mM) són les concentracions d'equilibri de níquel i crom respectivament. Els coeficients a_{11} i a_{12} són els paràmetres de sinèrgia de crom i els paràmetres a_{21} i a_{22} corresponen als paràmetres de sinèrgia del níquel.

De la mateixa manera que s'ha fet anteriorment per a les barreges de Cr(VI) + Cu(II) els paràmetres a_{11} , a_{12} , a_{21} i a_{22} es calculen mitjançant la minimització de la suma d'errors quadràtics que es mostra a la Eq(14). Els valors de a_{11} , a_{12} , a_{21} i a_{22} obtinguts en minimitzar els errors quadràtics es mostren a la Taula 23.

Taula 23. Coeficients obtinguts en minimitzar els errors quadràtics per a les isoterms binàries de crom i coure. pH; 3, t=48h, T=20°C.

	q_{mi} (mmol/g)	b_i (L/mmol)	a_{i1}	a_{i2}	SSR _i
Cr	0.70	0.72	5.99	10.48	0.07
Ni	0.09	3.31	3.43	1.13	0.04

Com es pot veure a la Taula 23, els errors que s'obtenen en ajustar els models són molt petits, indicant que les dades calculades s'ajusten molt bé a les dades experimentals. Mitjançant els paràmetres obtinguts a la Taula 23, es calculen les superfícies d'adsorció que descriuen les dades experimentals de crom, níquel i total que es mostren a la Figura 33. En aquesta figura es mostren també els ajustos de les dades calculades mitjançant el model a les dades experimentals, representant els valors de q_{calc} en funció del valor de q_{exp} per a les diferents superfícies.

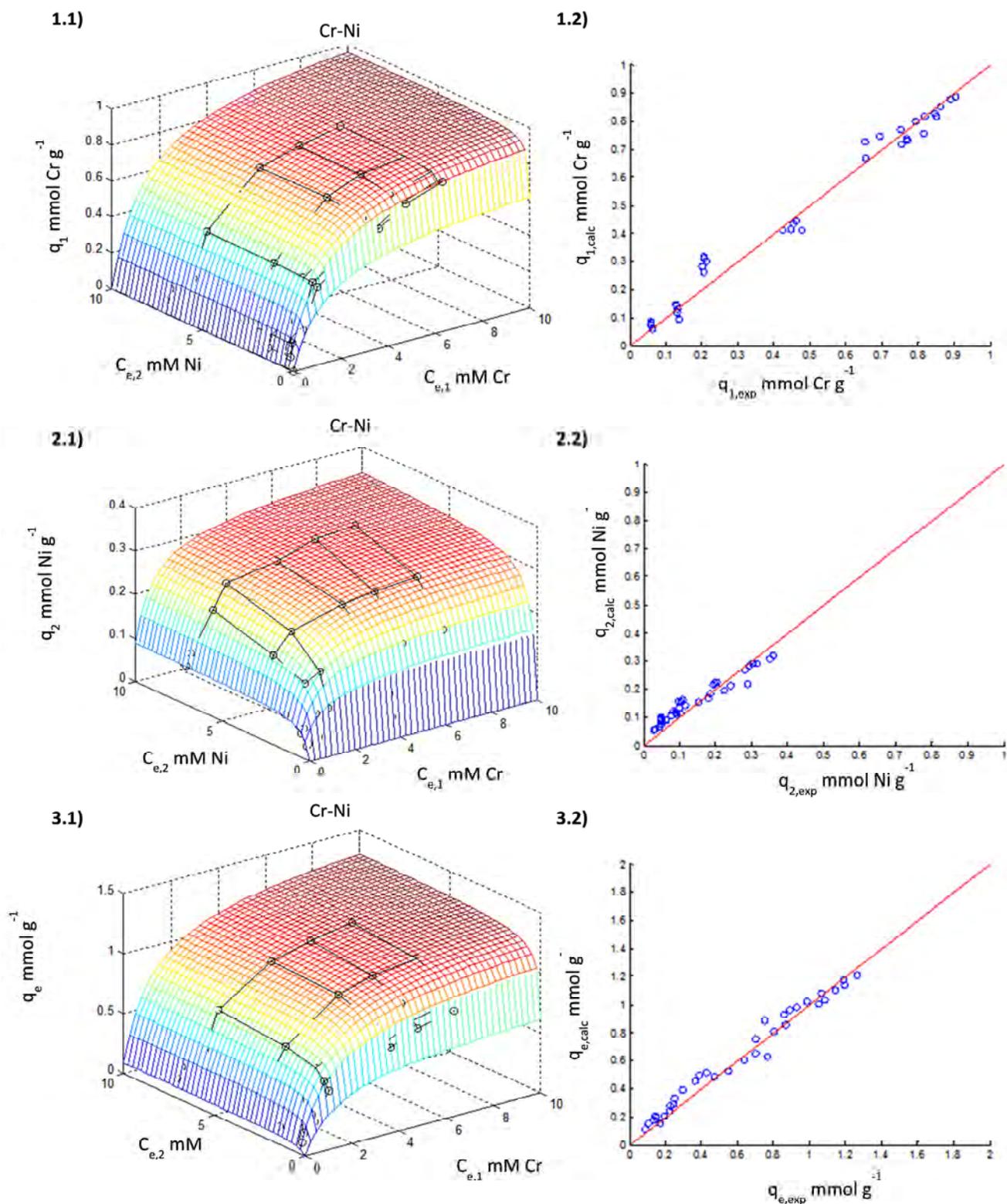


Figura 33. Superfícies d'adsorció obtingudes per al crom, níquel i total(crom + níquel) en representar q_{ei} en funció de C_{eCr} i $C_{eNi(II)}$: 1.1) q_{eCr} , 2.1) q_{eNi} i 3.1) $q_{eCr + Ni(II)}$ i ajustos de les dades calculades a les dades experimentals: 1.2) Cr, 2.2) Ni(II) i 3.2) Cr + Ni(II). pH_i 3, t=48h, T=20°C.

Com es pot observar a la Figura 33, les superfícies d'adsorció obtingudes pel crom, níquel i total (Cr + Ni(II)), mitjançant els coeficients de la Taula 23 descriuen molt bé les dades experimentals. Els valors de q_{calc} en front dels q_{exp} per a les diferents superfícies també s'ajusten bé a la diagonal. Com es pot veure a l'apartat 2.2) de la Figura 33, en el cas del Ni(II), per a valors concentracions de níquel baixos, el model sobreestima les dades experimentals, mentre que per a valors de concentració alts, el model subestima les dades experimentals. Els pendents i les ordenades d'origen que descriuen les dades dels apartats 1.2), 2.2) i 3.2) de la Figura 33 es mostren a la Taula 24.

Taula 24. Pendents, ordenades d'origen i coeficients de correlació que descriuen els valors de q_e calculats mitjançant els models d'adsorció binària, en funció dels valors q_e experimentals per a les superfícies d'adsorció del crom, coure i total (crom + coure). pH=3, t=48h, T=20°C.

	Pendent	Ordenada d'origen	R²
Superfície Cr(1.2))	0.94	0.03	0.98
Superfície Ni(2.2))	0.75	0.05	0.95
Superfície Cr + Ni(3.2))	0.93	0.06	0.98

Com pot veure's a la Taula 24, els pendents de les rectes obtingudes per al crom i el total (Cr + Ni) són molt propers a 1. En el cas del níquel el pendent obtingut és més petit amb un valor de 0.75 mostrant un menor ajust entre les dades calculades i les dades experimentals.

4.5.7 Efecte de l'adsorció de metalls (Cr(VI), Cu(II) i Ni(II)) a la morfologia i a la composició de metalls sobre la superfície de la rapa de raïm ($1.6 \leq \emptyset \leq 3.15\text{mm}$) mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDX).

Per determinar les modificacions que pateix el material després de l'adsorció, s'han observat al microscopi i s'han analitzat diferents mostres de rapa. A la Figura 34 es mostren fotografies realitzades amb microscopi electrònic de partícules de rapa de raïm

original (després d'haver estat en contacte amb aigua Milli-Q (blanc)) i partícules després del contacte amb solucions metàl·liques de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).

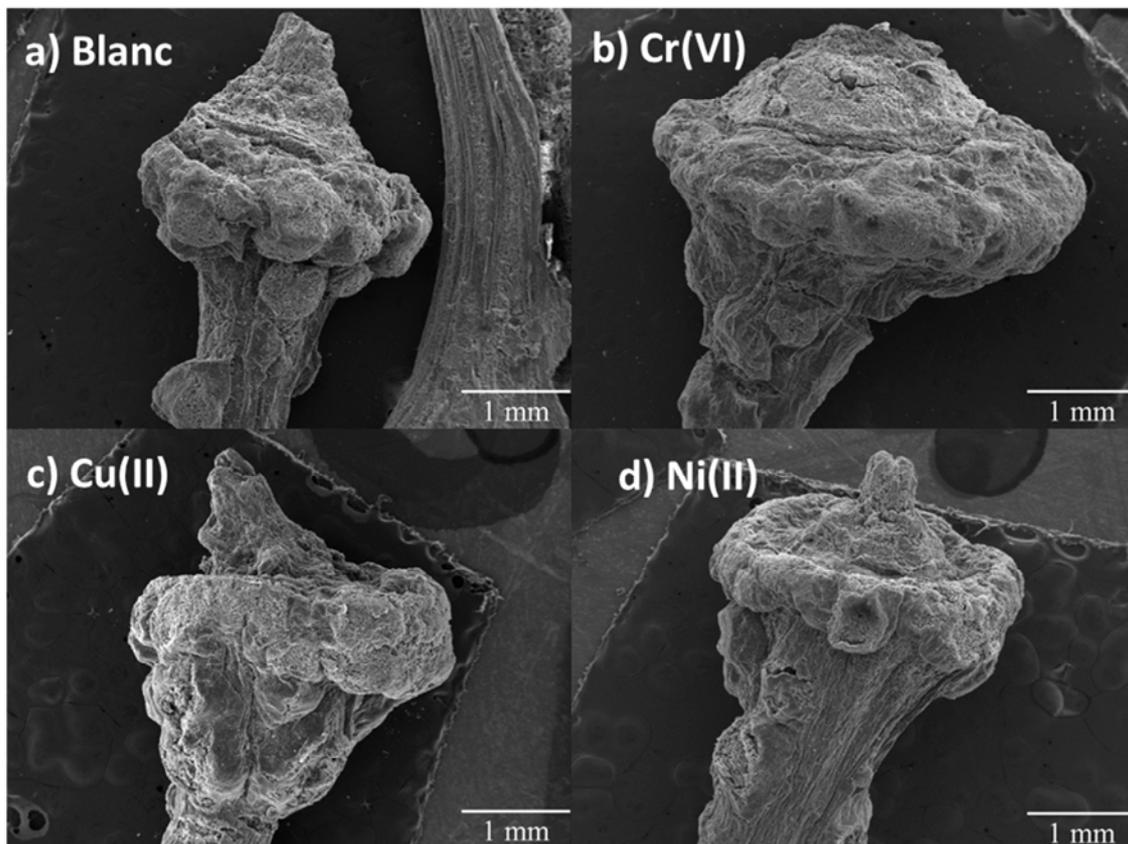


Figura 34. Partícules de rapa de raïm després d'haver estat en contacte amb diferents solucions. a) Blanc, b) Cr(VI), c) Cu(II) i d) Ni(II). $C_M=1000$ ppm, $t=48$ h Temperatura ambient. 20 X.

Com es pot observar a la Figura 34, l'adsorció de metalls no provoca canvis morfològics de les partícules de rapa de raïm. En aquestes fotografies tampoc s'observen dipòsits de precipitats metàl·lics sobre la superfície de la rapa.

Per tal de determinar canvis en el contingut de minerals sobre la superfície de la rapa s'han realitzat espectres EDX sobre la superfície del cap i el tronc d'un mateix peduncle de rapa de raïm, abans i després d'haver estat en contacte amb una solució metàl·lica. Els espectres EDX obtinguts dels peduncles de la Figura 34 es mostren a la Figura 35. En una mateixa figura es troben dos espectres sobreposats: l'espectre en blau correspon a la mostra de rapa de raïm original, mentre que l'espectre de color correspon a la mostra després del contacte amb la corresponent solució de metall.

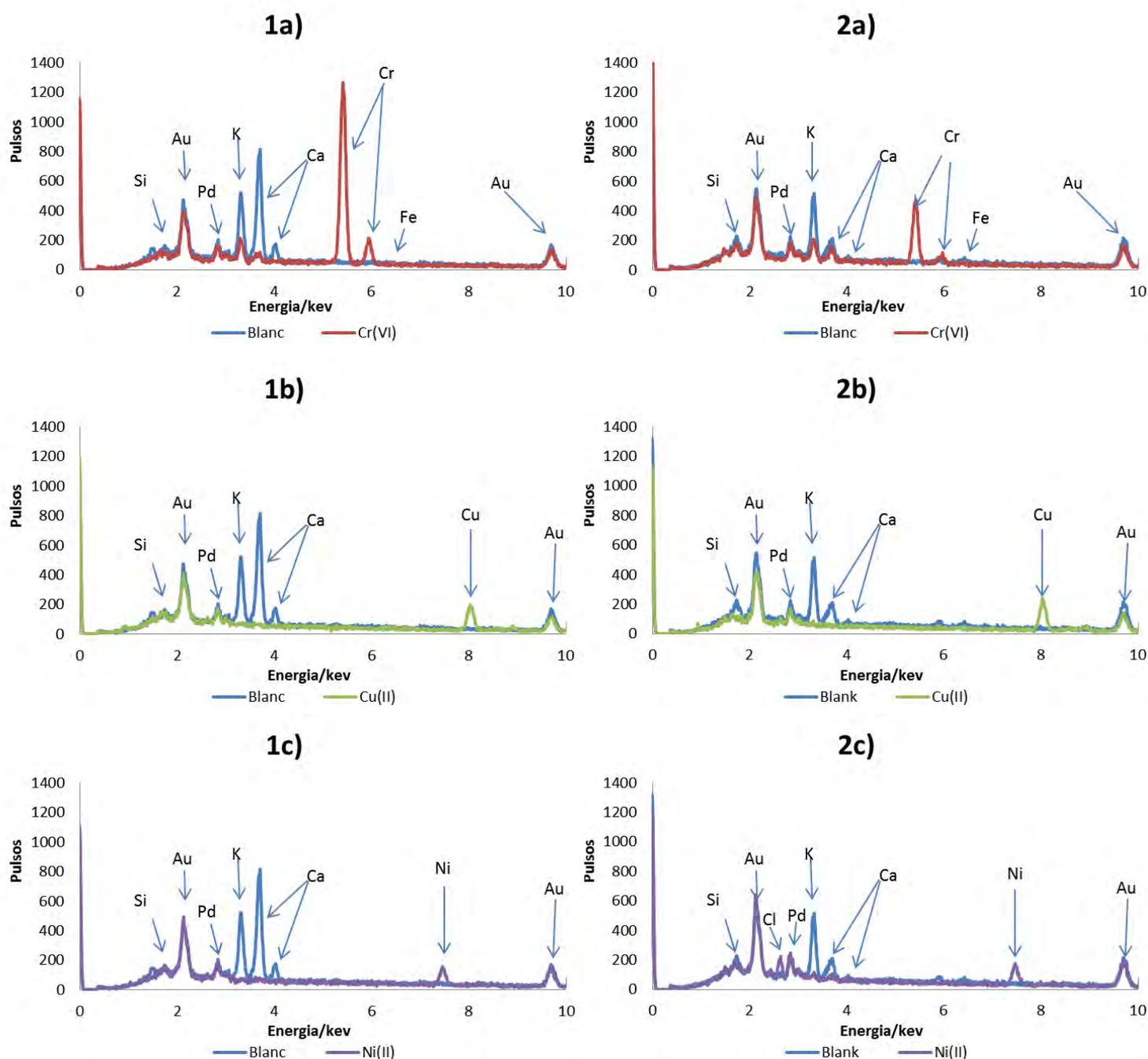


Figura 35. Espectres EDX de les superfícies de les partícules de rapa de raïm. 1) cap, 2) tronc, a) Blanc i Cr(VI), b) Blanc i Cu(II), c) Blanc i Ni(II). $C_M=1000$ mg/L, $t_{adsorció}=48$ h Temperatura ambient, $t_{acumulació}=65$ segons.

Com es pot veure a la Figura 35, després de posar en contacte les partícules de rapa amb diferents solucions metàl·liques es produeixen canvis en els pics dels metalls detectats sobre la superfície de la rapa. En primer lloc, cal destacar la desaparició de pràcticament la totalitat dels pics de potassi i calci que es detecten a la superfície del blanc de rapa,

tant en el cap com en el tronc quan s'ha adsorbit Cu(II) i Ni(II), fet que es corrobora la possibilitat de l'intercanvi iònic. Quan s'adsorbeix crom, també disminueixen considerablement els pics de Ca i K. Un altre aspecte important que s'observa a les mostres que han estat en contacte amb crom és que el pic d'aquest metall és molt més alt a la part del cap que a la del tronc. Aquest fet podria indicar una major adsorció en aquesta part del material i, podria ser degut a que aquesta part de la partícula presenta una major porositat i contingut en minerals, tal com s'ha determinat quan s'ha caracteritzat la rapa de raïm. A la Figura 35 també es pot veure com els pics de Cu i Ni són similars a les dues parts del material, pel que sembla que l'adsorció de metalls divalents té lloc tant al cap com al tronc, tot i que en les dues zones, la intensitat del pic de Cu(II) és més alta que el del Ni(II). Aquest fet sembla indicar que l'adsorció de Cu(II) és més abundant que l'adsorció de Ni(II), resultats que estan d'acord amb el determinat en aquesta tesi.

4.6 Resultats i Discussió Adsorció de metalls en mescles binàries mitjançant marro de cafè.

L'estudi que s'ha realitzat sobre l'adsorció de metalls utilitzant el marro de cafè per a solucions simples i barreges de metalls Cr(VI)+ Cu(II) i Cr(VI)+ Ni(II), no ha estat tant complet com el que s'ha fet pel cas de la rapa. Donat que el comportament del material pel que fa a l'adsorció dels metalls individuals i en mescla ha estat molt similar a l'observat per la rapa, en aquesta tesi es mostren únicament els resultats que s'han considerat més rellevants o que difereixen dels resultats de la rapa i permeten avaluar i comparar el comportament dels dos materials.

4.6.1 Efecte del pH_i en l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).

Per tal de determinar les condicions òptimes de pH d'adsorció dels metalls de forma individual, s'han fet assajos d'adsorció en solució simple de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II). En aquest apartat es mostren els resultats de les solucions individuals perquè no s'han trobat diferències significatives en l'efecte del pH en l'adsorció dels metalls entre quan es troben en forma individual o en barreges, probablement per la baixa adsorció dels metalls divalents.

4.6.1.1 Adsorció solució simple de Cu(II) i Ni(II).

Després dels assajos d'adsorció de les solucions individuals dels dos metalls a diferents pHs inicials, s'obtenen les concentracions de coure i níquel que resten en solució i, es mostren a la Taula 25.

Taula 25. Concentracions finals de coure i níquel després del contacte amb marro de cafè en solució simple en funció del pH inicial. $C_{iM(II)}$ 0.2 mM, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. $t=2\text{h}$.

pH _i	C _{fCu(II)} (mM)	pH _i	C _{fNi(II)} (mM)
0.89	0.2	1.06	0.20
1.84	0.2	1.98	0.20
2.9	0.19	3.03	0.19
4.05	0.14	4.06	0.15
5.12	0.13	5.02	0.14
6.12	0.14	5.98	0.14

Com es pot veure a la Taula 25, les concentracions de Cu(II) i Ni(II) són més baixes quan menys àcid és el pH inicial de les solucions. Les concentracions de coure i níquel més baixes s'obtenen per a valors de pH_i 4, 5 i 6 per als dos metalls. A aquests valors de pH, les concentracions de Cu(II) obtingudes són lleugerament més baixes que les de Ni(II), indicant que com s'ha observat per la rapa de raïm, l'adsorció de Cu(II) en el cas de marro està més afavorida que l'adsorció de Ni(II). A la Figura 36 es mostren els percentatges d'eliminació dels dos metalls després del contacte amb el marro de cafè.

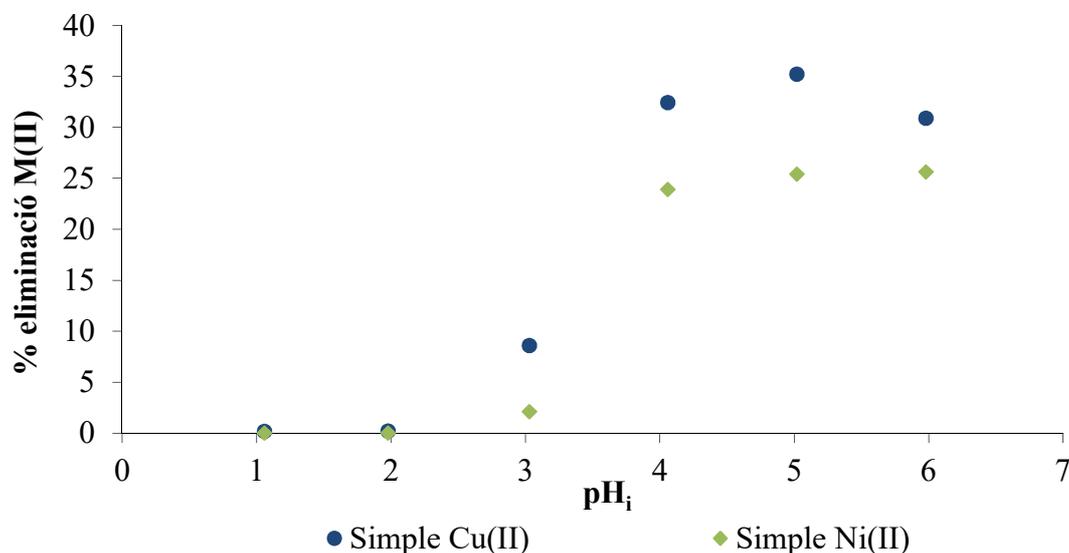


Figura 36. Percentatge d'eliminació de Cu(II) i Ni(II) en solució simple. $C_{iM(II)}$ 0.2 mM, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{h}$.

A la Figura 36 es pot observar com els % d'eliminació de coure i níquel obtinguts a pH_i 1 i 2 són inapreciables, a partir de pH_i 3 es comença a observar adsorció de Cu(II) i Ni(II), essent en tots els casos el percentatge d'eliminació del coure superior al del níquel.

4.6.1.2 Adsorció solució simple de Cr(VI).

Per determinar el millor pH d'adsorció de crom, s'han realitzat també assajos a diferents pH inicials. En aquest cas també s'ha avaluat la possibilitat que el marro de cafè reduís el Cr(VI) a Cr(III), pel que s'ha determinat també la seva presència a les solucions finals. Els resultats de les concentracions de crom total, Cr(VI) i Cr(III) residual després del contacte amb marro de cafè es mostren a la Taula 26.

Taula 26. Concentracions de crom total, Cr(VI) i Cr(III) a l'equilibri en funció dels pH_i. C_{iCr(VI)} 0.2mM, T=20°C, t= 24 hores.

pH _i	pH _f	C _{fCr_{tot}} (mM)	C _{fCr(VI)} (mM)	C _{fCr(III)} (mM)
1.07	1.25	0.045	0	0.045
1.97	2.2	0.029	0	0.029
2.97	3.56	0.065	0.055	0.010
3.96	4.5	0.134	0.134	0
4.9	4.67	0.145	0.145	0
5.92	4.70	0.149	0.149	0

Com es pot veure a la Taula 26, la concentració més baixa de crom total s'aconsegueix quan la solució inicial del metall es troba a pH_i 2. També cal destacar el diferent comportament de la reducció del crom hexavalent: s'aconsegueix una reducció total del Cr(VI) inicial per a valors de pH_i 1 i 2, mentre que no es produeix reducció a pH superiors a 3. La concentració final de crom hexavalent augmenta quan augmenta el pH_i de la solució, mentre que en el cas del Cr(III) s'observa el comportament oposat i, s'obté una concentració més elevada com més baix és el pH_i de la solució.

Tot i que els valors de pH favorables per a l'adsorció de crom del marro són similars als determinats en fer servir rapa, si es comparen els resultats de reducció a la mateixa concentració inicial de Cr(VI) per a tot el rang de pH estudiat, en el cas la rapa de raïm es produeix la reducció total del Cr(VI) mentre que per al marro de cafè no s'aconsegueix la reducció total del crom a pHs superiors a 4. Aquest fet indica que la rapa de raïm té una capacitat de reducció molt més gran que el marro de cafè.

Vist que a pH 3 es produeix reducció i eliminació de la Cr(VI) i, alhora es produeix la eliminació parcial de metalls divalents, s'ha pres la decisió de compromís d'utilitzar pH inicial 3 com a pH de treball.

4.6.2 Efecte del temps de Contacte en l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II).

Amb l'objectiu de determinar l'efecte de la presència d'un metall a la velocitat d'adsorció d'un altre sobre el marro de cafè, s'han fet estudis cinètics d'adsorció de solucions simples de Cr(VI), Cu(II), Ni(II), barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) amb marro de cafè. En el cas de les solucions simples de metalls divalents s'ha portat a terme la cinètica d'adsorció a pH_i 3 i 5 (pH més favorable a l'adsorció individual), mentre que en el cas de les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II), s'ha portat a terme l'adsorció a pH_i 3, el valor de pH_i de compromís escollit perquè té lloc l'adsorció simultània de Cr(VI) i metalls divalents. També s'han utilitzat models cinètics per descriure les dades experimentals.

4.6.2.1 Adsorció de solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i barreges Cr(VI) + Cu(II) en funció del temps de contacte.

A la Figura 37 es mostren els resultats conjunts de l'evolució de la concentració de Cu(II) i Ni(II) en solució a pH inicials 3 i 5. Per veure l'efecte que el crom provoca en l'eliminació de metalls divalents, a tall d'exemple es mostra l'eliminació de coure quan aquest es troba en barreja equimolar amb crom hexavalent.

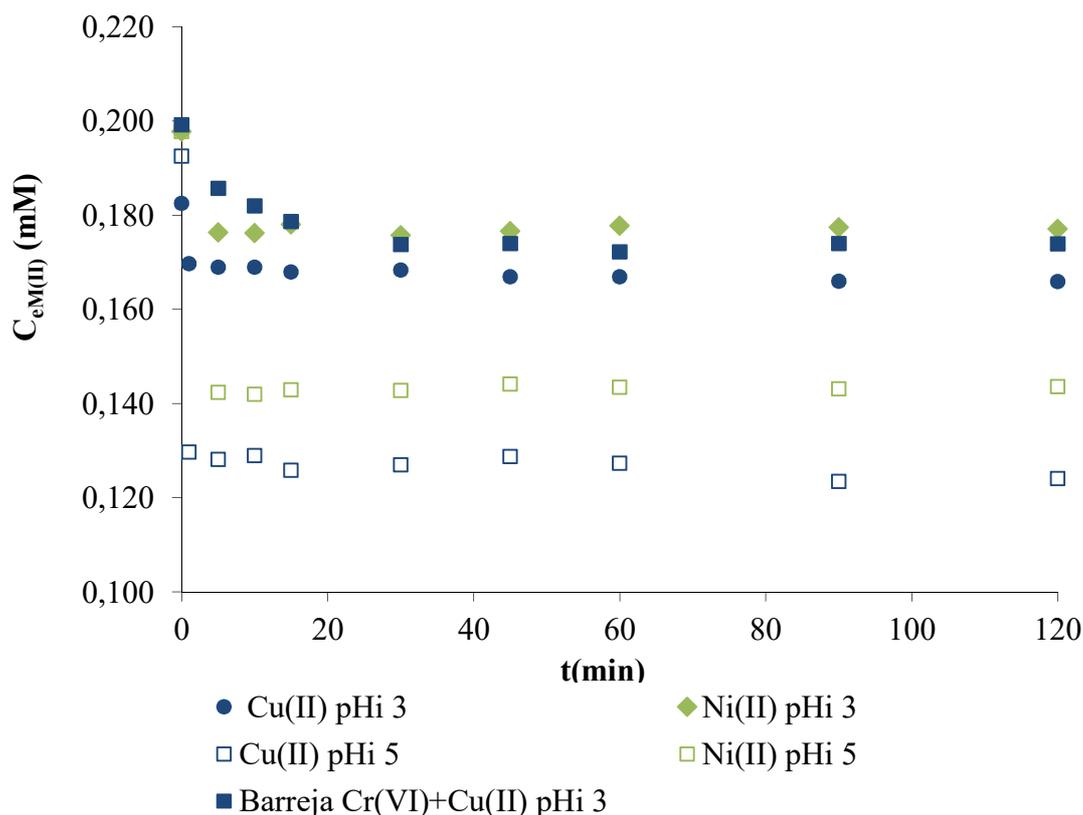


Figura 37. Concentracions de Cu(II) i Ni(II) en funció del temps de contacte amb marro de cafè per a les solucions simples de Cu(II) i Ni(II) a pH_i's 3 i 5 i, per a la barreja Cr(VI) + Cu(II) a pH_i 3. C_{im} 0.2 mM i T= 20°C.

A la Figura 37 es pot veure com l'adsorció dels metalls divalents en solució simple té lloc de manera molt ràpida i en menys de 5 minuts pràcticament s'assoleix l'equilibri. En el cas de les solucions simples de Cu(II) i Ni(II) la concentració és molt més baixa quan la solució inicial es troba a pH_i 5 i, té lloc pràcticament de manera immediata. D'altra banda, tant a pH_i 3 com a 5 l'adsorció de coure és més alta que l'adsorció de níquel. Comparant les solucions simples amb la solució de coure en presència de crom, es pot observar com la concentració de Cu(II) és més alta quan es troba en barreja que en solució simple. Aquest fet indica que l'adsorció de coure en barreja és més desfavorable que quan està sol. Recordant que a aquest pH inicial es produeix la reducció parcial del Cr(VI), sembla que la presència d'aquests ions dificulten l'adsorció del coure degut a la competència d'aquests ions amb els ions de Cr(III) formats. D'altra banda, també es pot veure com la velocitat d'adsorció de Cu(II) és més lenta quan es troba amb barreja amb crom que quan està en solució simple. Quan el metall es troba

sol l'equilibri s'assoleix en 5 minuts, però quan es troba en barreja es necessiten 30 minuts. Aquest alentiment de la velocitat d'adsorció també s'ha observat per la rapa de raïm i, probablement és degut al canvi de pH provocat per la reducció de Cr(VI) a Cr(III). Per observar com té lloc el canvi de pH, s'ha representat l'evolució del pH d'aquestes solucions al llarg del temps a la Figura 38.

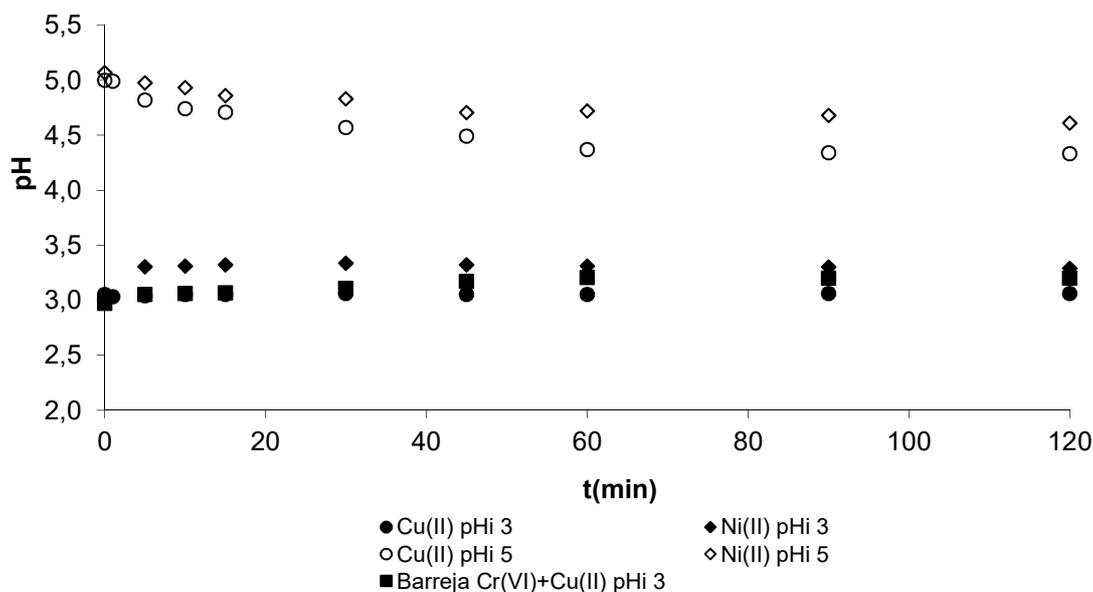


Figura 38. Valors de pH_f obtinguts en funció del temps per a les solucions simples de Cu(II) i Ni(II) a pH 3 i 5 i per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) a pH_i 3. C_{im} 0.2 mM i T= 20°C.

Com es pot veure a la Figura 38, els valors de pH obtinguts per a la solució simple de Cu(II) i per a la solució de Cu(II) amb Cr(VI) són pràcticament idèntics a temps inicials. No obstant, el pH de la solució de coure quan es troba en barreja augmenta fins arribar a 60 minuts i el valor obtingut és lleugerament més gran que per la solució simple de coure.

El fet que per a solucions de metalls divalents a pH_i 3 i 5 es tendeixi a igualar el valor de pH a un valor final proper, fet que també s'ha observat que succeeix a la rapa de raïm, es pot atribuir a la capacitat amortidora dels materials i, també del marro de cafè (Villaescusa *et al.*, 2011; Svecova *et al.*, 2006). Tot i això, els valors de pH d'equilibri que s'obtenen per als diferents pH_i 3 i 5 són més distants pel marro de cafè que per la rapa de raïm. Aquest fet sembla indicar que la capacitat amortidora del marro de cafè és més petita que per a la rapa de raïm.

El temps de contacte necessari per assolir l'equilibri en l'adsorció de metalls divalents en el cas del marro de cafè és molt més curt que per a la rapa de raïm. Per exemple,

L'adsorció d'una solució 0.2 mM de Ni(II) té lloc en 5 minuts mentre que en el cas de la rapa de raïm han fet falta 40 minuts.

S'ha estudiat també l'efecte que pot causar de la presència dels metalls divalents a la velocitat d'adsorció de crom. A tall d'exemple, es mostren els resultats de l'adsorció de crom en una barreja equimolar Cr(VI)+ Cu(II) i, es compara amb la solució de Cr(VI) simple. Les concentracions de crom als diferents temps de contacte es mostren a la Figura 39.

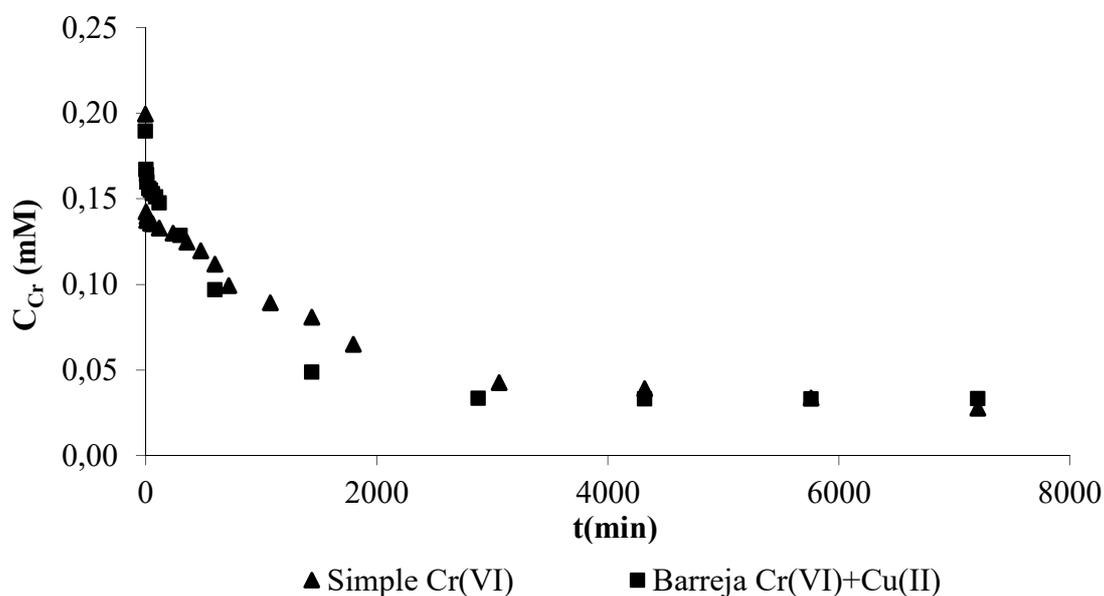


Figura 39. Concentracions de crom total en funció del temps de contacte amb marro de cafè per a una solució simple de Cr(VI) i una barreja de Cr(VI) + Cu(II). C_{iM} 0.2mM, pH_i 3 i $T=20^{\circ}C$.

Com es pot observar a la Figura 39, tant per a la solució simple de Cr(VI) com per a la barreja de Cr(VI) + Cu(II) són necessaris 4320 minuts (72 hores) per assolir l'equilibri. La concentració de crom a temps inicials disminueix lleugerament més ràpid per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) que per a la solució simple de Cr(VI) i s'arriba a la mateixa concentració de crom al temps d'equilibri, el mateix comportament que s'ha observat en la rapa de raïm. Així doncs, la cinètica d'adsorció inicial del crom en barreja és lleugerament més lenta que quan es troba de forma individuals a la solució.

D'altra banda, a l'adsorció de crom és molt més lenta que la dels metalls divalents, quan, en el pitjor dels casos, s'assolia en menys de 30 minuts.

Per veure com és l'evolució del pH durant el procés d'adsorció, a la Figura 40 es mostra l'evolució del pH al llarg del temps de les solucions simples de Cr(VI) i de barreges equimolars Cr(VI) + Cu(II).

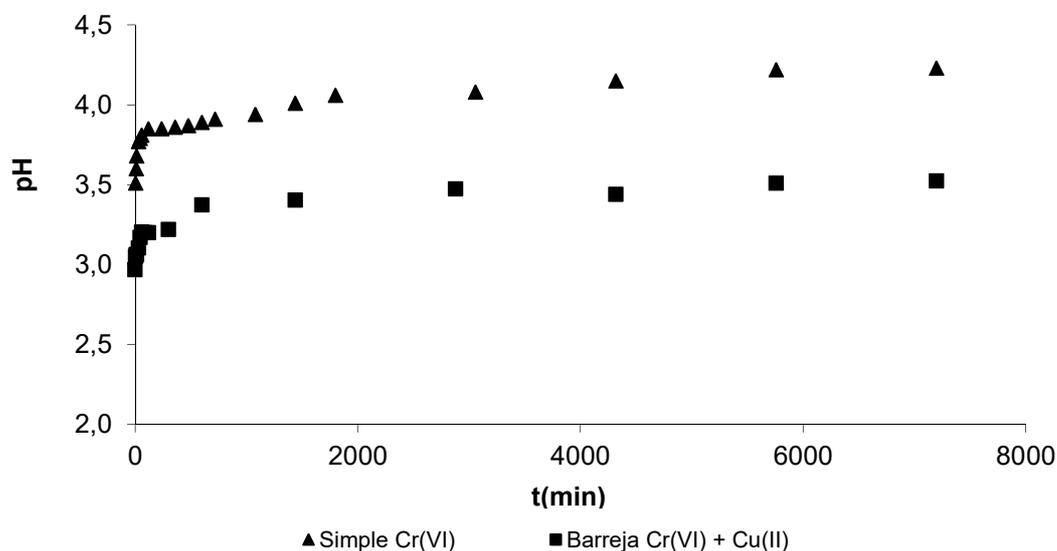


Figura 40. Evolució del pH en funció del temps de contacte d'una solució simple de Cr(VI) i en barreja equimolar Cr(VI) + Cu(II) amb marro de cafè. C_{iM} 0.2 mM i $T=20^{\circ}\text{C}$.

Com es pot observar a la Figura 40, per un determinat temps de contacte el pH que s'obté en el cas de les barreges és inferior al de la solució simple de Cr(VI). Aquest fet es pot atribuir a l'adsorció del metall divalent present la barreja, que en adsorbir-se s'intercanvia amb protons que es troben sobre la superfície del marro de cafè, provocant que disminueixi el valor de pH de la solució.

Per conèixer com té lloc la reducció de Cr(VI) a Cr(III) s'ha determinat la concentració de Cr(VI) i Cr(III) en solució al llarg del temps, tant per la solució simple com per la barreja Cr(VI) + Cu(II). Les concentracions de les dues espècies de metall a cada temps es mostren a la Figura 41.

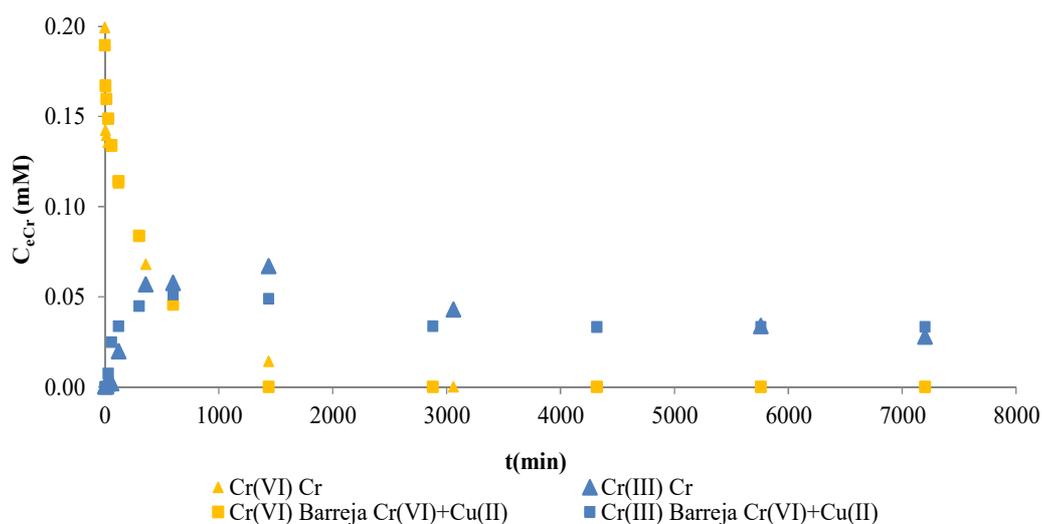


Figura 41. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) a diferents temps de contacte per la solució simple de Cr(VI) i la barreja Cr(VI)+Cu(II) amb marro de cafè. C_{iM} 0.2 mM i $T=20^{\circ}\text{C}$.

Com es pot veure a la Figura 41, per a valors de temps superiors a 3060 minuts (51 hores) tot el Cr(VI) present a la solució inicial s'ha reduït, tant en el cas de la solució simple com per la barreja. També es pot veure com les concentracions de Cr(VI) i Cr(III) de les solució simple de Cr(VI) i de les barreges de Cr(VI) + Cu(II) presenten una evolució molt similar, tant pel que fa a l'eliminació de Cr(VI) com a la presència de Cr(III) a la solució, indicant que en aquest cas, el coure no afecta a l'adsorció de crom. La formació de Cr(III) té lloc de manera ràpida i, ja des dels primers minuts s'allibera Cr(III) a la solució. Quan ja no es troba Cr(VI) a la solució (3060 minuts) s'observa una lenta disminució del Cr(III).

4.6.2.2 Ajust models cinètics de pseudo-primer i pseudo-segon ordre a les dades experimentals d'adsorció per a solucions simples Cr(VI), Cu(II), Ni(II) i en barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).

Per modelar les dades experimentals d'adsorció de metalls en marro da cafè s'ha utilitzat els mateixos models cinètics de pseudo-primer i pseudo-segon ordre, utilitzats anteriorment per la rapa de raïm. Les dades que s'han modelat han estat les dels assajos d'adsorció de les solucions simples de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) i les barreges de Cr(VI) + Cu(II).

1) Ajust model de pseudo-primer ordre.

Els paràmetres de pseudo-primer ordre (k_1 , q_e , R^2), calculats a través del model linealitzat de pseudo-primer ordre durant els primers 30 minuts de reacció, per a les solucions simples de Cr(VI), Cu(II), Ni(II) i les barreges Cr(VI) + Cu(II) es mostren a la Taula 27.

Taula 27. Paràmetres pseudo-primer ordre (k_1 , q_e , R^2) per a la cinètica d'adsorció en solució simple de Cr(VI), Cr en barreges Cr(VI)+Cu(II), solució simple de Ni(II) i Cu(II), Cu en barreges Cr(VI)+Cu(II). pH_i 3. C_{iM} 0.2 mM, t=30 min.

	Pseudo-primer ordre				
	Cr	Cr(Cr+Cu)	Ni	Cu	Cu(Cr+Cu)
k₁ (1/min)	1.12E-02	6.67E-03	9.44E-02	3.20E-02	2.19E-02
q_e (mmol/g)	2.15E-02	2.17E-02	7.81E-04	1.08E-03	6.39E-03
R²	0.480	0.671	0.568	0.335	0.864

Com es pot veure a la Taula 27, els coeficients de correlació són molt baixos, fet que indica un mal ajust del model de pseudo-primer ordre a les dades experimentals d'adsorció inicial. Aquest mal ajust pot ser causat per la ràpida variació de la concentració inicial. El fet que l'ajust de les dades de la cinètica d'adsorció de coure sigui més elevat quan es troba en barreja amb Cr(VI) pot ser causat pel fet que s'alenteix la cinètica d'adsorció de coure en presència de Cr(VI).

2) Ajust model de pseudo-segon ordre.

A la Taula 28 es mostren els paràmetres de pseudo-segon ordre (k_2 , q_e i R^2) calculats en ajustar el model de pseudo-segon ordre linealitzat, a les dades de les cinètiques d'adsorció dels metalls en solucions simples de Cr(VI), Cu(II), Ni(II) i la barreja Cr(VI)+Cu(II) a C_{iM} 0.2 mM.

Taula 28. Paràmetres pseudo-segon ordre (k_2 , q_e , R^2) per a la cinètica d'adsorció en solució simple de Cr(VI), Cr en barreges Cu(II), solució simple de Ni (II) i Cu(II), Cu(II) en barreja Cr(VI) + Cu(II). C_{iM} 0.2 mM, pH 3, T=20°C, t=0-10080 min.

	Pseudo-segon ordre				
	Cr	Cr(Cr+Cu)	Ni	Cu	Cu(Cr+Cu)
k₂ (g/(mmol·min))	1.99E-01	2.29E-01	8.61E+02	8.10E+01	6.35E-01
q_e (mmol/g)	2.51E-02	2.40E-02	3.09E-03	2.70E-03	7.27E-03
R²	0.985	0.998	1.000	0.999	0.990

Com es pot veure a la Taula 28, els coeficients de correlació obtinguts en tots els casos són més bons que els obtinguts mitjançant el model de pseudo-primer ordre. Aquest fet indica que l'aproximació de pseudo-segon ordre és bona i el model ajusta bé les dades experimentals. La constant de velocitat k_2 per a la solució simple de crom és lleugerament més baixa que per a les barreges Cr(VI) + Cu(II), indicant la presència del metall divalent accelera lleugerament la velocitat d'adsorció inicial. També s'observa com les capacitats d'adsorció de crom en solució simple i en barreges per a la concentració 0.2 mM són molt semblants, pel que la presència de coure no afecta a l'adsorció de crom.

D'altra banda, pel que fa a l'adsorció de coure, a la Taula 28 es pot veure com el valor de k_2 que s'obté per a la solució simple és molt més elevat que per a les barreges Cr(VI) + Cu(II). Així doncs la velocitat d'adsorció de Cu(II) en solució simple és molt més gran que en barreges amb Cr(VI), tot i que la presència de crom incrementa la capacitat d'adsorció del marro, tal com indiquen els valors de q_e . Així doncs, per al marro de cafè, la presència de Cr(VI) afecta a l'adsorció de Cu(II) de la mateixa manera que s'ha observat prèviament per a la rapa de raïm.

En solució simple, els valors de k_2 del Ni(II) són molt més elevats que pel Cu(II) indicant que l'adsorció de Ni(II) té lloc de manera més ràpida.

Per a comparar els resultats experimentals amb els obtinguts mitjançant l'aproximació de pseudo-segon ordre s'han representat gràficament els valors experimentals i els valors teòrics calculats mitjançant el model de pseudo-segon ordre, a la Figura 42.

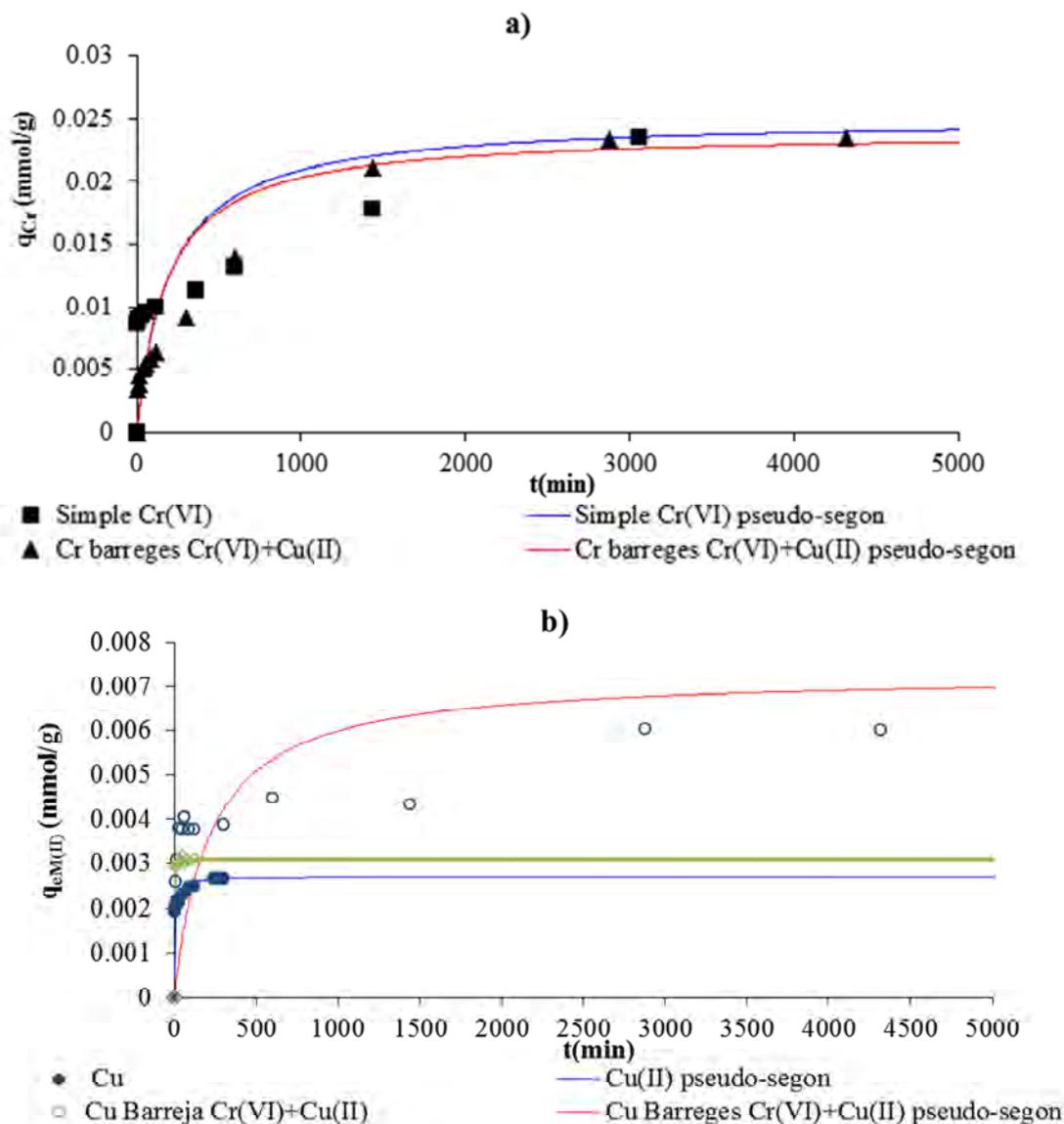


Figura 42. Capacitats d'adsorció experimentals i calculats mitjançant el model pseudo-segon ordre per a: a) Solució simple de Cr i Cr barreges Cr(VI) + Cu(II) C_{iM} 0.2 mM, b) Metalls solucions simples Cu(II), Ni(II) i Cu(II) barreges Cr(VI) + Cu(II) C_{iM} 0.2 mM. pHi 3, $T=20^{\circ}C$, $t=0-10080$ min.

A la Figura 42 es pot observar com el model de pseudo-segon ordre ajusta bé les dades experimentals d'adsorció en tots els casos, tant pels metalls presents en les solucions simples com per les barreges. Les dades d'adsorció de crom de la Figura 42 a) quan es troba en solució simple i en barreja amb Cu(II) són molt similars, aquest fet també s'ha observat anteriorment per la rapa de raïm.

Com indicaven els valors de k_2 de la Taula 28, es pot observar com l'adsorció de Ni(II) i Cu(II) en solució simple a C_{iM} 0.2 mM es produeix de manera molt ràpida.

4.6.3 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) i Cu(II) en l'adsorció dels dos metalls.

Per investigar l'efecte de la concentració inicial de metall en l'adsorció sobre marro de cafè s'han portat a terme assajos d'adsorció de barreges Cr(VI) + Cu(II) a diferents concentracions inicials utilitzant el marro de cafè com adsorbent i, s'ha avaluat l'efecte que la concentració d'un metall causa en l'adsorció de l'altre.

4.6.3.1 Efecte de la concentració inicial de Cu(II) en l'adsorció de Cr.

Les concentracions de metalls a l'equilibri en els assajos d'adsorció de crom realitzats a diferents concentracions inicials de crom i, a una concentració fixa de coure, es presenten a la Taula 29. Com es pot veure, s'han realitzat experiments a diferent concentracions fixes de coure inicial ($C_{iCu(II)}$). A la taula es presenten els valors de capacitat a l'equilibri (q_{eCr}) i la concentració de crom en equilibri (C_{eCr}) per a cadascuna de les concentracions de crom i coure.

Taula 29. pH, concentracions de crom total, crom hexavalent, crom trivalent i capacitat d'adsorció de crom a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cr(VI) i per a les diferents concentracions inicial de Cu(II). pH_i 3.00, t=144h, T=20°C.

C_{iCu} 0mM					
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	4.35	0.06	0.00	0.06	0.06
1	4.96	0.27	0.18	0.09	0.10
2	5.26	0.94	0.76	0.18	0.14
4	5.28	2.74	2.31	0.42	0.19
8	5.29	6.21	5.42	0.80	0.29
12	5.28	9.90	8.78	1.12	0.33
16	5.21	13.58	12.32	1.26	0.38
20	5.21	17.93	16.66	1.27	0.38
C_{iCu} 0.5mM					
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	4.02	0.08	0.00	0.08	0.08
1	4.48	0.23	0.09	0.14	0.14
2	4.83	0.76	0.62	0.14	0.20
4	4.81	2.62	1.95	0.68	0.25
8	5.01	6.32	5.08	1.24	0.28
10	5.02	8.34	6.60	1.73	0.27
12	5.07	10.28	8.44	1.85	0.29
C_{iCu} 1mM					
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	3.87	0.09	0.00	0.09	0.08
1	4.38	0.23	0.05	0.17	0.16
2	4.68	0.82	0.55	0.27	0.21
4	4.80	2.35	1.91	0.44	0.26
8	4.92	6.00	5.07	0.92	0.29
10	4.97	8.02	6.32	1.70	0.30
12	4.97	9.98	8.34	1.65	0.32
C_{iCu} 2mM					
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	3.86	0.09	0.00	0.09	0.08
1	4.17	0.25	0.04	0.21	0.17
2	4.49	0.83	0.40	0.43	0.22
4	4.71	2.49	1.88	0.62	0.27
8	4.81	5.77	4.92	0.86	0.30
10	4.80	7.80	6.43	1.38	0.33
12	4.85	9.61	8.15	1.46	0.34

C_{iCu} 4mM					
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	3.74	0.10	0.00	0.10	0.08
1	3.98	0.22	0.04	0.18	0.17
2	4.32	0.82	0.36	0.46	0.25
4	4.50	2.34	1.73	0.61	0.28
8	4.59	5.75	4.71	1.04	0.32
10	4.63	7.79	6.53	1.26	0.37
12	4.67	9.49	7.72	1.78	0.37

C_{iCu} 8mM					
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)
0.5	3.60	0.11	0.00	0.11	0.08
1	3.91	0.23	0.03	0.20	0.17
2	4.18	0.76	0.39	0.37	0.25
4	4.31	2.65	1.85	0.80	0.31
8	4.48	5.53	4.31	1.22	0.34
10	4.42	7.99	6.28	1.71	0.40
12	4.53	9.83	7.87	1.97	0.39

A la Taula 29 es pot veure com, per a una determinada concentració de coure fixa, el pH d'equilibri augmenta en augmentar la concentració inicial de crom. Aquest fet es pot explicar pel major consum de protons que té lloc en incrementar la concentració de crom inicial i , per tant, la major reducció de Cr(VI) a Cr(III). D'altra banda, per a una determinada concentració inicial de crom, el pH d'equilibri disminueix en incrementar la presència de coure. Aquest fet era d'esperar ja que l'adsorció de Cu(II) provoca l'alliberació de H^+ .

Com es pot veure a la Taula 29, només es redueix totalment el Cr(VI) per concentracions inicials de 0.5 mM i , per a les concentracions inicials de Cr(VI) més elevades s'observa la presència de Cr(VI) residual. Per a concentracions inicials de crom superiors a 4 mM, el crom residual es troba majoritàriament en forma de Cr(VI). Generalment, per a una concentració de crom fixa, s'obté menys Cr(VI) residual a l'equilibri quan més gran és la concentració de Cu(II). Probablement aquest fet és degut a que, com han observat altres autors, té lloc la precipitació de $CuCrO_4$ sobre la paret cel·lular i s'eliminen els dos metalls conjuntament (Muter *et al.*, 2002; Borge *et al.*, 1994).

D'altra banda, també s'observa que en augmentar la concentració inicial de coure queda més Cr(III) en solució. Probablement aquest fet és degut a la competència entre el Cr(III)

i el Cu(II) per als mateixos llocs actius. Aquest fet també s'havia observat anteriorment per a la rapa de raïm i sembla indicar que l'adsorció de Cu(II) és més favorable que la de Cr(III).

A la Figura 43, es presenten les isoterms d'adsorció obtingudes a partir les dades experimentals.

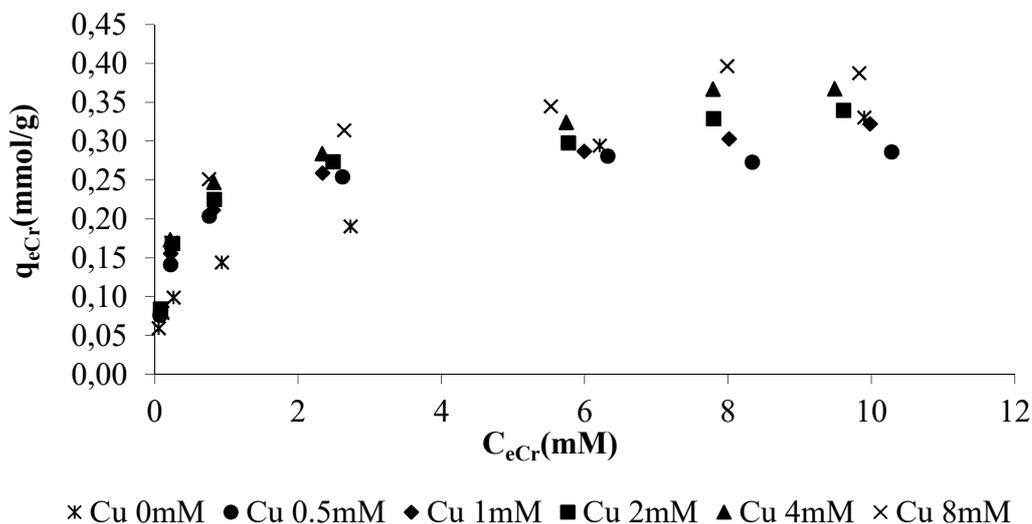


Figura 43. Isothermes d'adsorció de crom a diferents concentracions inicials de Cu(II): 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$.

Com es pot observar a la Figura 43, les dades experimentals d'adsorció presenten forma d'isoterma de Langmuir clàssiques, a diferència del que succeïa per a la rapa de raïm en que les isoterms de crom presentaven forma d'S-Langmuir, el que indica que, tot i que a baixes concentracions es pot produir competència entre el Cr(III) format per reducció i el Cu(II), aquest efecte és molt petit. S'observa també un increment de l'adsorció de crom quan la concentració de coure de la solució augmenta, sobretot per a concentracions inicials de metalls elevades.

1) Modelització isoterms de Crom en presència de Cu(II).

Al modelar les dades experimentals d'adsorció de crom en marro de cafè mitjançant els models descrits en l'apartat 4.5.3.1, s'ha determinat que el model d'isoterma que millor s'ajusta a les dades experimentals és el model híbrid de Langmuir-Freundlich o el model de SIPS (Eq 10). D'altra banda, per obtenir els paràmetres, s'ha utilitzat el sistema de càlcul per minimització de l'error ortogonal (Eq 11). Els valors dels

paràmetres que caracteritzen l'adsorció de crom a les diferents concentracions inicials de Cu(II) emprades en l'estudi es mostren a la Taula 30.

Taula 30. Paràmetres de les isoterms de Cr(VI) determinats a partir del model SIPS per a cadascuna de les concentracions fixes de Cu(II). pH=3, t=144h, T=20°C.

$C_{iCu(II)}(mM)$	$q_{max}(mmol/g)$	$b(L/mmol)$	n	SSR
0	0.644	0.31	1.94	0.184
0.5	0.606	0.509	3.9	2.70E-03
1	0.632	0.53	3.64	1.21E-03
2	0.641	0.541	3.25	1.88E-03
4	0.655	0.583	2.89	3.03E-03
8	0.667	0.625	2.77	3.13E-03

Com es pot veure a la Taula 30, els valors de q_{max} i b de crom augmenten en augmentar la presència inicial de coure. Aquest fet era d'esperar, ja que com s'ha observat anteriorment a la Taula 29, la presència de coure produeix un l'efecte positiu en l'adsorció de crom. Pel que fa al valor de n , aquest presenta un valor proper a 2 en absència de Cu(II) i augmenta de manera considerable en afegir coure, fins i tot a baixes concentracions, tot i que en incrementar la concentració de Cu(II) inicial, el valor de n té tendència a disminuir.

Els valors calculats mitjançant el model de SIPS i les dades experimentals per a les isoterms amb diferent concentració inicial de Cu(II), es mostren a la Figura 44.

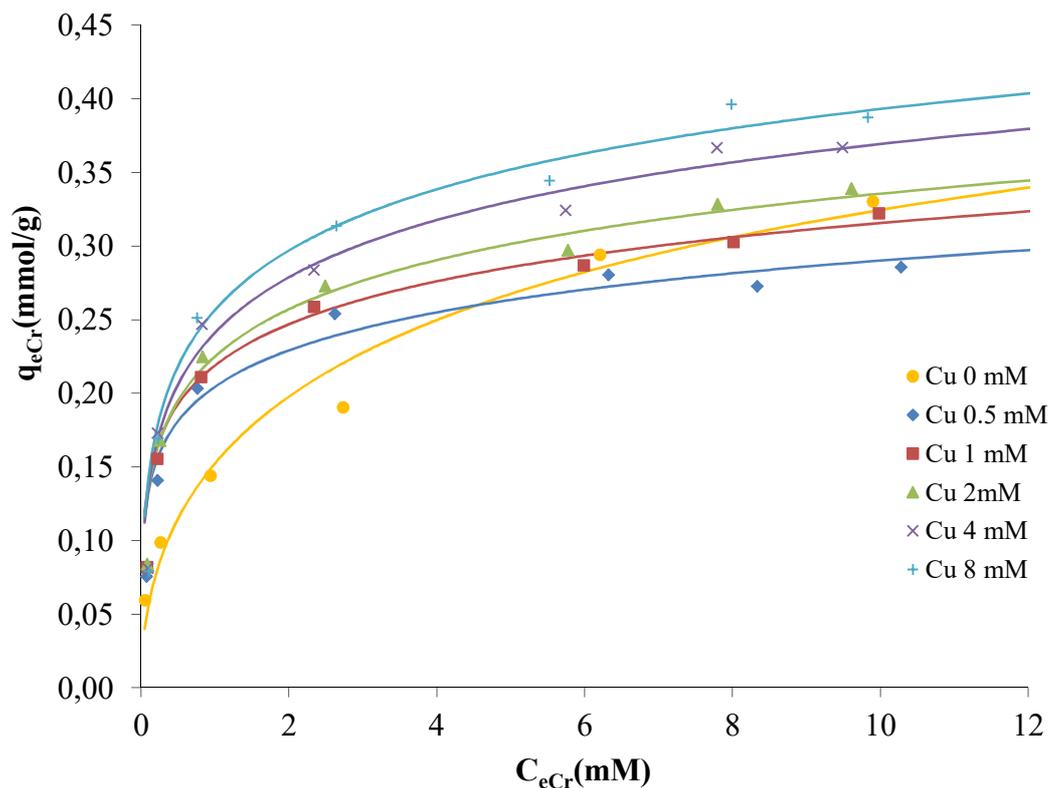


Figura 44. Dades experimentals $q_{eCr(VI)}$ en funció de $C_{eCr(VI)}$ i isoterms SIPS per a les barreges amb $C_{iCu(II)}$: 0, 0,5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=48h$, $T=20^\circ C$.

Com es pot veure a la Figura 44, els valors calculats mitjançant el model de SIPS ajusten bé les dades experimentals per a la solució simple de Cr(VI) i les barreges Cr(VI) + Cu(II). A la figura es veu clarament que la isoterma del crom sense coure presenta una tendència diferent i, també, que l'efecte positiu que provoca la presència de coure en l'adsorció del crom depèn en gran mesura de les concentracions dels dos metalls de la barreja.

Les capacitats d'adsorció calculades per a les isoterms d'adsorció de crom en el cas del marro de cafè són considerablement inferiors a les que s'han determinat per la rapa de raïm.

4.6.3.2 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció de Cu(II).

En el cas de l'adsorció de coure, també s'ha determinat l'efecte que la presència de diferents concentracions inicials de crom fixes causa en l'adsorció del metall amb marro de cafè. A la Taula 31, es mostren els valors de pH a l'equilibri (pH_e) concentració a

l'equilibri ($C_{eCu(II)}$) i capacitat d'adsorció de coure ($q_{eCu(II)}$) obtinguts en els assajos realitzats a diferents concentracions inicials de coure, a una concentració fixa de crom inicial ($C_{iCr(VI)}$) utilitzant marro de cafè com a material adsorbent.

Taula 31. pH, concentracions de coure i capacitat d'adsorció de coure a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cu(II) i per a diferents concentracions inicial de Cr(VI). pH_i 3.00, t=144h, T=20°C.

C_{iCr} 0mM				C_{iCr} 0.5mM			
C_{iCu} (mM)	pH _e	C_{eCu} (mM)	q_{eCu} (mmol/g)	C_{iCu} (mM)	pH _e	C_{eCu} (mM)	q_{eCu} (mmol/g)
0.498	3.300	0.445	0.008	0.486	4.020	0.383	0.015
1.058	3.260	0.955	0.015	0.986	3.870	0.845	0.021
2.116	3.210	1.991	0.019	2.041	3.860	1.826	0.032
4.010	3.180	3.879	0.020	4.122	3.740	3.784	0.051
8.203	3.170	8.069	0.020	8.087	3.600	7.591	0.074
C_{iCr} 1mM				C_{iCr} 2mM			
C_{iCu} (mM)	pH _e	C_{eCu} (mM)	q_{eCu} (mmol/g)	C_{iCu} (mM)	pH _e	C_{eCu} (mM)	q_{eCu} (mmol/g)
0.492	4.480	0.318	0.026	0.496	4.830	0.236	0.039
1.011	4.380	0.761	0.038	1.018	4.680	0.703	0.047
2.018	4.170	1.709	0.046	1.952	4.490	1.566	0.058
4.209	3.980	3.719	0.073	4.069	4.320	3.544	0.079
8.123	3.910	7.480	0.096	8.000	4.180	7.317	0.102
C_{iCr} 4mM				C_{iCr} 8mM			
C_{iCu} (mM)	pH _e	C_{eCu} (mM)	q_{eCu} (mmol/g)	C_{iCu} (mM)	pH _e	C_{eCu} (mM)	q_{eCu} (mmol/g)
0.497	4.810	0.206	0.044	0.473	5.010	0.179	0.044
1.017	4.800	0.592	0.064	0.981	4.920	0.511	0.071
2.076	4.710	1.427	0.097	2.010	4.810	1.346	0.100
4.190	4.500	3.421	0.115	4.060	4.590	3.264	0.119
7.982	4.310	7.177	0.121	7.995	4.480	7.153	0.126
C_{iCr} 10mM				C_{iCr} 12mM			
C_{iCu} (mM)	pH _e	C_{eCu} (mM)	q_{eCu} (mmol/g)	C_{iCu} (mM)	pH _e	C_{eCu} (mM)	q_{eCu} (mmol/g)
0.483	5.020	0.177	0.046	0.487	5.070	0.173	0.047
0.978	4.970	0.465	0.077	0.978	4.970	0.472	0.076
2.034	4.800	1.328	0.106	1.998	4.850	1.292	0.106
4.192	4.630	3.285	0.136	4.025	4.670	3.079	0.142
7.955	4.420	7.023	0.140	8.079	4.530	7.058	0.153

A la Taula 31 es pot veure com, per a una determinada concentració inicial de crom fixe, en incrementar la concentració inicial de coure s'incrementa l'adsorció. D'altra banda, per a una mateixa concentració inicial de coure, l'increment de crom provoca un increment de l'adsorció de Cu(II). Aquest fet probablement en part és degut a

l'increment de pH, que afavoreix l'adsorció de Cu(II) i, tal com s'ha vist que succeïa amb la rapa de raïm, podria contribuir a la microprecipitació sobre la superfície del marro del CuCrO_4 . Així doncs, la presència de Cr(VI) afavoreix l'adsorció del coure de la solució.

També es pot observar que per a una determinada concentració fixe de crom, en incrementar l'adsorció de coure el valor de pH d'equilibri és més baix com a conseqüència de l'alliberament d'ions H^+ del material, que probablement han estat desplaçats pel coure.

Per obtenir les isoterms d'adsorció de coure, s'han representat els valors experimentals de capacitat d'adsorció de coure a l'equilibri en funció de la concentració de coure a l'equilibri a diferents concentracions fixes de crom. Aquestes es mostren a la Figura 45.

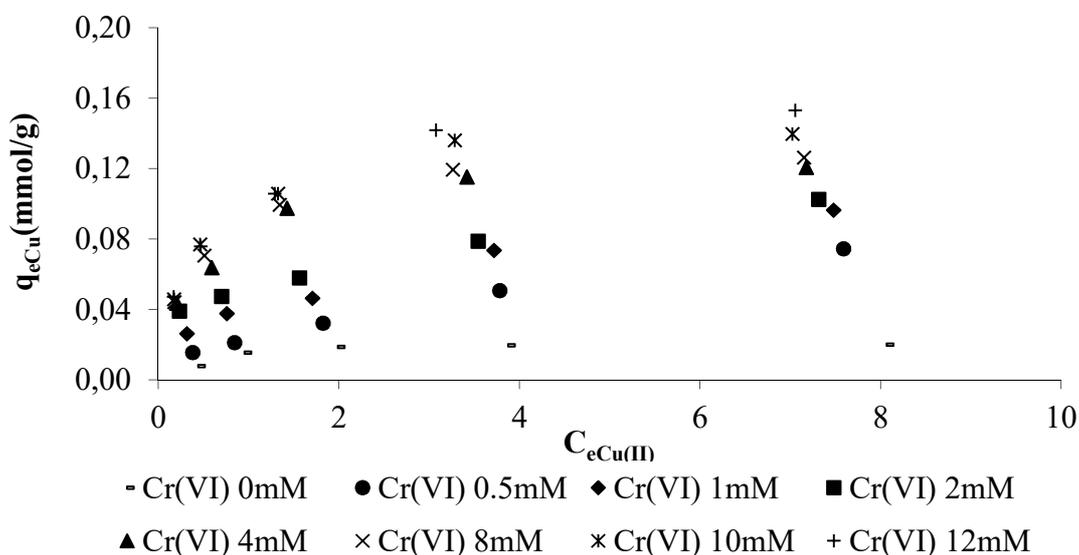


Figura 45. Isothermes de coure a l'equilibri per a les diferents concentracions inicials de Cr(VI): 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i 12 mM. pH_i 3, $t=144\text{h}$, $T=20^\circ\text{C}$.

A la Figura 45 es pot veure que les isoterms de coure presenten forma d'isoterms de Langmuir clàssiques. D'altra banda, pot observar-se clarament com la capacitat d'adsorció de coure augmenta en incrementar la concentració de crom de la barreja, probablement aquest increment és degut a l'increment de pH i, a la microprecipitació. Un altre aspecte que podria explicar el gran increment de l'adsorció de coure podria ser l'existència de nous grups actius formats per la modificació de la superfície del marro causada per la reducció de crom hexavalent. Per avaluar aquest aspecte s'ha posat en contacte el marro de cafè amb una solució de Cr(VI) 20 mM a pH_i 3. El marro resultant s'ha caracteritzat per tal de determinar els grups àcids que conté i s'han comparat els

valors amb els dels grups àcids que conté el marro de cafè original. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 32.

Taula 32. Grups àcid que es poden trobar a la superfície del marro de cafè original i després del contacte amb Cr(VI). $C_{iCr(VI)} 20 \text{ mM}$, $pH_i 3$. $0.25 \leq \theta \leq 0.45$

	Marro Original	Marro després contacte amb Cr(VI)
Tots els grups (mmol/g)	1.69	1.94
Carboxílics forts (mmol/g)	0.56	0.43
Carboxílics febles(mmol/g)	0.00	0.15
Grups fenòlics (mmol/g)	1.13	1.37

A la Taula 32 es pot veure com el nombre de grups àcids totals després de posar en contacte el marro de cafè amb una solució 20 mM en Cr(VI) incrementa considerablement. Aquest increment es deu principalment a l'increment de grups àcids fenòlics i els grups carboxílics febles, mentre que els grups carboxílics forts disminueixen lleugerament. Aquests resultats confirmen la modificació de la superfície del marro i, la formació de grups carboxílics, tal com s'ha detectat per la rapa i, també per altres autors (Jorge *et al.*, 1999 i Nakano *et al.*, 2001).

Així doncs, l'oxidació dels grups funcionals de la superfície pot donar lloc a la generació de nous llocs actius als que poden enllaçar-se metalls catiónics fet que pot afavorir a l'adsorció de coure i altres metalls (Shen *et al.*, 2010).

1) Modelització isoterms de Cu(II) en presència de Cr(VI).

En el cas d'elles isoterms de coure, el model que més bé s'ha ajustat a les dades experimentals ha estat el model de Langmuir (Eq(7)), tant per a la isoterma simple com per les barreges Cr(VI) + Cu(II). S'han calculat els paràmetres corresponents del model, minimitzant l'error ortogonal mitjançant la Eq(10), valors que es presenten a la Taula 33.

Taula 33. Paràmetres de les isoterms de Cu(II) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de Cr(VI). pH_i 3, t=144h, T=20°C.

C_{iCr(VI)}(mM)	q_{max}(mmol/g)	b(L/mmol)	SSR
0	0.0214	2.2	2.82E-05
0.5	0.12	0.206	2.58E-03
1	0.128	0.389	4.47E-03
2	0.13	0.468	8.49E-03
4	0.13	2.059	5.26E-04
8	0.135	2.174	1.67E-04
10	0.152	1.988	1.55E-02
12	0.169	1.507	1.06E-03

Com es pot veure a la Taula 33, els valors de SSR indiquen que els valors calculats mitjançant el model de Langmuir són molt propers als valors experimentals i, per tant, totes les isoterms modelades tenen un bon ajust. També es pot observar com el valor de q_{max} augmenta en augmentar la concentració de crom, evidenciant que la presència de crom té un efecte molt positiu en l'adsorció de coure. Tot i això, no s'observa que el paràmetre b presenti una tendència clara en incrementar la presència de crom. El bon ajust de les dades calculades mitjançant el model de Langmuir a les dades experimentals es mostra a la Figura 46.

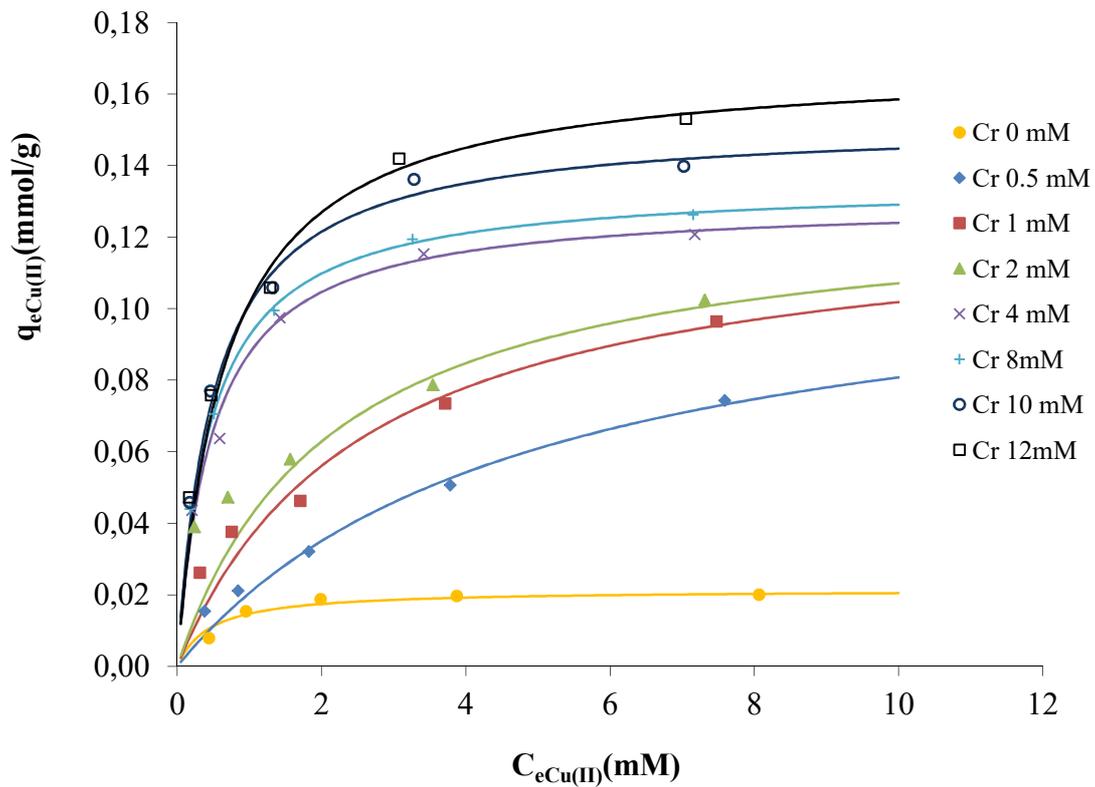


Figura 46. Dades experimentals i calculades mitjançant el model de Langmuir per a les isoterms de coure amb diferent $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i, 12 mM. pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$.

A la Figura 46, es pot veure com els valors calculats mitjançant el model de Langmuir s'ajusten bé a les dades experimentals de coure, quan aquest es troba en solució simple i en barreja amb diferents concentracions inicials de Cr(VI).

4.6.4 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) i Ni(II).

S'ha portat a terme l'adsorció de barreges de Cr(VI) + Ni(II) procedint de la mateixa manera que s'ha fet anteriorment per a les barreges de Cr(VI) + Cu(II).

4.6.4.1 Efecte de la concentració inicial de Ni(II) en l'adsorció de crom.

Les concentracions de metalls a l'equilibri dels assajos d'adsorció de crom realitzats a diferents concentracions inicials de crom i, a una concentració fixa de níquel, es

presenten a la Taula 34, es presenten també els valors de capacitat a l'equilibri (q_{eCr}) per a cadascuna de les concentracions fixes de crom i níquel.

Taula 34. pH, concentracions de crom total, crom hexavalent, crom trivalent i capacitat d'adsorció de crom a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Cr(VI) i per a les diferents concentracions inicial de Ni(II). pH_i 3.00, t=144h, T=20°C.

C_{iNi} 0mM						
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)	
0.5	4.35	0.06	0.00	0.06	0.06	
1	4.96	0.27	0.18	0.09	0.10	
2	5.26	0.94	0.76	0.18	0.14	
4	5.28	2.74	2.31	0.42	0.19	
8	5.29	6.21	5.42	0.80	0.29	
12	5.28	9.90	8.78	1.12	0.33	
16	5.21	13.58	12.32	1.26	0.38	
20	5.21	17.93	16.66	1.27	0.38	
C_{iNi} 0.5mM						
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)	
0.5	4.13	0.06	0.00	0.06	0.07	
1	4.72	0.18	0.07	0.11	0.11	
2	5.20	0.81	0.65	0.17	0.18	
4	5.27	2.59	2.12	0.48	0.21	
8	5.33	6.12	4.98	1.14	0.28	
10	5.37	8.11	6.46	1.64	0.30	
12	5.34	9.94	8.08	1.86	0.32	
C_{iNi} 1mM						
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)	
0.5	4.02	0.06	0.00	0.06	0.07	
1	4.66	0.19	0.08	0.11	0.12	
2	5.04	0.87	0.68	0.19	0.17	
4	5.30	2.56	2.07	0.49	0.21	
8	5.32	6.04	4.82	1.22	0.29	
10	5.29	8.07	6.38	1.69	0.31	
12	5.31	9.82	7.84	1.98	0.33	

C_{iNi} 2mM						
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)	
0.5	3.97	0.06	0.00	0.06	0.07	
1	4.66	0.18	0.06	0.12	0.13	
2	5.02	0.79	0.50	0.28	0.18	
4	5.31	2.49	1.94	0.55	0.22	
8	5.29	5.96	4.71	1.25	0.30	
10	5.30	8.05	6.29	1.76	0.31	
12	5.35	9.75	7.62	2.13	0.34	
C_{iNi} 4mM						
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)	
0.5	4.07	0.06	0.00	0.06	0.07	
1	4.84	0.21	0.08	0.13	0.12	
2	5.02	0.83	0.60	0.23	0.18	
4	5.19	2.43	1.94	0.50	0.23	
8	5.30	5.85	4.53	1.32	0.32	
10	5.28	7.94	6.21	1.73	0.33	
12	5.28	9.68	7.57	2.12	0.35	
C_{iNi} 8mM						
C_{iCr}(mM)	pH_e	C_{eCr}(mM)	C_{eCr(VI)}(mM)	C_{eCr(III)}(mM)	q_{eCr}(mmol/g)	
0.5	3.95	0.06	0.00	0.06	0.07	
1	4.58	0.17	0.06	0.11	0.13	
2	5.00	0.77	0.54	0.23	0.18	
4	5.15	2.44	1.83	0.61	0.23	
8	5.26	5.84	4.41	1.43	0.32	
10	5.17	7.92	6.07	1.85	0.33	
12	5.19	9.68	7.53	2.15	0.35	

Com es pot veure a la Taula 34, el comportament que presenten les barreges Cr(VI) + Ni(II) és molt semblant al que s'ha observat anteriorment a les barreges Cr(VI) + Cu(II). Així doncs, per una mateixa concentració inicial de níquel, el pH d'equilibri augmenta en produir-se més reducció de Cr(VI) quan s'incrementa la seva concentració inicial. D'altra banda, per a una determinada concentració de crom, el pH d'equilibri disminueix en incrementar la concentració inicial de níquel, degut a l'alliberament de protons al medi.

Com es pot veure a la Taula 34, només es redueix i s'elimina completament el Cr(VI) residual quan la concentració inicial de crom és 0.5 mM. A concentracions superiors a 2 mM, la majoria del crom residual es troba en forma de Cr(VI) i és la seva concentració és més elevada quan major és la concentració de crom hexavalent inicial. D'altra banda,

generalment per a una determinada concentració de crom fixa, la quantitat de Cr(VI) residual disminueix en incrementar la presència de níquel, de manera similar a com s'ha observat anteriorment per al Cu(II) i, probablement com a conseqüència de l'increment de la microprecipitació de NiCrO₄ (Muter *et al.*, 2002) i, a la formació de complexos sobre la superfície (Borge *et al.*, 1994).

Els valors de capacitat d'adsorció de crom en funció de la concentració de crom d'equilibri s'han representat per obtenir les diferents isoterms de crom en presència de níquel a la Figura 47.

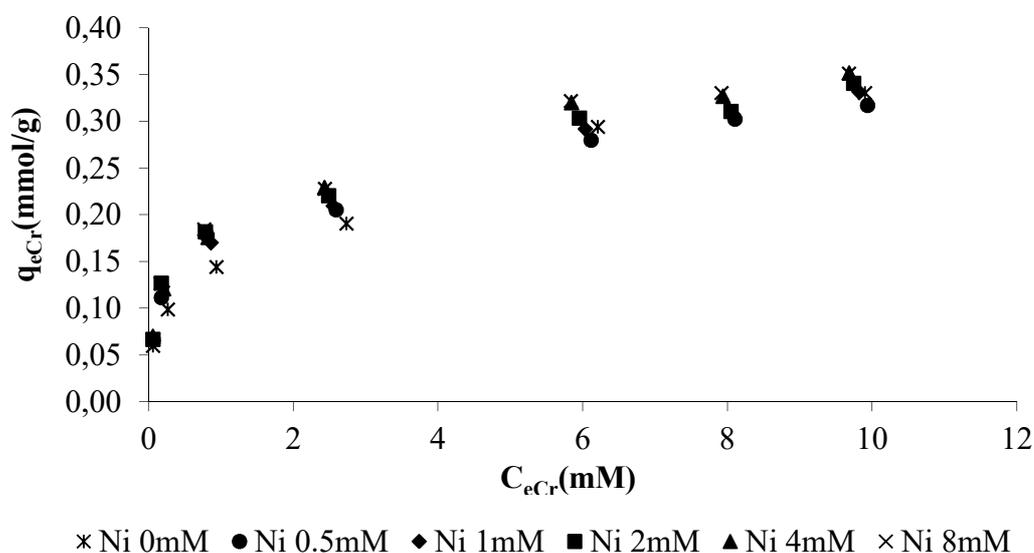


Figura 47. Isotherma d'adsorció de crom per a diferents $C_{iNi(II)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH: 3, t=144h, T=20°C.

Com es pot veure a la Figura 47, la presència de níquel produeix un lleuger efecte positiu en l'adsorció de crom, efecte molt menor comparat amb el que provoca la presència de Cu(II), com s'ha observat prèviament a la Figura 43.

També es pot veure que, en aquest cas, les isoterms de crom presenten forma de isoterms de Langmuir clàssiques.

1) Modelització isoterms de Cr en presència de Ni(II):

El model que més be ha ajustat les dades experimentals d'adsorció de crom en presència de níquel ha estat, igual que en el cas del coure, el model de SIPS (Eq(9)), per a totes les barreges Cr(VI)+Ni(II) assajades. Els paràmetres característics del model, per a cada

isoterma s'han calculat, minimitzant l'error ortogonal mitjançant la Eq(10) i, es mostren a la Taula 35.

Taula 35. Paràmetres de les isoterms de Cr(VI) determinats a partir del model SIPS per a cadascuna de les concentracions fixes de Ni(II). pH_i 3, t=144h, T=20°C.

$C_{iNi(II)}(mM)$	$q_{max}(mmol/g)$	$b(L/mmol)$	n	SSR
0	0.644	0.31	1.94	1.84E-01
0.5	0.828	0.25	2.56	3.03E-03
1	0.834	0.249	2.41	2.33E-03
2	0.843	0.274	2.52	3.27E-03
4	0.855	0.268	2.37	2.09E-03
8	0.856	0.277	2.46	2.93E-03

Com es pot veure a la Taula 35, la capacitat màxima d'adsorció de crom incrementa lleugerament en augmentar la presència de níquel de la barreja. Com es pot veure a la Taula 35, tampoc s'observa una tendència clara del valor de b que indiqui un clar efecte en la modificació de l'afinitat d'adsorció del marro. Les isoterms de crom calculades mitjançant el model de SIPS i les dades experimentals a diferents concentracions de níquel es mostren a la Figura 48.

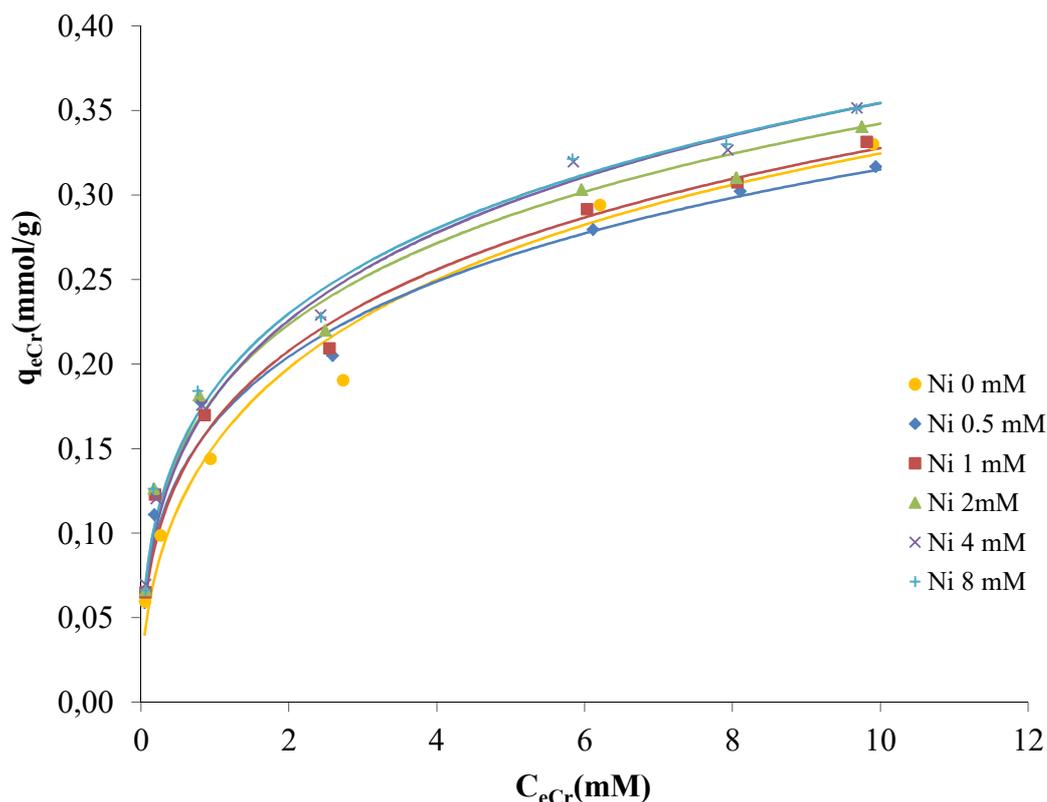


Figura 48. Dades experimentals i calculades mitjançant el model de SIPS per a les isoterms de crom amb diferent $C_{iNi(II)}$: 0, 0,5, 1, 2, 4 i 8 mM. pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$.

A la Figura 48 es pot veure com els valors calculats mitjançant el model de SIPS s'ajusten bé a les dades experimentals i descriuen correctament l'efecte positiu de l'adsorció de crom en incrementar la presència de níquel. D'altra banda, queda palès el baix efecte positiu que provoca l'increment de la concentració inicial de níquel en l'adsorció de crom.

4.6.4.2 Efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció de Ni(II).

En el cas de l'adsorció de níquel, també s'ha determinat l'efecte que la presència de diferents concentracions inicials fixes de crom causa en l'adsorció del metall amb marro de cafè. A la Taula 36 es mostren els valors de pH_e , concentracions a l'equilibri i, quantitat de níquel adsorbit (pH_e , $C_{eNi(II)}$ i $q_{eNi(II)}$) obtinguts a diferents concentracions inicials fixes de crom hexavalent.

Taula 36. pH d'equilibri, concentracions níquel i capacitat d'adsorció de níquel a l'equilibri, en funció de la concentració inicial de Ni(II) i per a les diferents concentracions inicial de Cr(VI). pH_i 3.00, t=144h, T=20°C.

C _{iCr} 0mM				C _{iCr} 0.5mM			
C _{iNi} (mM)	pH _e	C _{eNi} (mM)	q _{eNi} (mmol/g)	C _{iNi} (mM)	pH _e	C _{eNi} (mM)	q _{eNi} (mmol/g)
0.47	3.45	0.427	0.007	0.49	4.13	0.399	0.014
0.92	3.37	0.852	0.010	1.01	4.02	0.852	0.023
1.84	3.53	1.755	0.013	1.97	3.97	1.718	0.038
3.81	3.33	3.697	0.017	4.00	4.07	3.454	0.082
7.55	3.39	7.430	0.018	8.10	3.95	7.383	0.108
C _{iCr} 1mM				C _{iCr} 2mM			
C _{iNi} (mM)	pH _e	C _{eNi} (mM)	q _{eNi} (mmol/g)	C _{iNi} (mM)	pH _e	C _{eNi} (mM)	q _{eNi} (mmol/g)
0.49	4.72	0.361	0.019	0.49	5.20	0.301	0.028
1.00	4.66	0.799	0.030	1.00	5.04	0.750	0.037
1.97	4.66	1.637	0.050	1.97	5.02	1.536	0.065
3.98	4.84	3.420	0.085	4.03	5.02	3.376	0.097
8.02	4.58	7.231	0.119	8.04	5.00	7.150	0.134
C _{iCr} 4mM				C _{iCr} 8mM			
C _{iNi} (mM)	pH _e	C _{eNi} (mM)	q _{eNi} (mmol/g)	C _{iNi} (mM)	pH _e	C _{eNi} (mM)	q _{eNi} (mmol/g)
0.49	5.27	0.298	0.028	0.49	5.33	0.298	0.028
1.00	5.30	0.692	0.045	1.00	5.32	0.689	0.046
1.97	5.31	1.486	0.072	1.97	5.29	1.489	0.071
3.98	5.19	3.262	0.108	3.97	5.30	3.245	0.108
8.03	5.15	7.089	0.141	8.08	5.26	7.055	0.154
C _{iCr} 10mM				C _{iCr} 12mM			
C _{iNi} (mM)	pH _e	C _{eNi} (mM)	q _{eNi} (mmol/g)	C _{iNi} (mM)	pH _e	C _{eNi} (mM)	q _{eNi} (mmol/g)
0.49	5.37	0.293	0.029	0.49	5.34	0.313	0.026
1.00	5.29	0.694	0.045	1.00	5.31	0.686	0.047
1.96	5.30	1.492	0.071	1.98	5.35	1.494	0.074
3.98	5.28	3.292	0.103	3.98	5.28	3.284	0.104
8.23	5.17	7.091	0.170	8.08	5.19	7.012	0.161

A la Taula 36, es pot veure com, per a una mateixa concentració inicial de Cr(VI), en incrementar la concentració de níquel incrementa l'adsorció i disminueix el pH d'equilibri. Generalment, per una mateixa concentració de níquel, l'increment de la presència de crom provoca que la l'adsorció sigui més alta, altre vegada atribuïble a la microprecipitació dels dos metalls (Muter, *et al.*, 2002) i, molt semblant al que succeeix amb la rapa de raïm.

A la Figura 49, s'han representat les dades experimentals de Ni(II) i, s'han obtingut les diferents isoterms.

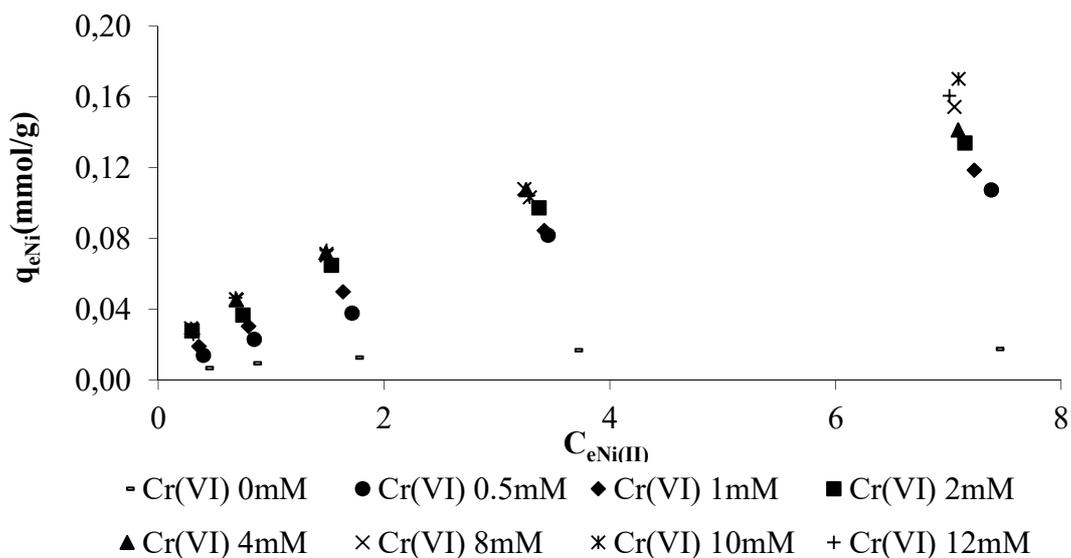


Figura 49. Isotermes de níquel obtingudes per a les diferents $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i 12 mM. pH_i 3, t=144h, T=20°C.

Com es pot veure a la Figura 49, les isotermes de níquel presenten forma de Langmuir clàssiques. En incrementar la concentració de crom, s'observa un elevat increment de l'adsorció de Ni(II), com a conseqüència de la microprecipitació o bé la generació de nous llocs actius sobre la superfície causat per la reducció del crom hexavalent.

L'adsorció de barreges de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) de diferent concentració en marro de cafè genera un efecte sinèrgic dels dos metalls presents en solució. Tot i això de la mateixa manera que s'ha observat prèviament per a la rapa de raïm, l'efecte positiu observat per a les barreges de Cr(VI) amb coure és més gran que l'observat per al Ni(II). Aquest fet probablement és degut al fet que el coure pot formar complexos més estables amb grups funcionals menys bàsics, de manera que el pot establir interaccions fortes amb els grups hidroxil (Rendleman, 1978).

1) Modelització isoterms de Ni(II) en presència de Cr(VI).

En el cas de la isoterma d'adsorció de níquel, el model de Langmuir és el que més bé s'ajusta a les dades experimentals. Per aquest motiu, s'han calculat els valors dels paràmetres característics del model (q_m i b), calculats minimitzant l'error ortogonal i, es mostren juntament amb els corresponents errors a la Taula 37.

Taula 37. Paràmetres de les isoterms de Ni(II) determinats a partir del model de Langmuir per a cadascuna de les concentracions fixes de Cr(VI). pH=3, t=144h, T=20°C.

$C_{iCr(VI)}(mM)$	$q_{max}(mmol/g)$	$b(L/mmol)$	SSR
0	0.019	1.18	4.89E-03
0.5	0.18	0.204	5.10E-03
1	0.188	0.236	3.87E-03
2	0.19	0.328	1.13E-03
4	0.203	0.333	3.95E-03
8	0.217	0.342	1.26E-03
10	0.222	0.343	4.58E-03
12	0.228	0.343	3.24E-03

A la Taula 37, es pot veure com l'error obtingut per a les isoterms a diferent concentració inicial de crom és molt baix, indicant que el model de Langmuir s'ajusta bé a les dades experimentals. Al observar els valors de q_{max} queda palès el gran efecte positiu que causa la presència del crom en l'adsorció de níquel. Tot i això, en comparar els valors de q_{max} del Cu(II) en barreges amb Cr(VI)(Taula 33) amb els obtinguts per al Ni(II) en barreges amb Cr(VI), s'observa com la capacitat d'adsorció en el cas de les barreges de Cr(VI) amb Cu(II) és clarament més elevada que en el cas de les barreges de Cr(VI) amb Ni(II), on el valor màxim d'adsorció de coure és de 1.03 mmol/g enfront dels 0.228 mmol/g del Ni(II), ambdós casos en barreja a 12 Mm de Cr(VI).

A la Taula 37 es pot veure com el valor de b presenta el seu valor més elevat quan el Ni(II) es troba en solució simple, de manera que en afegir Cr(VI), fins i tot a baixa concentració, el seu valor esdevé considerablement més baix i en incrementar la presència de crom aquest incrementa lleugerament. Aquest fet sembla indicar que la interacció del Ni(II) amb el marro de cafè en presència de Cr(VI) és clarament inferior a l'observada en solució simple i, podria ser degut a la competència entre el Cr(III) i el Ni(II) a baixes concentracions, mentre que el fet pel qual aquest valor incrementa en

incrementar la concentració inicial de Cr(VI) podria ser degut a la microprecipitació entre el Cr(VI) i el Ni(II).

L'ajust obtingut mitjançant el model de Langmuir i les dades experimentals per a les isoterms de Ni(II) es mostren a la Figura 50.

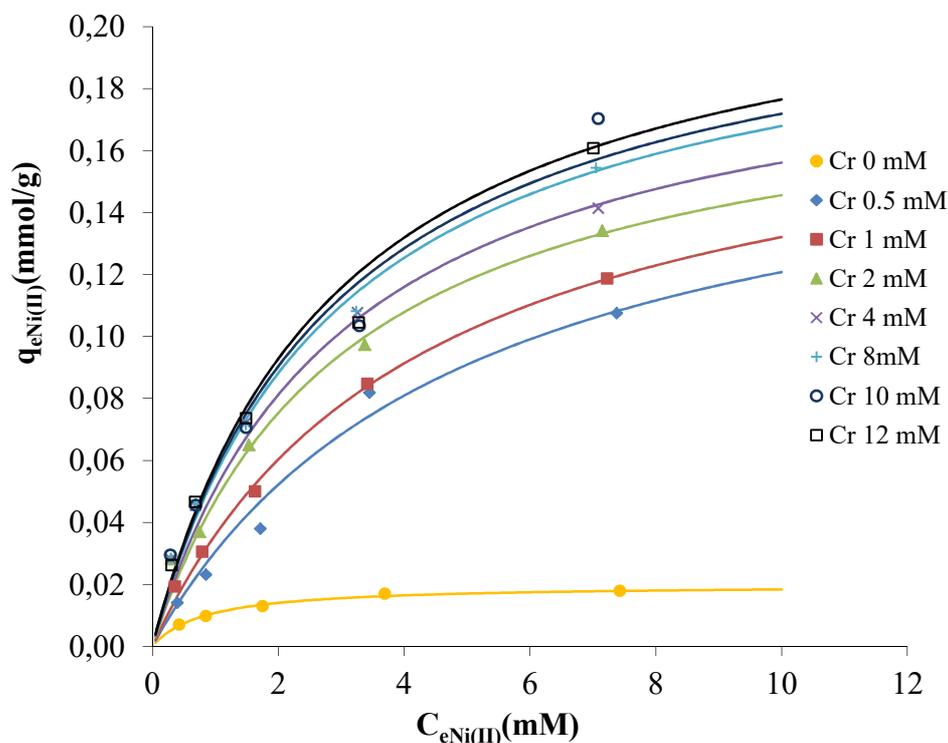


Figura 50. Dades experimentals i calculades mitjançant el model de Langmuir per a les isoterms de Ni(II) amb diferent $C_{iCr(VI)}$: 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 i, 12 mM. pH_i 3, $t=144h$, $T=20^\circ C$.

A la Figura 50 es pot veure com els valors calculats mitjançant el model de Langmuir s'ajusten bé a les dades experimentals del níquel en solució simple i en barreja amb Cr(VI).

4.6.5 Isothermes binàries Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II).

La manera més apropiada de representar les isoterms d'adsorció de sistemes metàl·lics amb barreges de dos metalls és en forma d'isoterma tridimensional. Per a fer-ho ha estat necessari desenvolupar un model que descriu els efectes sinèrgics que tenen lloc. Els models que es troben a la bibliografia amb un terme que tingui en compte els efectes sinèrgics són escassos. Zhang *et al.* (2006) han desenvolupat un model basat en el

model Extended-Langmuir al que s'ha incorporat un terme per a descriure l'adsorció cooperativa que te lloc en portar-se a terme l'adsorció simultània de fenol i d'anilina en adsorbents no-polars i, també en adsorbents porosos polimèrics(Zhang *et al.*, 2007).

D'altra banda Aksu i Gülen (2002) proposen un model d'equilibri multi-component basat en el model de Langmuir d'un sol component al que s'han afegit termes de correcció que permeten tenir en compte l'adsorció sinèrgica en sistemes multi component a partir de la isoterma simple de cadascun dels components. Aquest model ha estat utilitzat per descriure l'adsorció simultània de Fe(III) i el complex Fe(III)-cyanide en *Rhizopus Arrhizus*. Aquest mateix model ha estat utilitzat també per a descriure l'adsorció del reactiu colorant Gemazol Turquosie Blue-G i coure(II) en mescles binàries (Aksu i Isoglu, 2007).

En aquesta tesis s'ha desenvolupat un model d'adsorció multi-component basat en els models simples de SIPS per al Cr(VI) (Eq(19)) i en el model simple de Langmuir per al Cu(II) i el Ni(II) (Eq(20)) als que s'ha afegit un terme de correcció que permet descriure l'efecte sinèrgic que provoca la presència del segon ió metàl·lic.

$$q_1 = \frac{q_{max,1} b_1 C_{e,1}^{1/n}}{1 + b_1 C_{e,1}^{1/n}} \left(1 + \frac{a_{11} C_{e,2}}{1 + a_{12} C_{e,2}} \right) \quad \text{Eq(19)}$$

$$q_2 = \frac{q_{max,2} b_2 C_{e,2}}{1 + b_2 C_{e,2}} \left(1 + \frac{a_{21} C_{e,1}}{1 + a_{22} C_{e,1}} \right) \quad \text{Eq(20)}$$

On q_1 i q_2 (mmol/g) són les capacitats d'adsorció, $C_{e,1}$ i $C_{e,2}$ a les concentracions d'equilibri, $q_{max,1}$ i $q_{max,2}$ (mmol/g) a les capacitats màximes d'adsorció, b_1 (L/mmol) i n corresponen a les constants de SIPS i b_2 correspon a la constant de Langmuir. Els coeficients a_{11} , a_{12} , a_{21} i a_{22} són els paràmetres d'adsorció sinèrgica on quan el primer índex és 1 fa referència al crom (Valor 1) o als metalls divalents(Valor 2), mentre que el segon índex fa referència a la barreja Cr(VI) + Cu(II) (Valor 1) o bé a la barreja Cr(VI) + Ni(II) (Valor 2).

Els valors dels paràmetres a_{11} , a_{12} , a_{21} , a_{22} , K i n es calculen mitjançant de la minimització de la suma d'errors quadràtics que es mostra a la Eq(21).

$$SSR = \sum_{i=1}^N (q_{1,i,exp} - q_{1,i,cal})^2 + (q_{2,i,exp} - q_{2,i,cal})^2 \quad \text{Eq(21)}$$

Els valors de a_{11} , a_{12} , a_{21} , a_{22} , K i n obtinguts en minimitzar els errors quadràtics es mostren a la Taula 38.

Taula 38. Coeficients obtinguts en minimitzar els errors quadràtics per a les barreges binàries de Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II). pH_i 3, t=144h, T=20°C.

Barreja Binària	$q_{\max,1}$ (mmol/g)	$q_{\max,2}$ (mmol/g)	b_1 (L/mmol)	b_2 (L/mmol)	a_{11}	a_{21}	a_{12}	a_{22}	n	SSR
Cr(VI)-Cu(II)	0.644	0.021	0.383	1.852	0.21	16.5	0.484	2.65	2.81	2.34E-02
Cr(VI)-Ni(II)	0.644	0.020	0.349	0.332	1.97	189	18.81	19.1	2.42	1.28E-02

Els coeficients corresponents a les isoterms binàries que es mostren a la Taula 38 ens permeten calcular les superfícies d'adsorció que descriuen els valors de q_{eCr} , q_{eCu} i q_{eCr+Cu} per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i els valors de q_{eCr} , q_{eNi} i q_{eCr+Ni} per a les barreges Cr(VI) + Ni(II).

Si es comparen els valors de q_{max} de les barreges de la Taula 38 amb els obtinguts per a les solucions simples (Taula 33(Cu), Taula 35(Cr) i Taula 37(Ni)) es pot veure com aquests valors coincideixen, mentre que d'altra banda, el valor de b varia considerablement per al coure i el níquel, però no presenta diferències importants per al crom. Per confirmar que aquestes superfícies descriuen acuradament l'equilibri s'han representat conjuntament les capacitats d'adsorció en front de les concentracions experimentals per a cadascun dels metalls de les barreges inicials. La superfícies representen el valors calculats pel model, mentre que els punts representen ens valors experimentals. A partir dels paràmetres de la Taula 38 s'han construït les superfícies d'adsorció per als sistemes binaris Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) que es mostren a la Figura 51 i la Figura 52, respectivament.

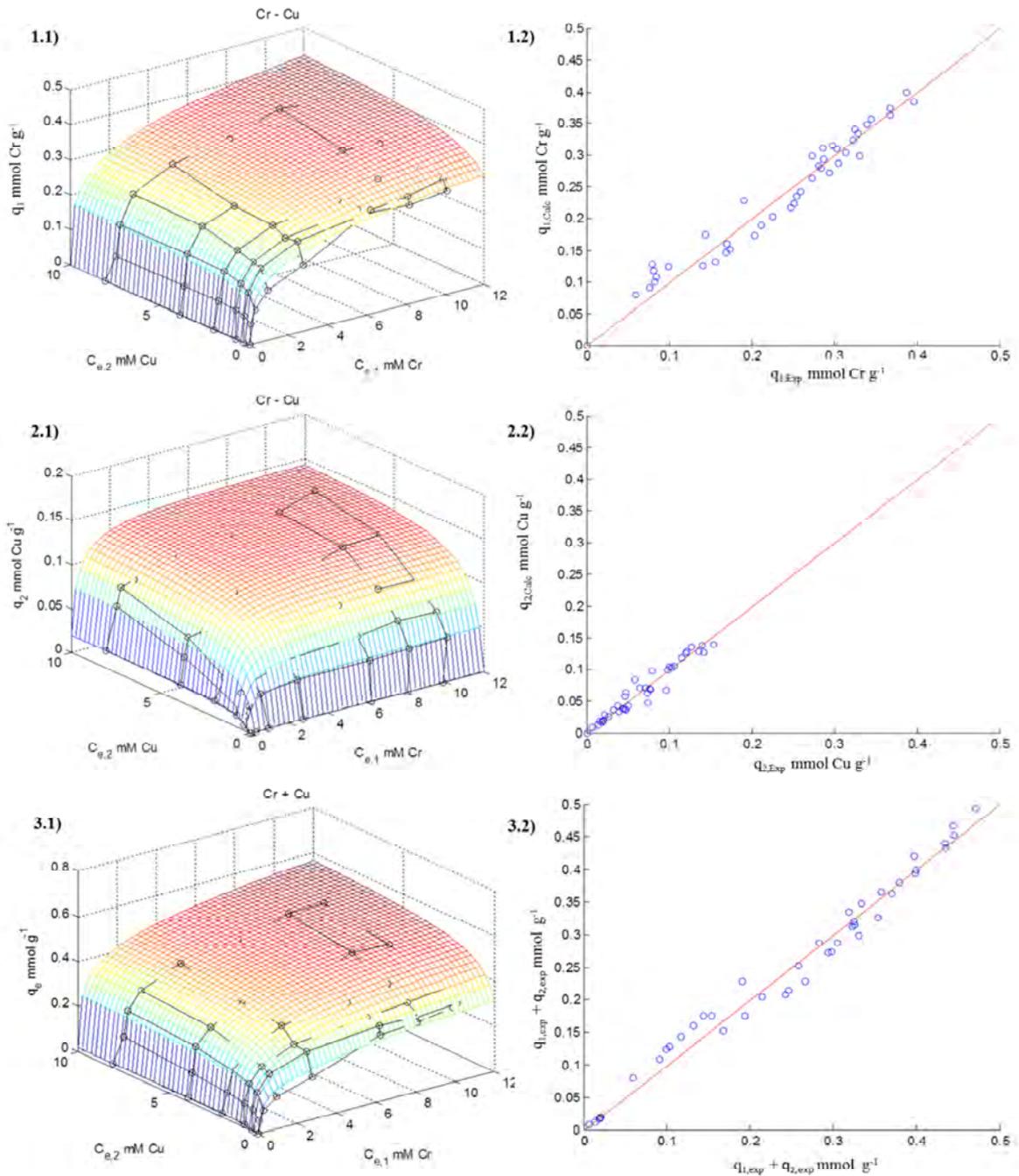


Figura 51. Superfícies d'adsorció corresponents al crom, coure i totals (crom+coure) en representar q_{ci} en funció de C_{eCr} i $C_{eCu(II)}$. 1.1) q_{eCr} , 2.1) q_{eCu} , 3.1) q_{Cr+Cu} . Es representen també els respectius ajustos entre les dades calculades a les dades experimentals(1.2) 2.2) i 3.2). pH; 3, t=144h, T=20°C.

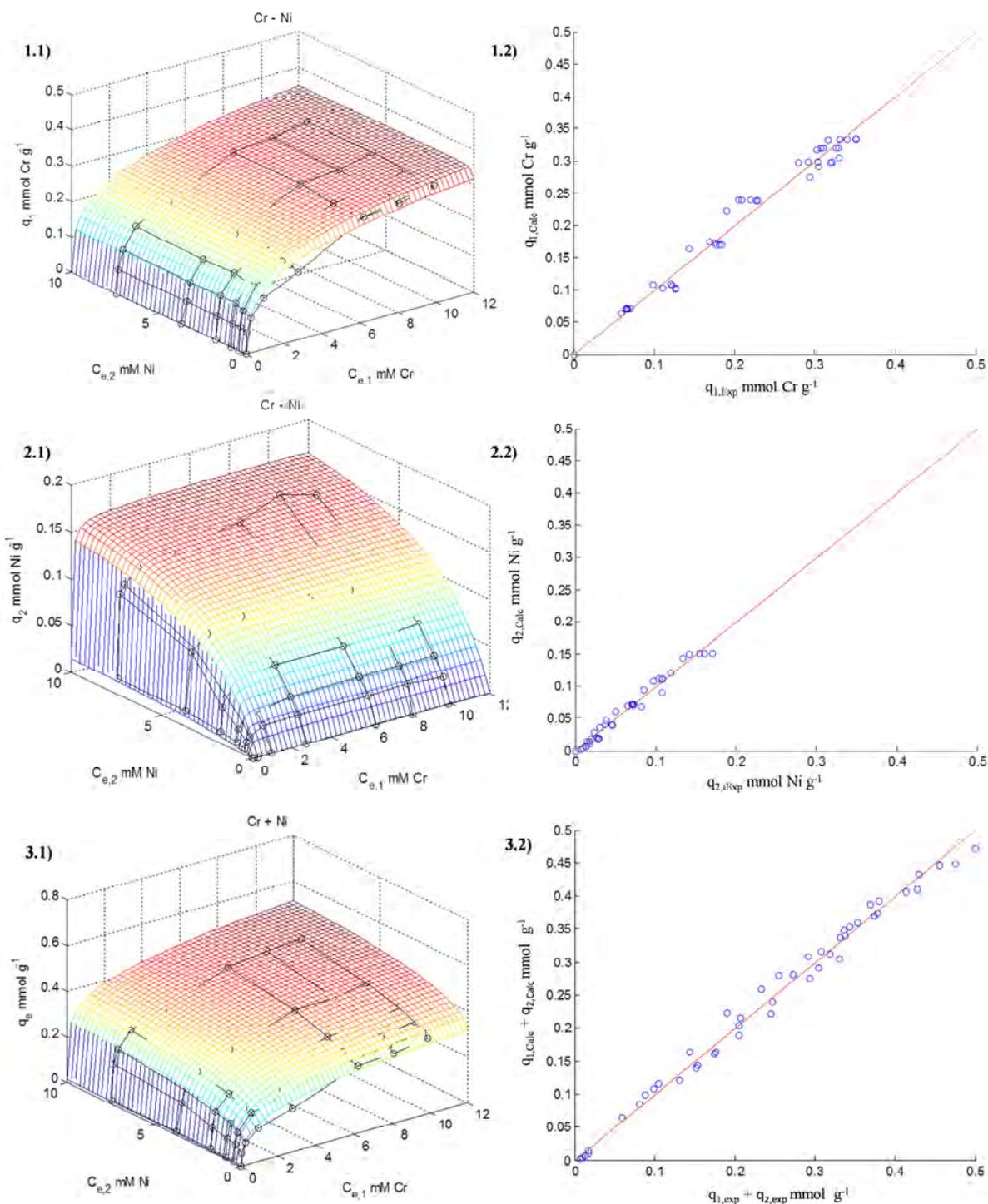


Figura 52. Superfícies d'adsorció corresponents al crom, coure i totals en representar q_{ei} en funció de C_{eCr} i $C_{eNi(III)}$. 1.1) q_{eCr} , 2.1) q_{eNi} , 3.1) q_{Cr+Ni} . Es representen també els respectius ajustos obtinguts entre les dades calculades a les dades experimentals(1.2) 2.2) i 3.2). pH: 3, t=144h, T=20°C.

Com es pot veure a la Figura 51 i a la Figura 52, les superfícies d'adsorció calculades mitjançant el model binari s'ajusten molt bé a les dades experimentals i es troben ben posicionades sobre la superfície de les isoterms d'adsorció tridimensional, tant per a

les barreges Cr(VI) + Cu(II) com per les barreges Cr(VI) + Ni(II). També es pot observar com els valors de q_{calc} en front dels q_{exp} per a les diferents superfícies també s'ajusten bé a la diagonal. Els pendents i les ordenades d'origen que descriuen les dades calculades respecte a les experimentals es mostren la Taula 39.

Taula 39. Pendents, ordenades d'origen i coeficients de correlació descrits pels valors de capacitat calculats mitjançant els models d'adsorció binària, en funció dels valors experimentals per a als sistemes Cr(VI) +Cu(II) i Cr(VI) +Ni(II). pH_i 3, t=144h, T=20°C.

Barreges Cr(VI)+Cu(II)	Pendent	Ordenada d'origen	R²
Superfície Cr(1.2))	0.96	0.009	0.97
Superfície Cu(2.2))	0.97	0.001	0.95
Superfície Cr + Cu(3.2))	0.97	0.008	0.98
Barreges Cr(VI)+Ni(II)	Pendent	Ordenada d'origen	R²
Superfície Cr(1.2))	0.98	0.003	0.98
Superfície Ni(2.2))	1.00	-0.001	0.98
Superfície Cr + Ni(3.2))	0.98	0.004	0.99

A la Taula 39, pot veure's com els pendents obtinguts per a les rectes de regressió són molt propers a 1 tant per a les superfícies Cr(VI) + Cu(II) com per a les superfícies Cr(VI) +Ni(II).

D'altra banda, els coeficients de correlació per a les barreges Cr(VI) + Cu(II) i Cr(VI) + Ni(II) són bastant elevats de manera que el valor mínim observat és 0.95, confirmant la bona eficàcia del model binari en l'ajust de les dades experimentals a les dades calculades.

4.6.6 Efecte de l'adsorció de metalls(Cr(VI), Cu(II) i Ni(II)) a la morfologia i a la composició de metalls del marro de cafè mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDX).

Per avaluar l'efecte que l'adsorció de metalls pot provocar en la morfologia i la composició del marro de cafè s'ha observat la superfície de les partícules de marro de cafè després d'estar en contacte amb aigua MQ (blanc) i després del contacte amb solucions metàl·liques de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II), a la Figura 53 es mostren les imatges obtingudes.

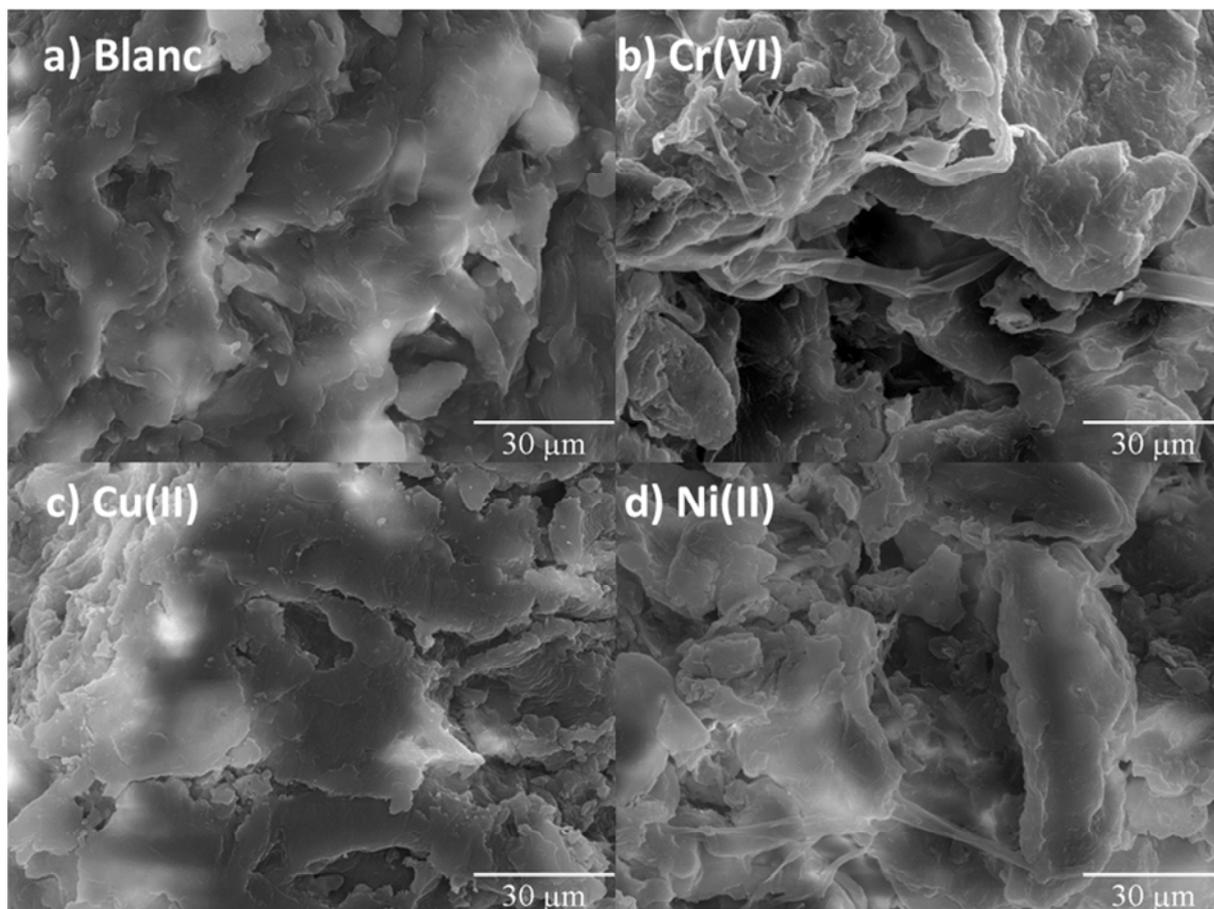


Figura 53. Partícules de marro de cafè després d’haver estat en contacte amb diferents solucions de metalls a) Aigua MQ(blanc), b) Cr(VI), c) Cu(II) i d) Ni(II). $C_M = 2$ mM, $t = 48$ h, Temperatura ambient. 800x.

Com es pot observar a la Figura 53, en el cas del marro de cafè, l’adsorció de metalls no provoca canvis sobre la superfície de les partícules ni la aparició de precipitats visibles sobre la superfície. En tots els casos la porositat de les partícules després d’haver estat en contacte amb metalls és semblant. Per determinar si l’adsorció de metalls provoca algun canvi en la composició dels minerals de la superfície s’han realitzat espectres EDX les partícules carregades amb diferents metalls que es mostren a la Figura 53. En aquests espectres s’ha sobreposat l’espectre del marro original de color blau (blanc) amb els espectres corresponents després del contacte amb els metalls, en color.

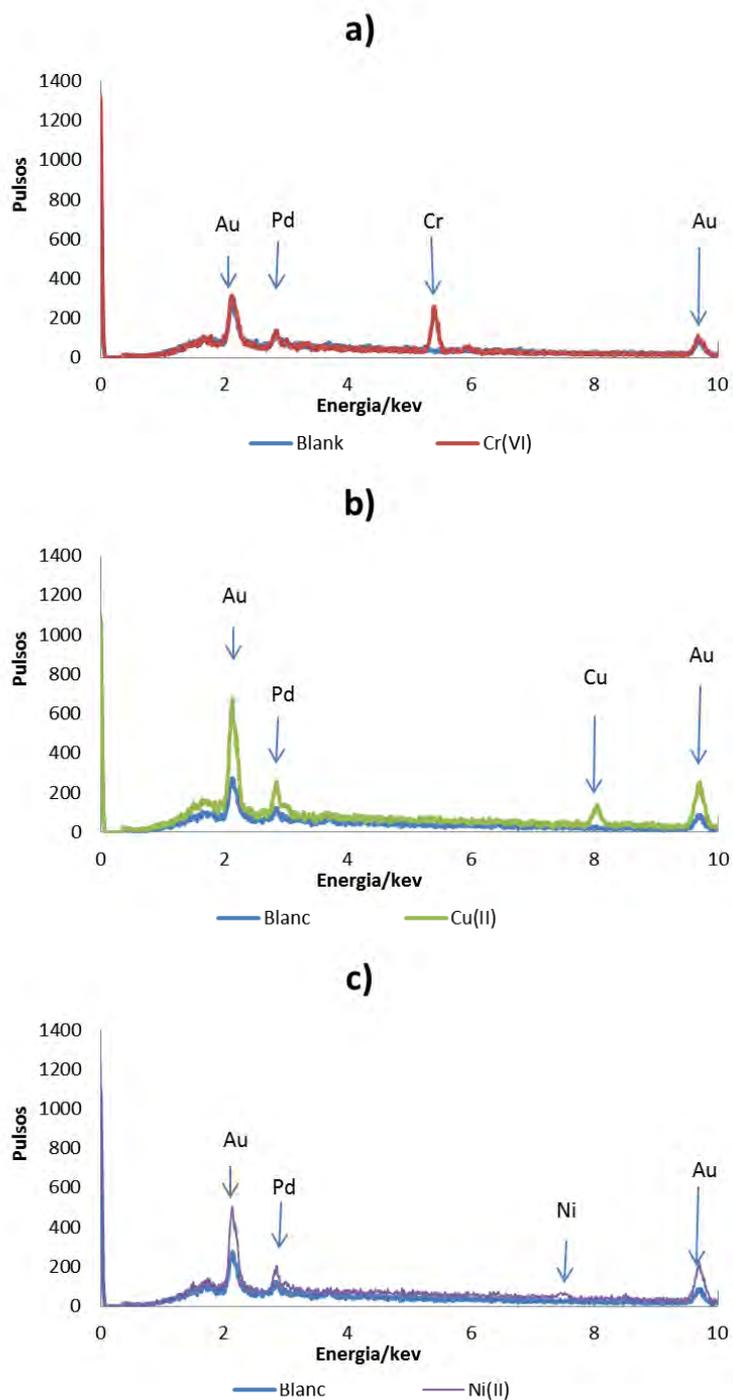


Figura 54. Espectres EDX obtinguts sobre la superfície dels les partícules de marro de cafè. a) Blanc i Cr(VI), b) Blanc i Cu(II), c) Blanc i Ni(II). $C_M = 1000$ mg/L . $t_{\text{adsorció}} = 48$ h, Temperatura ambient, $t_{\text{acumulació}} = 95$ segons.

Com es pot veure a la Figura 54, segons l'espectre EDX obtingut pel blanc del marro de cafè, aquest no presenta un contingut detectable de metalls sobre la superfície que puguin donar lloc a l'intercanvi iònic (K, Ca, Mg, Na). Tot i això, es pot observar com després d'estar en contacte amb cadascuna de les solucions metàl·liques, hi ha la presència dels metalls de la solució sobre la superfície del material, com ho demostren els pics de crom, coure i níquel. En el cas del marro de cafè, la intensitat del pic de crom és més alta que la intensitat del pic de Cu(II) i aquesta és més alta que la intensitat del pic de Ni(II). Aquest fet indica que l'adsorció de crom és més alta que la de Cu(II) i, aquesta és més alta que la de Ni(II). Aquest fet també s'havia observat anteriorment per a la rapa de raïm.

També cal tenir en compte que, tot i que el temps d'acumulació per al marro de cafè és més alt que per a la rapa de raïm, la intensitat dels pics dels metalls que es posen en contacte amb el material (Cr(VI), Cu(II) i Ni(II)) per al marro de cafè és més baixa que per la rapa de raïm, indicant que la capacitat d'adsorció de la rapa de raïm és més gran que la del marro de cafè.

Segons Gérente *et al.*, 2000, el procés d'adsorció de metalls en forma catiónica té lloc a través de la difusió a l'interior de la partícula, l'intercanvi iònic i l'adsorció. Tenint en compte això, en el cas de la rapa de raïm es poden donar els tres factors, mentre que, en el cas del marro de cafè, sembla que l'intercanvi iònic seria molt baix per falta d'ions sobre la superfície del material i, aquest fet podria explicar, en gran part, la diferència en la capacitat d'adsorció que presenten aquests materials.

Capítol 5: Adsorció de metalls en
mescla binària Cr(VI) + Cu(II)
mitjançant rapa de raïm. Estudi en
columnes.

5.1 Introducció.

Els treballs i estudis d'adsorció de metalls que es troben publicats s'han realitzat majoritàriament en sistemes d'adsorció en discontinu o sistemes batch. Tot i això, des d'un punt de vista pràctic, aquests estudis també s'haurien de fer en sistemes continus, ja que, en la majoria dels casos, els processos d'adsorció a gran escala es realitzen mitjançant processos continus, utilitzant filtres o columnes d'adsorció (Vijayaraghavan *et al.*, 2005).

El procés d'adsorció mitjançant columnes es descriu amb el perfil de l'evolució de concentració d'adsorbat a l'efluent al llarg del temps. Aquest perfil rep el nom de corba de trencament. Quan la solució comença a fluir a través de la columna es produeix la transferència de massa de la solució a l'adsorbent. La zona de transferència de massa correspon a la zona de l'adsorbent on té lloc el procés d'adsorció. Aquesta zona va canviant al llarg del temps ja que el material adsorbent es va saturant. Quan s'arriba al punt de saturació de la columna ja no es produeix adsorció i la concentració a la sortida de la columna és la mateixa que a l'entrada. D'altra banda, el temps de servei o d'operació de la columna fa referència al temps en que la concentració de metall assoleix un determinat valor (concentració de trencament) i, generalment, en els processos de tractament d'aigües contaminades, aquest valor correspon a la concentració límit que estableix la legislació per un determinat metall (Calero *et al.*, 2009).

En aplicacions industrials, quan la concentració de solut a la sortida de la columna excedeix la concentració de trencament cal aturar el procés i substituir o regenerar d'adsorbent. No obstant això, per avaluar les característiques de la resposta dinàmica d'adsorció de la columna al llarg de tota la corba de trencament, les proves que es realitzen a nivell de laboratori han de finalitzar quan la concentració de la sortida de la columna és aproximadament igual a la d'entrada (Aksu, 2005).

La predicció de la forma de la corba de trencament en els processos d'adsorció és molt important des d'un punt de vista operacional. Per aquets motiu, existeixen diversos models matemàtics que es poden aplicar per tal de reproduir les corbes de trencament. La posició de la corba de trencament al llarg de l'eix del volum (o del temps) dependrà de la capacitat d'adsorció de la columna, del cabal i, també de la concentració d'entrada (Salamatinia *et al.*, 2008).

En el cas del crom hexavalent, s'ha estudiat la seva eliminació mitjançant adsorbents de baix cost, majoritàriament en sistemes en batch, tot i que a la bibliografia s'ha trobat un nombre reduït d'estudis d'eliminació de Cr(VI) mitjançant columnes farcides amb materials, com algues (Park *et al.*, 2006; Vieira *et al.*, 2008), falguera (López *et al.*, 2010) o pinyol d'oliva (Malkoc *et al.*, 2006). Encara és més escassa la bibliografia que s'ha trobat d'estudis d'adsorció Cr(VI) en columna quan es troba en barreges amb altres metalls. Únicament s'han trobat estudis d'adsorció utilitzant columnes farcides del fong filamentos *Rhizopus arrhizus* per a l'eliminació de Cr(VI) en barreja amb Fe(III) (Sag *et al.*, 2000) i barreja de Cr(VI), Fe(III) i Cu(II) (Sag *et al.*, 2001), o bé columnes amb algues per a l'eliminació de Cr(VI) en barreja amb Zn d'aigües residuals industrials (Park *et al.*, 2006) o en aigües industrials d'indústries de recobriment de superfícies mitjançant fibra de clova de coco (Suksabye *et al.*, 2007).

Per tant, considerant que des del punt de vista pràctic els sistemes de tractament per adsorció en continu semblen més adequats per ser utilitzats a gran escala, s'ha procedit a estudiar l'adsorció de Cr(VI) mitjançant sistemes en continu amb columnes, com a possibilitat de tractament de les aigües residuals contaminades amb crom hexavalent en barreja amb altres metalls, utilitzant rapa de raïm. En els estudis en batch, aquest sorbent ha demostrat ser efectiu per a l'eliminació de Cr(VI) i Cu(II) en barreja, a més de provocar la reducció de Cr(VI) a Cr(III). De fet, en treballs anteriors, la rapa de raïm ja va resultar ser efectiva per a l'eliminació de metalls divalents com Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Cd(II) mitjançant columnes (Escudero *et al.*, 2013), tot i que no es coneix bé el seu comportament en continu per a l'adsorció de crom.

La manera més senzilla i habitual de dissenyar els sistemes d'adsorció en continu al laboratori és realitzant experiments d'adsorció mitjançant columnes petites per obtenir les corbes de trencament corresponents a cada condició d'operació. L'anàlisi de les corbes de trencament permet conèixer les condicions i limitacions del procés d'adsorció i, a partir d'aquí, es poden trobar les condicions de treball més adequades per dissenyar equips que permetin tractar volums més elevats en continu a les mateixes condicions emprades als assaigs a escala reduïda.

Tal com es conegut, el factor de la forma dels materials de rebliment de les columnes és un paràmetre que influeix de forma determinant al contacte que es produeix entre el fluid i el material, així com en la seva disposició dins les columnes, essent les formes esfèriques les òptimes per al treball en columnes. Tal com s'ha vist anteriorment, la rapa

de raïm pot fraccionar-se en diferents mides de partícula on cadascuna d'elles presenta una morfologia diferent, de més fibrosa a més arrodonida. La fracció que presenta una forma més esfèrica és la fracció corresponent a la mida de partícula 1.5-3.15 mm. Aquesta fracció presenta un avantatge important respecte a les altres fraccions per al seu ús a gran escala com a material sorbent i és que necessita molt poc tractament (tritració) per obtenir-la. Per aquest motiu s'ha utilitzat aquesta fracció de rapa de raïm per realitzar l'estudi d'adsorció mitjançant columnes.

Per tal de simular de la millor manera possible les condicions de tractament reals en utilitzar material sorbent amb una mida de partícula grossa, cal utilitzar columnes i equips de laboratori de mida planta pilot, adequades a les dimensions de les partícules de rapa de raïm. A més, cal determinar la influència dels paràmetres operacionals que afecten a l'adsorció en continu, com el cabal, la concentració inicial de metall i l'alçada de llit de rapa de raïm empaquetada en columnes. Coneixent les condicions òptimes d'eliminació de Cr(VI) en barreja amb altres metalls, determinada anteriorment en batch i, considerant que el Cu(II) i el Ni(II) presenten un comportament similar en l'adsorció amb rapa, s'ha decidit estudiar únicament la barreja Cr(VI) + Cu(II) com a exemple de l'efecte que els metalls divalents poden provocar en l'adsorció i reducció de Cr(VI).

5.2 Objectius.

L'objectiu d'aquest capítol és avaluar el comportament de la rapa de raïm per a l'adsorció simultània de Cr(VI) i Cu(II) en columnes i conèixer les condicions òptimes d'operació per al tractament d'eliminació del crom quan aquest es troba en mescla amb altres metalls divalents.

Per tal d'assolir aquest objectiu, s'han utilitzat columnes empaquetades amb rapa de raïm per on s'hi ha fet circular solucions de Cr(VI) i Cu(II) en barreja, en sentit ascendent, i s'ha avaluat la influència de diferents paràmetres d'operació en columna com l'efecte del cabal, l'efecte de la concentració del metall de la solució d'alimentació i, l'efecte de l'alçada del llit en l'eficiència del tractament.

Un cop processades les corbes de trencament obtingudes per a cada experiment, les dades experimentals s'han ajustat a models matemàtics de descripció de corbes de trencament.

5.3 Experimental.

5.3.1 Dissolvents i reactius.

Rapa de raïm: La rapa de raïm s'ha obtingut a través de la cooperativa de producció de vi d'Espolla (Alt Empordà).

Tots els reactius utilitzats per preparar dissolucions s'han preparat utilitzant reactius de qualitat certificada per a ús en laboratori químic.

$K_2Cr_2O_7$: Panreac Scharlau 99.9% de puresa per a anàlisi.

$CuCl_2 \cdot H_2O$: Merck pro analysis 99.0%

Ajust de pH:

HCl: Solució 1.5% HCl. Fluka Analytical 32% de puresa.

Patrons absorció atòmica:

Patrons Cr: Merck titrisol solució estàndard de crom 1.000 g/L de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en HNO_3 0.5 N.

Patrons Cu: Panreac solució estàndard de coure 1.000 g/L de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ en HNO_3 0.5 N.

5.3.2 Equips:

Preparació rapa de raïm:

Trituradora: Waring WCG75 Pro Prep Commercial Chopper Grinder.

Tamisadora: CISA BA 200N.

Muntatge columnes:

Columnes Afora : V-66282 de 30cm alçada x3cm diàmetre intern amb capçal V-57872

Bomba d'impulsió: Cole-Parmer Masterflex L/S.

Capçal de la bomba: Masterflex easy-load 3. 77800-60

Tubs silicona: Masterflex L/S-17

Mostrejador automàtic: Autosampler: Gilson FC203B.

Instruments analítics:

Determinació de pH: pH Meter GLP 21.

Elèctrode Crison cd. 52 09

Determinació concentració

de metalls: Cr/Cu(total): Aparell absorció atòmica Varian SpectrAA 220FS.

Cr(VI): Anàlisi SIA.

Carrier solution H₂SO₄ Merck solució 0.2 M.

Solució 2.064 mM 1,5-Diphenylcarbazide (Symmetrical) Panreac.

Aquesta solució es prepara en medi 0.2 mM en H₂SO₄ i conté 30% v/v d'etanol (Panreac, puríssim).

5.4 Metodologia.

Per reproduir les condicions del sorbent adequades per al treball a gran escala, s'ha seleccionat la fracció de rapa de raïm amb una mida de partícula 1.6-3.15 mm. Per obtenir el material adequat, la rapa ha estat prèviament triturada, tamisada i s'ha rentat amb abundant aigua calenta. Llavors s'ha assecat a l'estufa a 60°C fins aconseguir pes constant. Un cop s'ha assecat la rapa, s'ha empaquetat seca dins la columna i s'han bombejat 5L d'aigua Milli-Q. Amb aquest procediment s'ha condicionat la rapa, impregnant-la d'aigua, acció indispensable per afavorir el contacte inicial entre la solució metàl·lica i la superfície del material, a més d'eliminar la matèria orgànica més soluble que podria donar color a la solució a la sortida de la columna.

Els experiments d'adsorció s'han portat a terme en un l'equip format per la bomba d'impulsió, la columna i un col·lector de fraccions per recollir mostra de la solució a la sortida. La solució inicial s'ha preparat en un dipòsit de 50 L i, en un altre dipòsit s'ha recollit la solució de la sortida de la columna. A la Figura 1 es presenta l'esquema dels acoblaments dels equips.

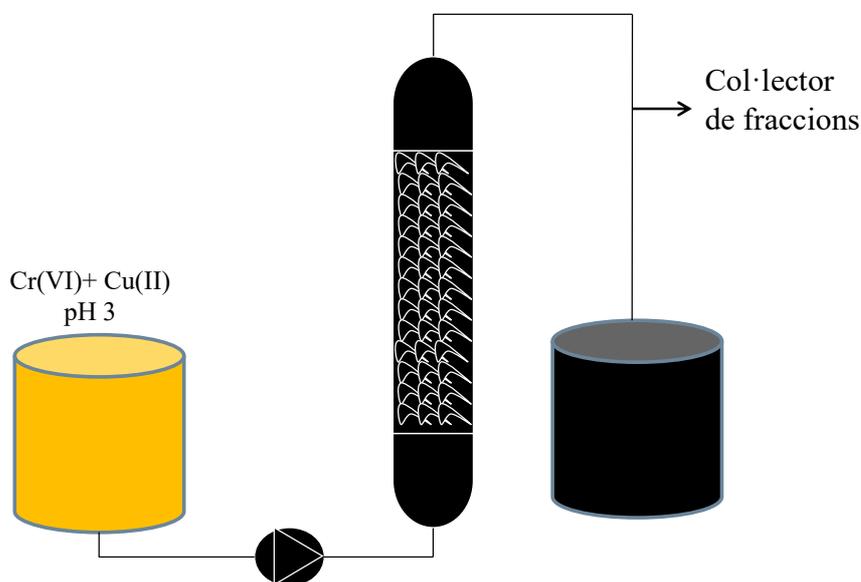


Figura 1. Esquema experimental dels equips utilitzats en els assajos d'adsorció mitjançant columnes.

Com es pot veure a la Figura 1, el procediment experimental ha consistit en bombejar una solució metàl·lica per la part inferior d'una columna de vidre, de dimensions 30 cm d'alçada i 3 cm de diàmetre intern, empaquetada amb rapa de raïm. En els experiments que s'han realitzat amb la màxima alçada de llit, s'ha introduït un pes de 34 g de rapa de

raïm a l'interior de la columna. La solucions s'han bombejat mitjançant una bomba peristàtica un tub de silicona de 17 mm de diàmetre intern.

Per fer el seguiment del procés, a la sortida de la columna s'han col·locat un col·lector de fraccions per prendre mostres de la solució a interval de temps programats. La resta de solució que no s'ha reservat per analitzar, s'ha recollit en un dipòsit de 50L. A cadascuna de les fraccions recollides s'ha determinat la concentració de metalls presents en solució. Les concentracions de crom total i coure s'han determinat mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica, mentre que el Cr(VI) s'ha determinat colorimètricament en l'equip SIA desenvolupat en el laboratori.

A la Figura 2, es mostra una fotografia del muntatge experimental dels diferents equips utilitzats per fer l'assaig.



Figura 2. Equips utilitzats en els assaigs d'adsorció mitjançant columnes.

5.4.1 Efecte del cabal.

Per determinar l'efecte del cabal en el procés d'adsorció i reducció de Cr(VI) i adsorció de Cu(II) en barreges s'han emprat tres cabals operacionals diferents: 1.54 mL/min, 3.26 mL/min i 12.17 mL/min. En tots els casos, la concentració inicial de metalls en la barreja s'ha mantingut constant, a una concentració equimolar d'aproximadament 2mM en Cr(VI) i Cu(II), a pH 3. L'alçada de llit de les columnes s'ha mantingut constant a 30 cm, corresponent a 34g de rapa de raïm.

5.4.2 Efecte de la concentració inicial

Per determinar l'efecte de la concentració inicial en el procés d'adsorció i reducció de Cr(VI) s'han fet experiments a tres concentracions inicials diferents, corresponent a barreges equimolars de Cr(VI) + Cu(II) de 0.37 mM, 1 mM, 2 mM a pH 3. El cabal s'ha fixat a 1.54 mL/min i l'alçada de llit de les columnes ha estat de 30 cm.

5.4.3 Efecte de l'alçada de la columna.

Per determinar l'efecte de l'alçada de la columna en l'adsorció de metalls en barreja s'han portat a terme experiments a tres alçades de columna diferents: alçada total h: 30cm (34g rapa), mitja alçada h/2 :15 cm (17g rapa) i un terç de l'alçada h/3:10 cm (11.33 g rapa). La part inferior de la columna que ha quedat lliure de rapa en els assajos h/2 i h/3 ha estat omplerta amb boles de vidre. En totes els casos s'ha utilitzat com a solució inicial una barreja equimolar de concentració aproximada 1 mM de Cr(VI) + Cu(II) a pH 3 i, el cabal s'ha mantingut fixe a 1.54 mL/min.

5.5 Resultats i Discussió

Totes les solucions aquoses utilitzades en aquest estudi d'adsorció mitjançant columnes contenen inicialment Cr(VI) i Cu(II) en barreja equimolar, així doncs, en cada cas, s'han presentat les corbes de trencament dels dos metalls. Com s'ha demostrat anteriorment en els experiments en batch, el contacte del Cr(VI) amb la rapa de raïm tant en solució simple com barreja amb metalls divalents, provoca la reducció de Cr(VI) a Cr(III). Per aquest motiu, a la sortida de la columna es possible trobar també Cr(III) procedent de la reducció. Per tant, en aquest capítol els resultats de cada experiment d'adsorció es presenten mitjançant tres corbes de trencament: la corresponent al crom total, la corresponent al Cr(VI) i, finalment, la que correspon al Cu(II). Així doncs, la diferència de concentració a la sortida de la columna entre la corba de trencament del crom total i la corba de Cr(VI) correspon al Cr(III). Cadascuna de les corbes de trencament s'ha representat gràficament normalitzant les concentracions de metall respecte a la concentració inicial (C/C_i) en funció del volum o del temps d'operació. A tall d'exemple, a la Figura 3 es mostren les corbes de trencament de la columna de 30 cm de rapa en utilitzar una barreja equimolar 2 mM amb cabal de 1.54 mL/min.

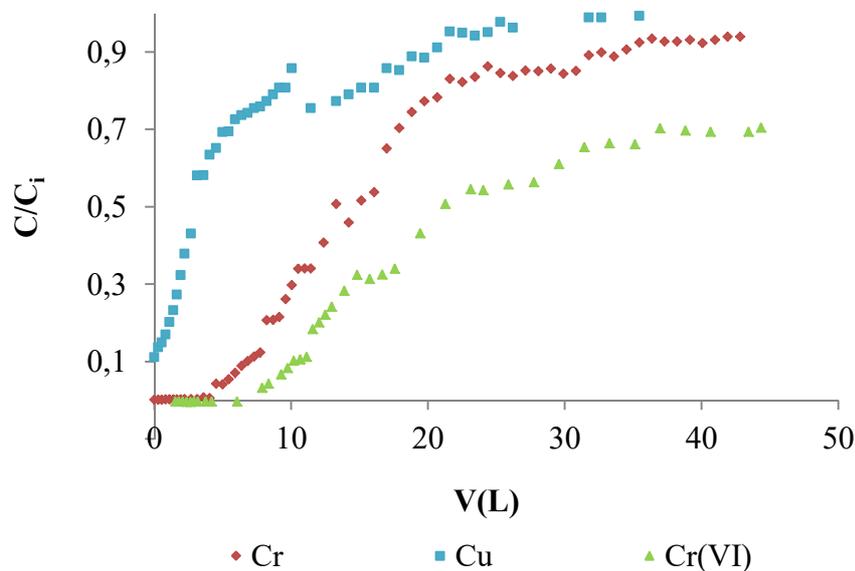


Figura 3. Corbes de trencament de la columna de rapa de raïm per a una barreja equimolar de Cr(VI) + Cu(II). h: 30 cm, Cabal : 1.54 mL/min, C_{iM} 2 mM, pH 3.

Tal com es veu a la Figura 3, a la sortida d'un experiment en columna es mostren tres corbes de trencament diferents que corresponen al seguiment del crom total, Cr(VI) i Cu(II). A la Figura 3 s'observa com, a les condicions d'assaig, és possible la pràctica eliminació del crom hexavalent durant els primers litres de tractament, tot i que, a un volum de tractament inferior comença a aparèixer crom. Aquest crom alliberat de la columna es troba en forma de crom trivalent, fet que demostra que, tot i que es produeixi reducció, el crom reduït format no sempre queda retingut sobre la superfície de la rapa. Cal tenir en compte que el crom trivalent és una espècie catiónica i la seva adsorció pot veure's desfavorida en funció del pH àcid de la solució. Nombrosos estudis han determinat que el pH òptim d'adsorció del Cr(III) mitjançant biomassa es troba en l'interval de pH 4-6 (Gagrai *et al.*, 2013; Sari *et al.*, 2008; Tamilselvan *et al.*, 2012). L'alliberament de crom trivalent generat per reducció de Cr(VI) a l'interior d'una columna d'adsorció ha estat observat també en altres estudis. Martin-Lara *et al.*, (2010) van detectar l'alliberament del crom trivalent en proves d'adsorció de Cr(VI) mitjançant una columna farcida amb pinyol d'oliva i López-García *et al.*, (2010) amb columnes farcides de falguera.

A la Figura 3, també s'observa que a les condicions d'assaig el Cu(II) no s'adsorbeix tant com el crom. Aquest fet era d'esperar ja que les condicions de pH àcid de la solució tampoc són favorables per l'adsorció del coure. Tot i això, tal com s'ha observat al capítol anterior, part del coure present en solució ha estat adsorbit per la rapa, probablement a causa de l'augment del pH de l'interior de la columna a mesura que té lloc la reducció del crom hexavalent.

5.5.1 Efecte del cabal.

S'ha determinat l'efecte del cabal en l'adsorció de barreges equimolars de Cr(VI) + Cu(II) bombejant la solució a través de la columna a tres cabals diferents. Les corbes de trencament que s'han obtingut en els assajos pel crom total i Cu(II) es mostren separatament a la Figura 4a i 4 b, respectivament.

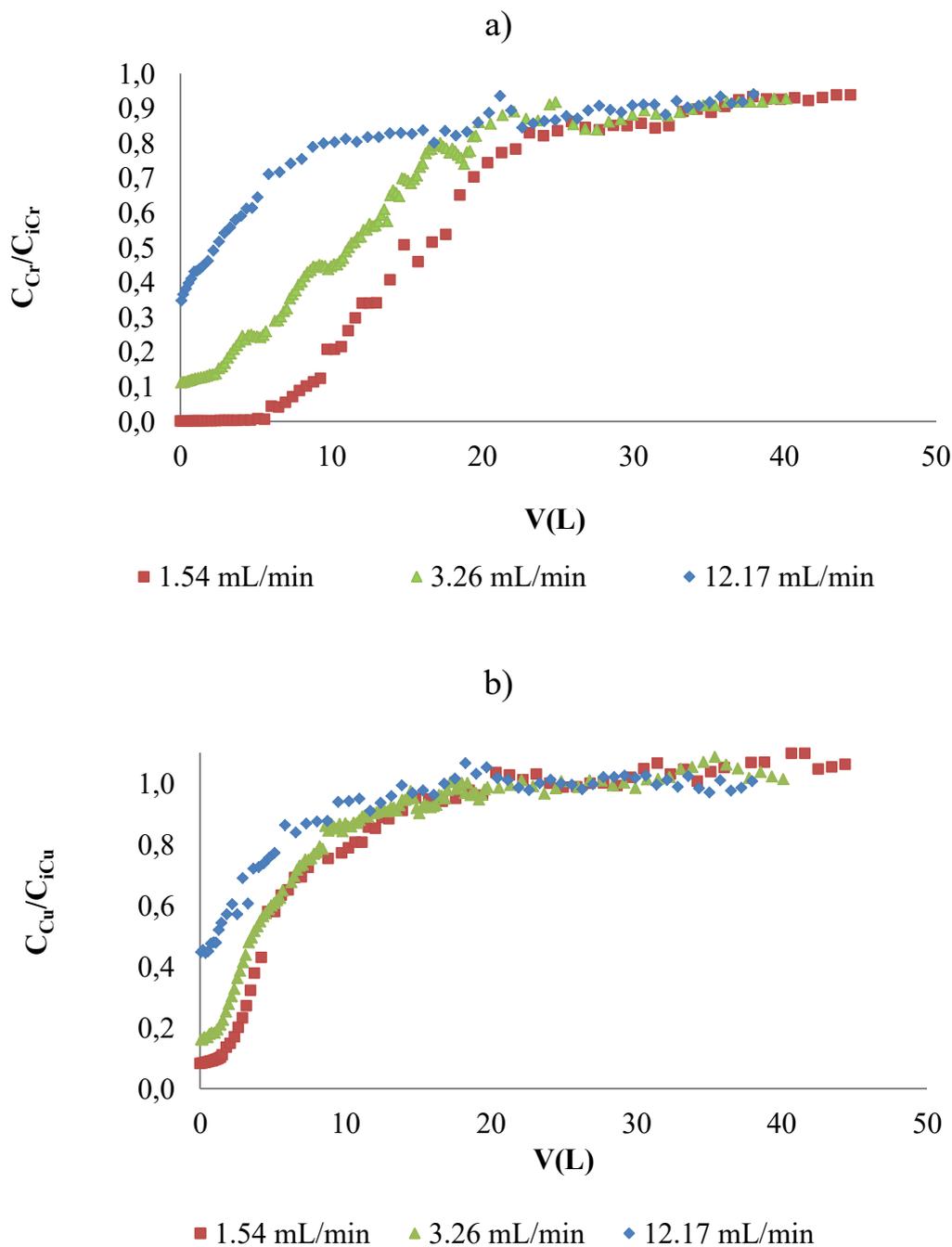


Figura 4. Corbes de trencament de crom total (a) i coure (b) en funció del cabal d'operació. h: 30 cm, C_{iM} 2mM, pH 3.

Com es pot veure a la Figura 4a, és possible eliminar completament el crom de la solució quan es treballa al cabal baix (1.54 mL/min). En el cas dels cabals mitjà i gran, part del crom de la solució d'entrada no queda adsorbit a la columna. Aquests resultats es poden explicar pel llarg temps de contacte que necessita el crom per ser adsorbit. En el cas del cabals més grans, el temps de contacte entre el crom i la rapa sembla que no

és suficient per a que es produeixi l'adsorció de tot el metall present en solució. En el capítol anterior s'ha determinat que pels estudis en batch són necessàries 48 hores de contacte entre el crom i el material per assolir l'equilibri, tot i això, es produeix una etapa d'adsorció ràpida durant les primeres 15 hores de contacte. També cal tenir en compte que es pot produir una major adsorció de crom tot i que no s'arribi a 15 hores de contacte. De fet, l'alimentació contínua de la columna amb solució a pH 3 pot fer que l'adsorció sigui més ràpida, ja que, tal com es va demostrar en un estudi anterior, l'adsorció de crom a pH controlat pH 3 es produeix de forma més ràpida que quan aquest augmenta (Escudero *et al.*, 2009). A més, la contínua alimentació de solució a pH 3 aporta contínuament protons al medi i fa que no es produeixi un canvi de pH a un valor desfavorable, que podria limitar l'adsorció o la reducció de crom hexavalent.

Com es pot veure a la Figura 4 b, en el cas del coure no s'aconsegueix una eliminació total a la sortida de la columna en els primers volums tractats per cap dels cabals estudiats, a més, la concentració a la sortida incrementa ràpidament. També s'observa la mateixa tendència en els corbes de trencament que en el cas del crom: quan més petit és el cabal menor és la fracció de metall a la sortida de la columna a volums inicials, el que indica una millor adsorció de coure. La fracció de coure no retingut a la sortida de la columna correspon al 8, 16 i 44.8% del coure alimentat, pels cabals 1.54, 3.26 i 12.17 mL/min respectivament. Els resultats indiquen que en aquestes condicions experimentals la rapa de raïm presenta una major afinitat pel crom que pel coure.

En alguns casos, a la sortida de la columna s'observa crom hexavalent als primers litres tractats, com és el cas dels cabals 3.26 i 12.17 mL/min, on en la primera fracció s'allibera l'11 i el 34.8% del crom inicial, respectivament. Quan els resultats s'expressen com a Cr(VI), tal com es presenten a la Figura 5, es pot observar que es produeix l'eliminació total del Cr(VI) de la solució durant els primers litres tractats.

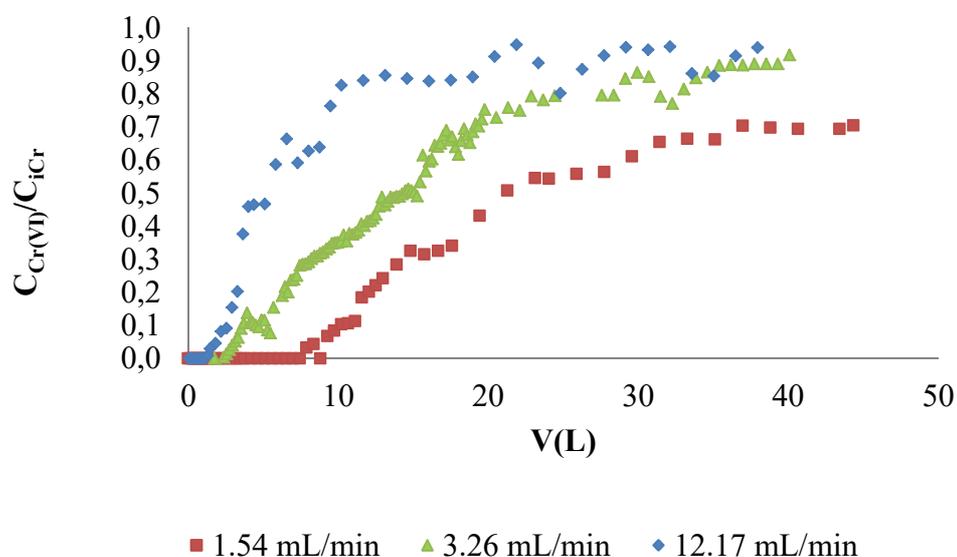


Figura 5. Corbes de trencament per al Cr(VI) en funció del cabal d'operació. h: 30 cm, C_{iM} 2mM, pH 3.

A la Figura 5, en general es pot veure com la fracció de Cr(VI) a la sortida de les columnes a temps inicial és zero en tots els casos, de manera que s'aconsegueix eliminar totalment el Cr(VI) fins a després de tractar 7.43, 2.35 i 0.91 L, segons si el tractament s'ha fet als cabals 1.54, 3.26 i 12.17 mL/min. Per tant, sembla que l'augment del temps de contacte que es produeix entre la rapa i el metall quan s'opera a cabals baixos afavoreix la reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III).

D'aquests resultats és important destacar que, tot i que pels cabals utilitzats en l'assaig no s'ha aconseguit una bona eliminació simultània de crom i coure, s'ha obtingut una eliminació total del crom hexavalent durant els primers volums de solució tractats.

D'altra banda, també és important destacar que un cop s'ha assolit el punt de saturació de la columna pel crom i, per tant, no té lloc l'adsorció del metall, es continua produint-se la reducció de Cr(VI) a Cr(III) durant un cert volum. Aquests resultats queden reflectits quan s'observen els percentatges de crom total i Cr(VI) a la sortida de la columna a un determinat volum i cabal. Per exemple, pel cabal de 1.54 mL/min i després del tractament de 24 litres de solució s'allibera el 82% del crom que entra a la columna (Figura 4a) però d'aquest, el 54% es troba en forma de Cr(VI) (Figura 5) i la resta en forma de Cr(III).

A partir de les corbes de trencament obtingudes es pot calcular la capacitat d'adsorció de la rapa de raïm per a cadascun dels metalls a les diferents condicions de treball. Les

capacitats d'adsorció calculades a partir de les corbes de trencament als diferents cabals es mostren a la Taula 1.

Taula 1. Capacitats d'adsorció de crom i coure en rapa de raïm empaquetada en columnes després dels assajos d'adsorció en barreges equimolars de Cr(VI) + Cu(II) a tres cabals diferents. C_{iM} 2mM, pH 3.

Q (mL/min)	q Cr (mg/g)	q Cu (mg/g)
1.54	53.5	20.5
3.26	42.7	16.9
12.17	27.2	11.0

Com es pot observar a la Taula 1, per a les dues espècies metàl·liques, les capacitats d'adsorció són majors quan més petit és el cabal de treball. Aquest fet es pot explicar pel fet que el major temps de contacte entre la rapa i els metalls afavoreix l'adsorció. Així doncs, per eliminar crom i coure mitjançant columnes, cal assegurar un contacte entre el material i els metalls el més llarg possible per aconseguir una eliminació efectiva.

Com es pot veure a la Taula 1, en comparar els valors d'adsorció de crom i coure per a un mateix cabal, la quantitat de crom adsorbit és superior a la de coure. D'altra banda, tot i que s'ha utilitzat una mida de partícula diferent, la capacitat d'adsorció màxima obtinguda mitjançant columnes a un cabal d'1.54 mL/min han estat lleugerament superiors en el cas del crom i similars en el cas del coure a les capacitats d'adsorció obtingudes en els experiments d'adsorció en batch. En batch, la capacitat màxima d'adsorció de crom i coure en una solució equimolar dels dos metalls a C_{iM} 2 mM ha estat 38.48 mg/g i el 17.79 mg/g per al crom i el coure respectivament.

També cal destacar que a un cabal de treball més petit s'incrementa la reducció de Cr(VI). Tenint en compte aquests resultats, s'ha decidit seleccionar el cabal 1.54 mL/min com a cabal més adequat per portar a terme els posteriors experiments d'adsorció.

Modelització de les dades experimentals:

El desenvolupament de models que descriu les corbes de trencament de processos d'adsorció en continu sol ser difícil a causa del canvi que experimenta la concentració de la solució al desplaçar-se per l'interior del llit, ja que el procés no opera en estat estacionari (Calero *et al.*, 2009). A més de tots els fenòmens habituals que succeeixen

en les columnes, com són la difusió dins la columna, la difusió dins la partícula, etc, en el cas concret que s'estudia cal tenir en compte també que dins la columna hi tenen lloc diferents processos que poden originar encara més dificultat en la descripció de la corba de trencament, com són la reducció del Cr(VI) i la competència entre Cu(II), Cr(III) i H⁺. Tot i això, amb la finalitat de modelar les corbes de trencament, s'ha utilitzat el model matemàtic de Yoon-Nelson per descriure les dades experimentals.

Yoon i Nelson van desenvolupar un model relativament simple orientat en l'adsorció de vapors o gasos en carbó actiu. Aquest model assumeix que la disminució de la probabilitat de cada molècula per ser adsorbida és proporcional a la seva adsorció i a la probabilitat d'avanç de les molècules en el sorbent (Xu *et al.*, 2013). El model de Yoon-Nelson es presenta a la Eq(1).

$$\frac{C_i}{C} = \frac{1}{1 + e^{K_{YN}(\tau - t)}} \quad \text{Eq(1)}$$

On C_i correspon a la concentració inicial, C a la concentració a un determinat temps, K_{YN} (h⁻¹) a la constant de proporcionalitat de Yoon-Nelson, i τ(h) fa referència al temps requerit per retenir el 50% de l'adsorbat inicial.

Per al càlcul dels paràmetres del model s'ha linealitzat l'Eq(1) obtenint l'Eq(2).

$$\ln\left(\frac{C}{C_i - C}\right) = k_{YN}t - k_{YN}\tau \quad \text{Eq(2)}$$

La representació de $\ln\left(\frac{C}{C_i - C}\right)$ respecte a t genera una recta que permet obtenir matemàticament el valor de la constant de Yoon-Nelson (K_{YN}) i el temps requerit per absorbir el 50% de l'adsorbat inicial (τ).

A la Taula 2, es presenten els valors de les constants del model de Yoon-Nelson de les corbes de trencament dels metalls presents als experiments d'adsorció realitzats a diferents cabals d'operació.

Taula 2. Coeficients del model de Yoon-Nelson de les tres corbes de trencament obtingudes a diferents cabals d'operació. h: 30 cm, C_{iM} 2mM, pH 3.

Cr				
Q(mL/min)	R²	K_{YN}(h⁻¹)	τ_{cal}(h)	τ_{exp}(h)
1.54	0.858	1.39E-02	195.25	180.5
3.26	0.895	2.53E-02	61.21	57
12.17	0.858	5.51E-02	-1.60	3
Cu				
Q(mL/min)	R²	K_{YN}(h⁻¹)	τ_{cal}(h)	τ_{exp}(h)
1.54	0.881	1.52E-02	48.62	31.25
3.26	0.973	7.14E-02	22.09	18
12.17	0.959	1.95E-01	1.03	1
Cr(VI)				
Q(mL/min)	R²	K_{YN}(h⁻¹)	τ_{cal}(h)	τ_{exp}(h)
1.54	0.813	9.32E-03	285.84	210
3.26	0.878	2.43E-02	81.35	73
12.17	0.649	8.76E-02	11.66	7.14

A la Taula 2 es presenta el coeficient de regressió de l'ajust del model de Yoon-Nelson linealitzat, juntament amb la constant de proporcionalitat i els valors τ calculats segon el model. També es mostra el valor de τ obtingut experimentalment.

Com es pot veure a la Taula 2, els coeficients de regressió obtinguts no són molt alts, el que indica que l'ajust del model de Yoon Nelson no és molt bó. En comparar entre els valors de τ calculats i experimentals s'observa aquests presenten valors relativament propers, la diferència més gran s'observa en el cas del cabal més petit, probablement degut al menor ajust del model a les dades experimentals, tal com indica el valor del coeficient de regressió.

En observar els valors de constant cinètica de Yoon-Nelson, de la Taula 2, es pot veure com aquesta augmenta en incrementar el cabal, indicant que la cinètica d'adsorció té lloc més ràpidament. En comparar els valors K_{YN} obtinguts per les espècies metal·liques presents en solució, s'observa que la cinètica d'adsorció té lloc de manera més ràpida pel coure i de manera molt més lenta pel crom. Aquestes diferències entre les velocitats d'adsorció dels dos metalls en rapa de raïm ja s'havien establert en els estudis cinètics realitzats en bach.

A la Figura 6 a, b i c es presenten els valors experimental (punts), i els valors calculats a partir dels paràmetres del model (línies) per a les tres corbes de trencament expressades en funció del temps, pel crom total, coure i crom hexavalent, respectivament.

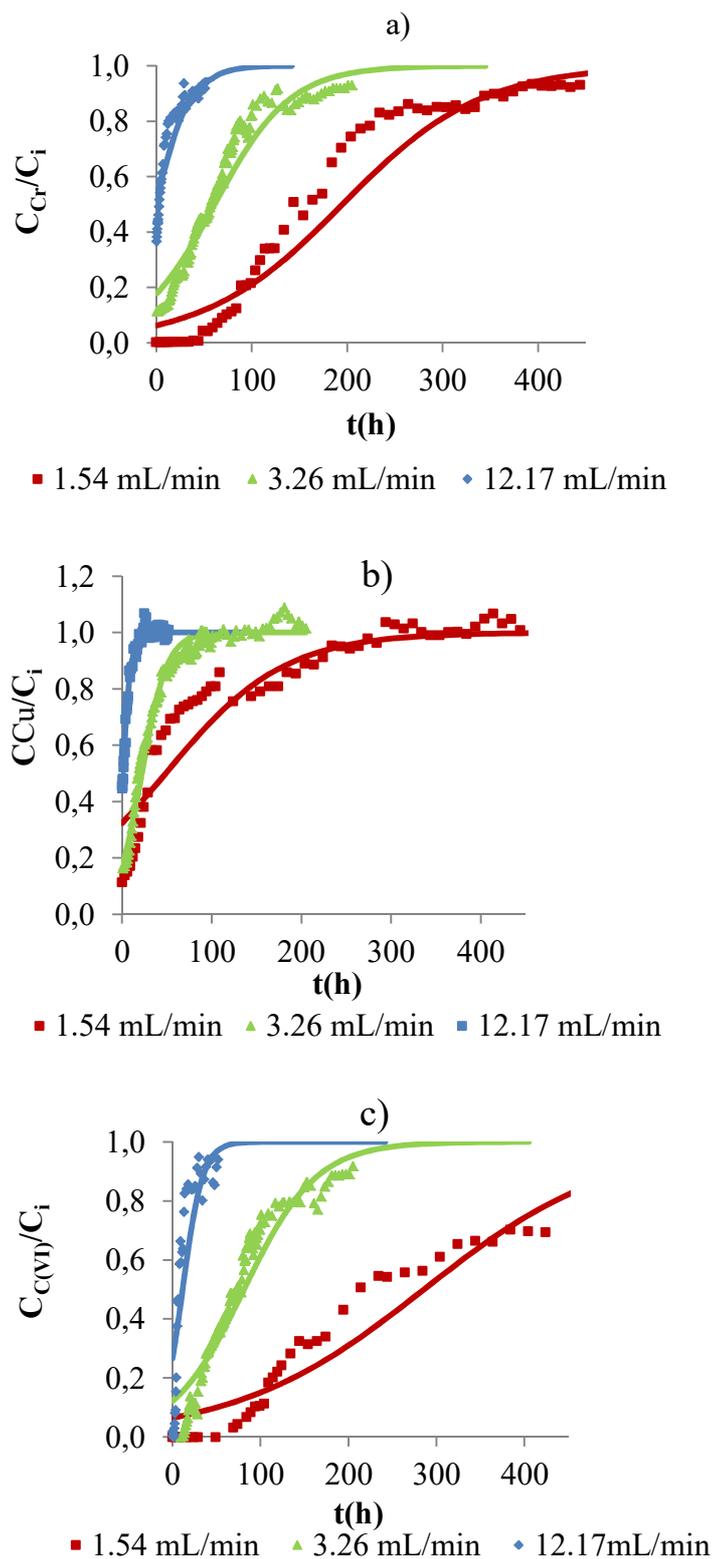


Figura 6. Corbes de trencament experimentals (punts) i ajust al model de Yoon-Nelson (línies) en utilitzar diferents cabals d'operació. a) crom total, b) coure i c) Cr(VI). h: 30cm; C_M 2mM, pH 3.

Com es pot veure a la Figura 6, el model de Yoon Nelson permet ajustar bastant bé les dades experimentals en la zona de la corba de trencament propera al punt de saturació, però falla en descriure la zona inicial del punt de trencament. Només s'aprecia un ajust

més baix de la corba de trencament del Cr(VI) a un cabal de 1.54 mL/min, aquest fet, podria ser degut a que en aquest cas, la concentració més alta obtinguda a la sortida de la columna ha estat de com a molt el 69% de la concentració de l'entrada a causa de la reducció i, per tant, no s'ha pogut obtenir la corba de trencament completa.

5.5.2 Efecte de la concentració inicial de metall.

S'ha estudiat l'efecte de la concentració inicial de metall portant a terme tres experiments d'adsorció a tres concentracions equimolars inicials diferents. Les corbes de trencament que s'han obtingut pel crom total i Cu(II) es mostren separatament a la Figura 7a i b, respectivament.

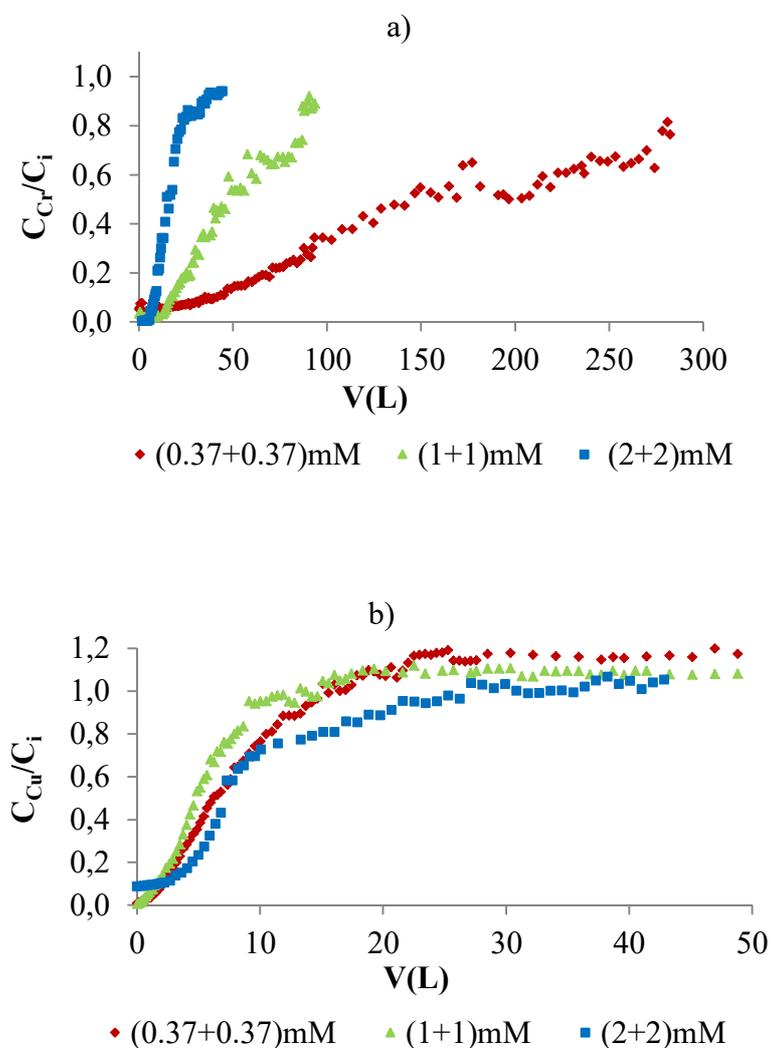


Figura 7. Corbes de trencament de crom total (a) i coure (b) en funció de la concentració d'operació. Q: 1.54mL/min, h: 30 cm, pH 3.

A la Figura 7 a) es pot veure que a la sortida de la columna, només s'aconsegueix eliminar totalment el crom durant els primers instants d'operació quan la concentració inicial dels dos metalls ha estat 2 mM, aconseguint una eliminació total del crom durant el tractament dels primers 5.14 L de solució. Per a les altres concentracions inicials més baixes, la concentració de crom a la sortida de la columna, durant els primers instants, és major quan menor és la concentració de crom i coure inicial. Per tant, sembla que la presència de coure, a concentracions elevades, afavoreix l'adsorció de crom també quan s'opera en columna, tal com s'havia detectat en el batch. Tot i això, la saturació de la columna, com era d'esperar, es produeix més ràpidament quan més alta és la concentració de crom de la solució inicial i, en el cas de la solució menys concentrada, la corba de trencament té un pendent molt pla, indicant que els condicions de treball no són adequades.

D'altra banda, a la Figura 7 b) s'observa com en el cas del coure, tot i que inicialment s'ha aconseguit eliminar la totalitat del coure per a les solucions més diluïdes, la concentració inicial de coure incrementa molt ràpidament després dels primers litres tractament. Tot i que la corba de trencament de la concentració més elevada 2+2 mM, no s'inicia a zero, en aquest cas, s'aconsegueix tractar un volum més gran abans d'arribar a la saturació de la columna. Aquest fet es pot explicar per l'obtenció de condicions més favorables per a l'adsorció de Cu(II) degudes a l'augment de pH provocat per la major reducció de Cr(VI), tal com s'havia detectat en els estudis en batch.

És important destacar, que en el cas del coure com es pot veure a la Figura 7 b), en arribar al punt de saturació, els valors de concentració a la sortida de la columna superen els valor de concentració de l'entrada (valors normalitzats superiors a 1), indicant que es produeix l'alliberament del metall inicialment adsorbit o "overshoot" i, per tant, que es produeix desorció del coure. L'alliberament de coure de la columna pot ser deguda a dos factors: el bescanvi iònic entre el Cr(III) que es forma a l'interior de la columna per reducció del Cr(VI) i el Cu(II) adsorbit, ja que com s'ha vist anteriorment aquests metalls competeixen pels mateixos llocs actius, o bé pel bescanvi entre el Cu(II) adsorbit i els protons de la solució d'alimentació a pH 3. També es pot veure com l'"overshoot" del coure és més gran quan més baixa és la concentració de crom i coure en solució, aquest fet s'explica probablement perquè les condicions d'adsorció de coure

són més favorables com més alta és la concentració d'entrada de Cr(VI), de la mateixa manera que s'ha observat anteriorment als experiments en batch.

Els "overshoots" de coure adsorbit sobre la rapa de raïm en sistemes en columnes han estat descrits en un estudi anterior realitzat amb barreges de metalls divalents (Escudero *et al.*, 2013). En aquest estudi es va demostrar que a pH 5 el coure pot ser desorbit de la columna i produir-se un overshoot quan es troba en barreja amb un metall que presenta major afinitat per ser adsorbit per la rapa, com era el cas del plom. En canvi, en aquest estudi, hi ha dues contribucions a l' "overshoot" de coure: la competència entre metalls i la competència amb els protons de la solució d'entrada. Per tal de comprovar que es produeix reducció de Cr(VI) a Cr(III), quan el crom hexavalent circula per l'interior de la columna, a la Figura 8 es mostren les corbes de trencament obtingudes per a l'espècie Cr(VI).

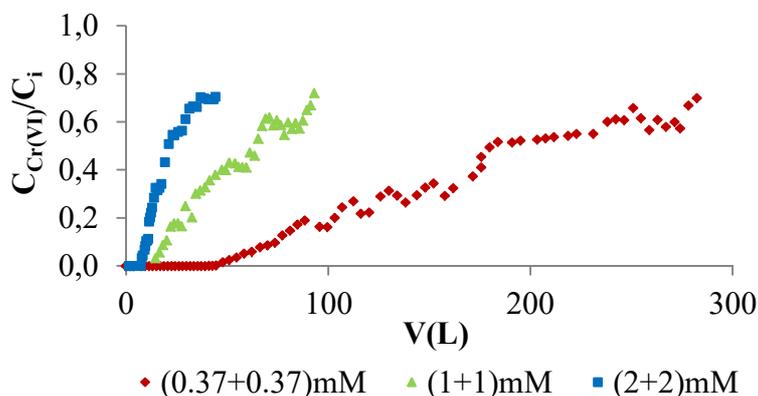


Figura 8. Corbes de trencament de Cr(VI) en funció de la concentració d'operació. Q: 1.54mL/min, h: 30 cm, C_{iM} 2mM, pH 3.

Altra vegada es pot constatar com, per a totes les concentracions assajades, la fracció de Cr(VI) obtinguda a la sortida de la columna durant els primers instants ha estat zero, tot i que la concentració de crom total només ha estat zero quan la concentració d'entrada ha estat de 2 mM. El volum de solució en que s'aconsegueix eliminar totalment el Cr(VI) és més gran quan més baixa és la concentració inicial de metalls, amb un volum de tractament corresponent a 7.43, 14.63 i 47.83 L per a les concentracions 2, 1 i 0.37 mM respectivament. A més a més, com era d'esperar, la fracció de Cr(VI) incrementa més ràpidament quan més gran és la concentració de metalls a l'entrada. Cal destacar que en el moment d'aturar els experiments, quan la concentració de crom total era igual a l'entrada i a la sortida de la columna, encara tenia lloc el procés de reducció, ja que, tal com es veu a la Figura 8, la fracció de Cr(VI) no arriba a 1.

Així doncs, aquestes condicions de treball sí són favorables per a l'eliminació de Cr(VI), tot i que no es produeixi l'adsorció total del Cr(III) format.

D'aquest experiment cal destacar que els volums de solució tractats han estat molt elevats, com per exemple s'han tractat 282 L de solució de concentració equimolar C_i 0.37mM de Cr(VI) + Cu(II), el que ha suposat que es produís una bona adsorció de metalls.

A la Taula 3 es presenten els valors de capacitat d'adsorció experimentals calculats per al crom i el coure a partir de les corbes de trencament obtingudes per a cadascuna de les concentracions inicials.

Taula 3. Capacitats d'adsorció en columna de crom i coure en rapa de raïm després dels assajos d'adsorció mitjançant barreges de Cr(VI) + Cu(II) a les tres concentracions inicials diferents. Cabal: 1.54 mL/min, h: 30cm i pH 3.

C_{iM}	q_{Cr} (mg/g)	q_{Cu} (mg/g)
0.37	94.8	0.00
1	80.2	0.20
2	53.5	20.5

Com es pot veure a la Taula 3, la capacitat d'adsorció de crom de la rapa és més elevada quan més baixa és la concentració de metalls a l'entrada de la columna, indicant unes millors condicions d'adsorció, tot i les males condicions operacionals que indica la forma de la corba de trencament. Aquest fet podria ser explicat per les pitjors condicions d'adsorció de coure que permetrien una millor adsorció de Cr(III).

D'altra banda, en el cas del coure, quan es realitza el càlcul de la quantitat de metall adsorbit durant l'operació de saturació de la columna, es pot veure que per a les concentracions baixes pràcticament no ha quedat adsorbit, o més ben dit, tot i que inicialment s'havia produït adsorció, aquest metall ha estat desorbit durant el temps d'operació.

Modelització de les dades experimentals:

Les dades experimentals obtingudes en aquests experiments han estat tractades mitjançant el model de Yoon-Nelson. Els valors dels paràmetres de Yoon-Nelson obtinguts per a les diferents concentracions inicials de metall juntament amb el valor experimental corresponents al 50% de la corba de trencament es presenten a la Taula 4.

Taula 4. Paràmetres del model de Yoon-Nelson de les tres corbes de trencament obtingudes a diferents concentracions inicials de metalls.

Cr					
$C_{iCr(VI)}(mM)$	$C_{iCu(II)}(mM)$	R^2	$K_{YN}(h^{-1})$	$\tau_{cal}(h)$	$\tau_{exp}(h)$
0.37	0.37	0.924	1.46E-03	1973.51	1558
1	1	0.886	5.82E-03	595.97	498
2	2	0.858	1.39E-02	195.25	180.5
Cu					
$C_{iCr(VI)}(mM)$	$C_{iCu(II)}(mM)$	R^2	$K_{YN}(h^{-1})$	$\tau_{cal}(h)$	$\tau_{exp}(h)$
0.37	0.37	0.919	4.43E-02	79.02	71.42
1	1	0.944	5.74E-02	59.68	51.77
2	2	0.881	1.52E-02	48.62	31.25
Cr(VI)					
$C_{iCr(VI)}(mM)$	$C_{iCu(II)}(mM)$	R^2	$K_{YN}(h^{-1})$	$\tau_{cal}(h)$	$\tau_{exp}(h)$
0.37	0.37	0.870	1.44E-03	2295.96	1959.8
1	1	0.897	3.28E-03	714.33	700.1
2	2	0.813	9.32E-03	285.84	210

Els coeficients de correlació de la Taula 4 mostren com l'ajust del model de Yoon-Nelson a les dades experimentals no és molt elevat, tot i proper al 0.9 en la majoria dels casos. Aquest ajust varia considerablement segons l'espècie espècies metàl·lica i la concentració, essent les corbes de trencament de coure les que presenten millor ajust.

Observant els valors de la constant de Yoon Nelson s'observa que aquesta augmenta amb l'increment de la concentració inicial de crom, tant en la corba del crom total com la de Cr(VI), indicant una velocitat d'adsorció és més ràpida. En el cas del coure la constant de Yoon Nelson no presenta una tendència clara, probablement degut a la ràpida saturació de la rapa de la columna. Com es pot veure a la Taula 4, per a totes les espècies metàl·liques, com era d'esperar el temps necessari per retenir el 50% de la concentració inicial es més petit en incrementar la concentració inicial. Generalment, les

diferències més grans obtingudes entre els valors calculats i experimentals són més grans quan més plana és la corba de trencament.

A la Figura 9 es mostren les corbes de trencament experimentals obtingudes i les calculades mitjançant el model de Yoon Nelson.

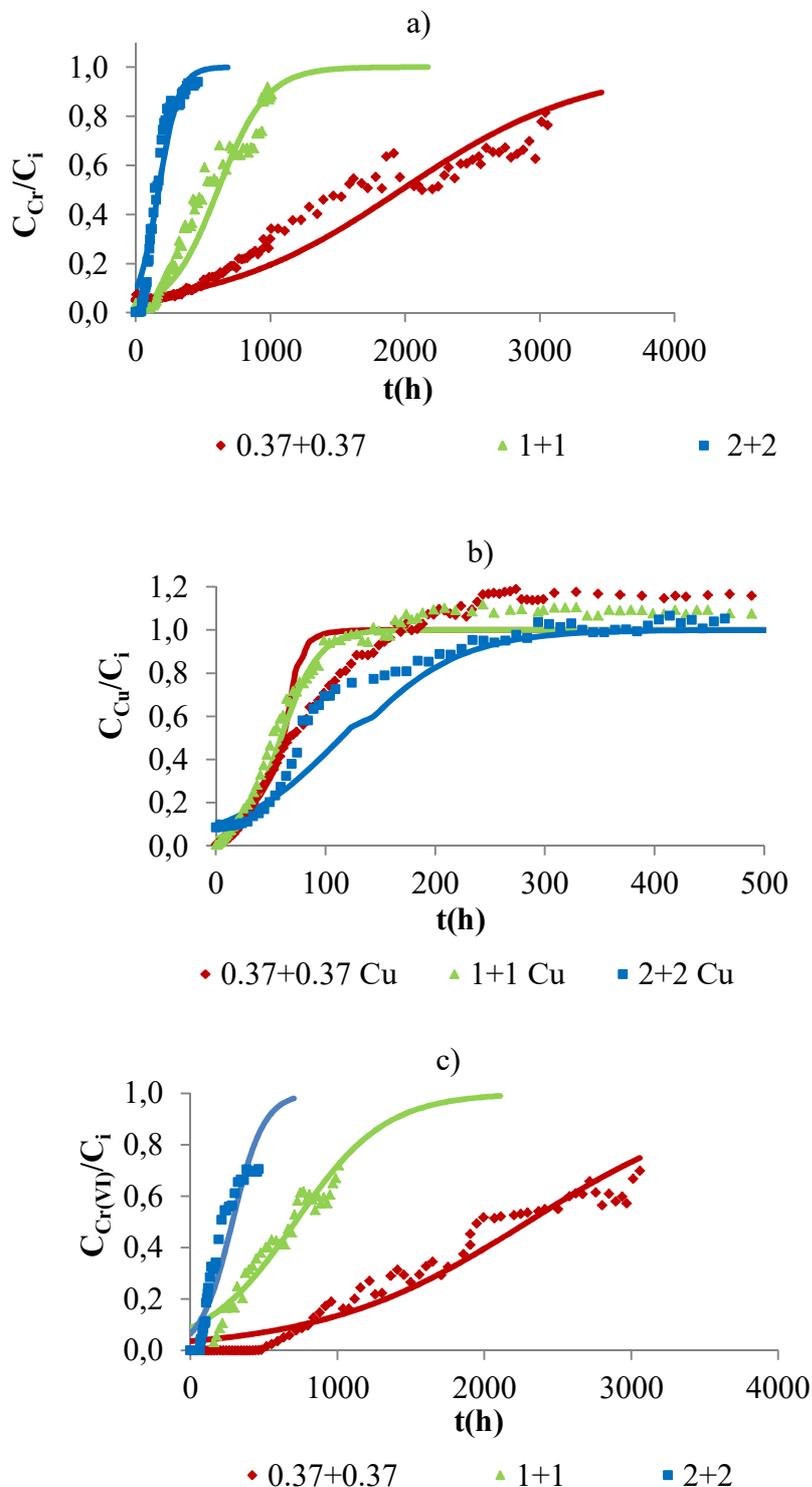


Figura 9. Corbes de trencament experimentals (punts) i ajust al model de Yoon-Nelson (línies) en utilitzar diferents cabals d'operació. a) crom total, b) coure i c) Cr(VI). Q: 1.54mL/min, h: 30 cm, pH 3.

A la Figura 9 a i b es pot veure com el model de Yoon-Nelson ajusta bé les dades experimentals per a les corbes de trencament de crom total i Cr(VI) quan s'han modelat les concentracions de metalls mitjanes i altes. No obstant, el model falla més en ajustar-se a les corbes de trencament quan la concentració de metall utilitzada és baixa, probablement aquest fet és degut a que la seva aparició té lloc de manera més lenta.

D'altra banda a la Figura 9 b es pot veure com el model de Yoon-Nelson no descriu la part superior de les corbes de trencament del coure, ja que aquest model utilitzat no considera la possibilitat de descriure "overshoots". Tot i que si que existeixen models de predicció de corbes de trencament que permeten descriure el fenomen d' "overshoot" (Escudero *et al*, 2013), no s'ha aprofundit en la modelització de les dades a causa de la baixa efectivitat del tractament d'eliminació de coure en barreja amb crom.

5.5.3 Efecte de l'alçada de la columna.

Per determinar l'efecte que l'alçada de llit de la columna pot tenir en l'adsorció de Cr(VI) en barreja amb Cu(II) s'han portat a terme tres experiments d'adsorció utilitzant alçades de llit de rapa de raïm diferents $h/3$: 10 cm, $h/2$: 20 cm i h : 30 cm. En tots els casos s'ha utilitzat un cabal de 1.54 mL/min i una concentració equimolar de Cr(VI)+Cu(II) 1 mM. A la Figura 10 es mostren les corbes de trencament obtingudes per a les espècies metàl·liques Cr total, Cu i Cr(VI).

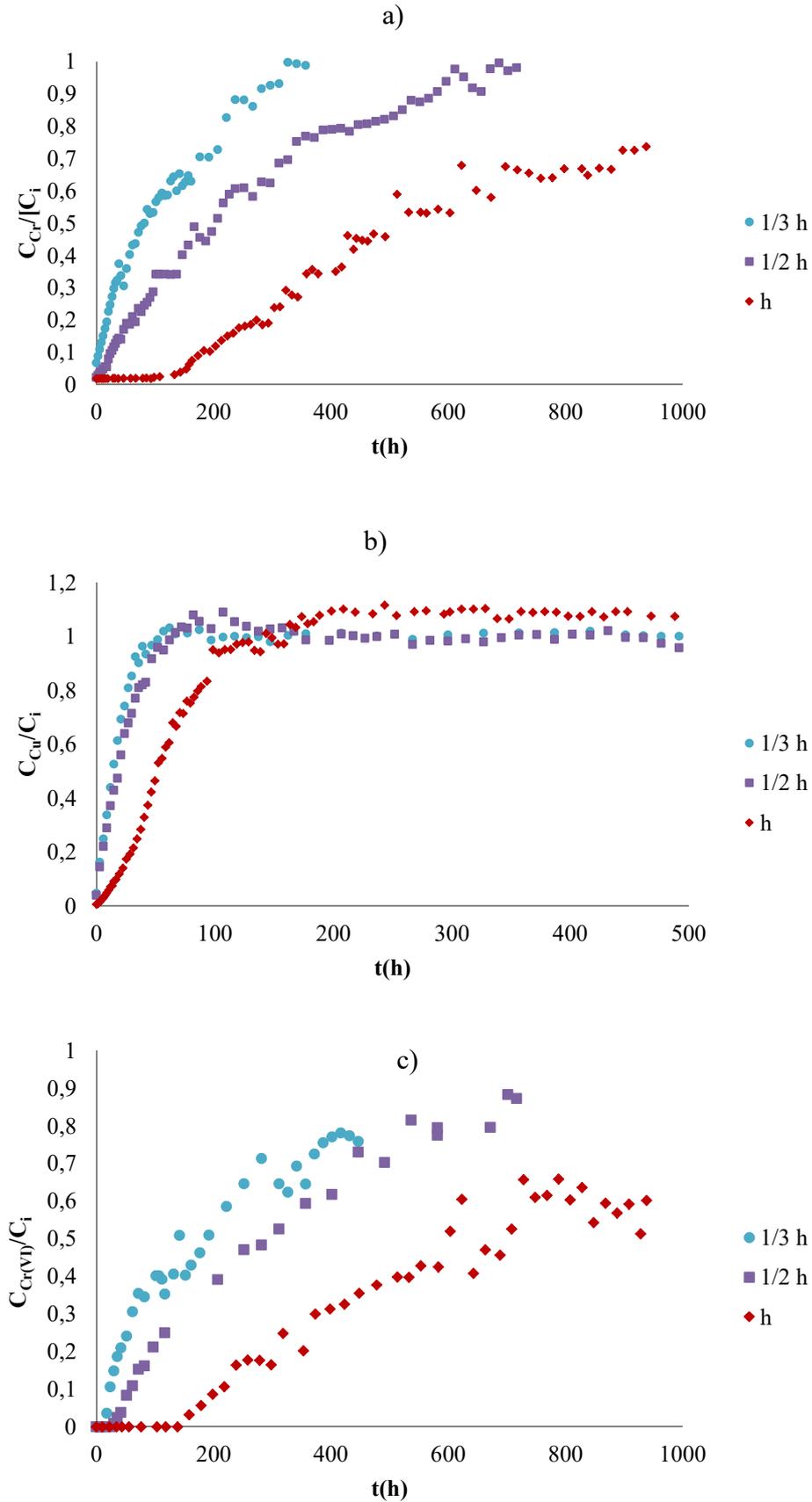


Figura 10. Corbes de trencament de crom total (a) i coure (b) i Cr(VI) en funció de la l'alçada de llit. Q: 1.54mL/min, C_i : 1 mM, pH 3.

Tal com es pot observar a la Figura 10 i tal com és d'esperar, en les corbes de trencament de totes les espècies metàl·liques s'observa que al augmentar l'alçada de la columna la concentració de metall a la sortida, en els primers instants, és més baixa, o bé en cas de ser zero com en el cas del crom hexavalent, el volum d'efluent tractat és més gran. En les corbes de trencament de coure s'observen també "overshoots" que són més pronunciats com menys alçada presenta la columna.

El fet de modelar les dades experimentals dels estudis d'adsorció amb columnes de diferents alçades mitjançant el model de "Bed depth service time" (BDST) ens permet predir un paràmetre d'operació molt important com és el temps de servei de la columna per a diferents condicions d'operació com la concentració de metall a l'entrada, l'alçada de llit i el cabal. Així doncs, les dades experimentals obtingudes en els tres experiments d'adsorció a diferents alçades s'han ajustat model "Bed depth service time" (BDST) presentat a l'equació Eq(3), aquest model permet obtenir una relació entre l'alçada de la columna i el temps que es tarda en assolir una determinada concentració de trencament(C_b).

$$t = \frac{N_t Z}{C_i v} - \frac{1}{k C_i} \ln\left(\frac{C_i}{C_b} - 1\right) \quad \text{Eq(3)}$$

On Z (cm) és l'alçada de llit, N_t (mg/L) és la capacitat volumètrica de llit, k (L/(h·mg)) és la constant cinètica, v (cm/h) fa referència a la velocitat de la solució a l'interior de la columna, C_i és la concentració inicial i C_b és la concentració de trencament.

Per a cadascuna de les espècies metàl·liques, mitjançant el pendent i l'ordenada d'origen obtinguts en ajustar l'Eq(3) als temps d'operació de les tres columnes a diferent alçada, s'obtenen els valors de N_t i k per a una determinada concentració de trencament C_b .

Tenint en compte que en aquest estudi es treballa amb dos metalls de partida i , a més, s'ha fet el seguiment de dues espècies de crom, s'ha fixat, per a cada metall, un determinat valor de concentració de trencament que permetrà obtenir un temps de servei de la columna diferent per a cada metall i , ens permetrà decidir el temps de servei en funció del metall que es decideixi. A tall d'exemple, s'ha calculat el model per a una concentració de trencament de 10 mg/L. A la Taula 5 es mostren els temps de servei corresponents a les diferents alçades (h/3, h/2 i h) i els valors de capacitat volumètrica

de llit (N_t) i la constant cinètica (k) obtinguts en ajustar el model de BDST corresponent al crom total, per a una concentració de trencament de 10 mg/L.

Taula 5. N_t i k obtinguts per al crom total. C_b 10 mg/L, $Q=1.54$ mL/min, pH 3.

h	$t_{Cr}(h)$
10 cm	16.03
15 cm	59.80
30 cm	270.09
$N_t(\text{mg/L})=$	2.13E+04
$k(\text{L}/(\text{h}\cdot\text{mg}))=$	2.23E-04

Mentre que el temps de tractament obtingut per a la mateixa columna, però per a la concentració de trencament ($C_b = 10$ mg/L) en el cas del coure es mostra a la Taula 6.

Taula 6. N_t i k obtinguts per al Cu(II). C_b 10 mg/L, $Q=1.54$ mL/min, pH 3.

h	$t_{Cu}(h)$
10 cm	3.19
15 cm	3.71
30 cm	24.68
$N_t(\text{mg/L})=$	2.24E+03
$k(\text{L}/(\text{h}\cdot\text{mg}))=$	2.51E-03

On com es pot veure a la Taula 5 i a la Taula 6, com era d'esperar, els temps obtinguts per al coure són molt inferiors al obtinguts per al crom, observant alhora una menor capacitat volumètrica i una constant més elevada.

Per últim, els valors de temps de tractament obtinguts per a la mateixa columna per a la concentració de trencament ($C_b = 10$ mg/L) en el cas del crom hexavalent es mostra a la Taula 7.

Taula 7. N_t i k obtinguts per al Cr(VI). C_b 10 mg/L, $Q=1.54$ mL/min, pH 3.

h	$t_{Cr(VI)}(h)$
10 cm	35.15
15 cm	85.69
30 cm	303.94
$N_t(\text{mg/L})=$	2.25E+04
$k(\text{L}/(\text{h}\cdot\text{mg}))=$	2.51E-04

Com es pot veure a les taules, el Cr(VI) és el metall amb un temps de tractament més elevat comparat amb el crom total i el coure, les corbes de trencament del Cr(VI) presenten també els valors de capacitat d'adsorció volumètrica més elevats i el valor de constant més baix.

A partir dels valors de N_t i k obtinguts per als diferents metalls, es pot calcular el temps de servei per a les diferents columnes amb diferent concentració inicial i cabal d'operació per a una determinada concentració de trencament (C_b).

Per comprovar com té lloc l'ajust d'aquest model a les dades experimentals, s'ha comparat el temps de servei calculat amb l'experimental en fer servir diferents concentracions inicials de metalls i, a diferents cabals, els resultats obtinguts es mostren a la Taula 8.

Taula 8. Valors de temps de servei experimentals i calculats mitjançant el model de beth depth service time per a experiments amb diferents concentracions inicials ($Q=1.54$ mL/min) i per a la concentració 2 mM a cabal 3.26 mL/min.

Q(mL/min)	C_{iCr} (mM)	t_{cal}(h)	t_{exp}(h)
1.54	0.38	1097.1	1588.0
1.54*	1.02	275.7	273.5
1.54	2.05	103.9	87.5
3.26	2.18	-3.7	0
Q(mL/min)	$C_{iCu(II)}$(mM)	t_{cal}(h)	t_{exp}(h)
1.54	0.37	115.0	61.5
1.54*	0.99	30.9	24.4
1.54	1.99	12.4	0
3.26	2.12	1.1	0
Q(mL/min)	$C_{iCr(VI)}$(mM)	t_{cal}(h)	t_{exp}(h)
1.54	0.38	796.8	1799.3
1.54*	1.02	240.4	301.1
1.54	2.05	106.2	111.7
3.26	2.18	26.7	19.0

* Valor utilitzat en el càlcul del model de BDST.

Com es pot veure a la Taula 8, els valors de temps de servei calculats i experimentals per al crom total i el Cr(VI) són similars per a les concentracions inicials mitjana (1mM) i alta (2mM), tot i això, el model falla per a concentracions inicials baixes(0.37 mM) i el temps de contacte experimental és molt més gran que el temps de contacte calculat, probablement aquest fet és degut a que en aquest cas la cinètica d'adsorció és molt més lenta i el model falla més en aquestes condicions.

D'altra banda, com pot veure's a la Taula 8, en el cas del Cu(II) tots els temps de contacte calculats mitjançant el model de BDST són més grans que els experimentals.

Capítol 6: Tractament d'eliminació de
metalls de les aigües residuals d'una
indústria de recobriment de
superfícies de crom amb rapa de
raïm, en planta pilot.

6.1 Introducció.

Tal com és conegut, entre les principals indústries que generen aigües contaminades amb ions metàl·lics es troben les indústries de recobriments de superfícies. Dins d'aquest grup d'indústries, les indústries de recobriments de crom generen aigües residuals que, generalment, contenen metalls en barreja com Cu, Cr i Ni (Machado *et al.*, 2010). Tot i els beneficis que podria tenir el tractament d'aquestes aigües residuals mitjançant l'adsorció dels metalls amb materials de baix cost, els estudis d'adsorció realitzats amb aigües procedents d'eluent contaminants reals són escassos: s'han trobat exemples de treballs on s'ha estudiat l'adsorció de crom d'aigües residuals d'indústries de recobriments de superfícies mitjançant llevats de cervesa (Parvathi, 2007), Kyanita (Ajmal *et al.*, 2001) o algues marines (Park *et al.*, 2006) i, tot i que s'han trobat alguns estudis d'adsorció de metalls amb rapa de raïm realitzats per altres grups d'investigació ((Chubar *et al.*, 2003; Machado *et al.*, 2003; Mavhungu *et al.*, 2013) a dia d'avui no s'ha trobat cap treball on s'hagi estudiat aplicar la biosorció com a tractament per a la descontaminació d'aigües residuals d'indústries de recobriments de superfícies.

Segons la normativa actual de protecció del medi ambient a Catalunya, cal controlar les concentracions de contaminants presents en les aigües residuals abans de ser abocades al medi, en cas que les aigües residuals es dirigeixin a una planta de tractament biològic, també cal assegurar que la toxicitat dels contaminants no afecti al procés. Per aquest motiu, a Catalunya, en el Decret 130/2003 queden establertes les concentracions màximes de contaminants, entre elles les dels metalls que poden ser abocades a la xarxa de clavegueram connectada a una estació depuradora d'aigües residuals (EDAR), publicat al Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya (núm. 3894) i que es troben establertes a l'annex II. Aquests valors es mostren a la Taula 1.

Taula 1. Valors de concentració màxima d'abocament de metalls i color a xarxa de clavegueram connectada a EDAR.

Límit d'abocament	
Alumini	20 mg/L
Arsènic	1 mg/L
Bari	10 mg/L
Bor	3 mg/L
Cadmi	0.5 mg/L
Coure	3 mg/L
Crom	
hexavalent	0.5 mg/L
Crom total	3 mg/L
Estany	5 mg/L
Ferro	10 mg/L
Manganès	2 mg/L
Mercuri	0.1 mg/L
Níquel	5 mg/L
Plom	1 mg/L
Seleni	0.5 mg/L
Zinc	10 mg/L
Color	Inapreciable dilució 1/30

Com es pot veure a la Taula 1, els valors de concentració que estableix la legislació són molt baixos, per evitar problemes de toxicitat en els reactors biològics de les plantes de tractament d'aigües residuals. Així doncs, les aigües residuals generades en processos industrials que contenen concentracions de metalls superiors a les que es mostren a la Taula 1 han de ser tractades per reduir la seva concentració a valors inferiors.

També, com es pot veure a la Taula 1, el color és un paràmetre que es controla en l'abocament d'aigües residuals a la xarxa de clavegueram. Aquest paràmetre afecta en aquest treball ja que, tal com s'ha vist al caracteritzar la rapa de raïm, aquesta conté gran quantitat de compostos orgànics que poden ser extrets mitjançant aigua calenta i en condicions d'hidròlisi bàsica. La majoria d'aquests compostos són polifenols o tanins condensats d'alt pes molecular i el seu alliberament provoca la coloració de la solució. L'eliminació d'aquests compostos no és senzilla, ja que són compostos orgànics en solució, fet que fa plantejar la possibilitat d'haver d'utilitzar reactius per a la seva eliminació. A més, es coneix que alguns tanins poden formar complexos estables amb els metalls (Nakano *et al.*, 2001, Karamac, 2009) pel que la seva eliminació pot ser imprescindible en cas que la seva concentració sigui molt elevada i es formin gran

quantitat de complexes. En alguns casos l'addició de reactius coagulants-floculants és efectiva per a l'eliminació de matèria orgànica en suspensió i substàncies que donen color.

El procés de coagulació-floculació s'utilitza clàssicament com a mètode d'eliminació de metalls en aigües residuals. En molts casos, les aigües residuals es consideren dispersions degut a la gran quantitat d'impureses que poden contenir. Aquestes impureses poden variar de mida en un ampli rang que oscil·la entre 10^{-8} cm per a substàncies solubles i 10^{-2} cm per a matèria en suspensió. La separació de la major part d'aquestes impureses té lloc per sedimentació. Tot i això, hi ha una gran quantitat de partícules que són massa petites per eliminar-se eficientment d'aquesta manera. Així doncs, per a que es produeixi una eliminació eficaç d'aquestes partícules col·loïdals és necessari desestabilitzar-les. Aquest procés s'anomena coagulació i es realitza mitjançant l'addició d'un reactiu, anomenat coagulant que actua neutralitzant les càrregues electrostàtiques i, que provoca la formació d'agregats de partícules col·loïdals afavorint la seva precipitació. L'estabilitat de les partícules fa referència a la tendència que tenen a quedar-se en suspensió, com més gran és la estabilitat més difícil és la unió de les partícules. Així doncs, l'estabilitat i la coagulació són termes oposats i com més estable és un col·loide més lenta és la velocitat a la que forma agregats. En el tractament d'aigües residuals, la coagulació és deguda principalment a la agregació de col·loïdes inestables de manera que els processos de coagulació s'utilitzen per augmentar la velocitat amb que s'agreguen els sistemes col·loïdals (Aguilar *et al.*, 2002).

D'altra banda, cal destacar que la coagulació és un mètode de baix cost en comparació amb altres mètodes i és eficaç en l'eliminació de gran quantitat de substàncies de diverses naturaleses. Tot i això, representa també una despesa elevada quan no es porta a terme correctament i pot comportar un empitjorament de la qualitat de l'aigua (Andía, 2000). Per aquest motiu, per afegir en cada cas la dosi de coagulant òptima, és necessari portar a terme, per a cada aigua residual, estudis de "jar-test" per optimitzar la dosi de coagulant per a cadascuna de les concentracions de metalls obtingudes (Solt i Shirley, 2002).

Posteriorment a la coagulació té lloc la floculació. Aquest és un procés químic que consisteix en l'addició de reactius que afavoreixen el creixement i l'aglomeració dels agregats de partícules col·loïdals acabats de formar, per a que augmentin la seva mida i

el seu pes i sedimentin més fàcilment. El procés de floculació es veu afavorit mitjançant la utilització d'una agitació lenta que permet ajuntar mica en mica els floculs (Andía, 2000).

Tal com s'ha vist fins ara, dels dos sorbents estudiats, la rapa de raïm ha presentat una millor adsorció dels metalls en solució, a més, presenta un temps de tractament significativament més curt, si es compara amb el tractament mitjançant marro de cafè. D'altra banda, el sistema de tractament en batch ha resultat ser més adequat pel tractament d'eliminació de metalls quan es troben en barreja. Tot i això, per tractar les aigües fins al límit que marca la legislació d'abocament, serien necessàries etapes de tractament addicional, ja que el tractament amb rapa de raïm, a les concentracions de metalls que es poden trobar en les aigües residuals, no seria efectiu al 100%. Per aquest motiu, per al tractament total de les aigües residuals es necessari fer una segona etapa, posterior a la biosorció, per tractar totalment les aigües que contenen els metalls en barreja. Aquesta segona etapa, pot consistir en una segona adsorció amb biosorbent, però també pot ser efectiva la utilització de reactius coagulants-floculants.

6.2 Objectiu.

L'objectiu d'aquest capítol és aplicar el procés d'adsorció amb rapa de raïm per tal d'eliminar els metalls presents a l'aigua residual d'una indústria de cromats fins als límits d'abocament que exigeix la legislació de Catalunya.

Per assolir aquest objectiu, en primer lloc s'ha caracteritzat l'aigua residual a tractar i, s'ha determinat el contingut en metalls. Posteriorment s'han estudiat diferents etapes i condicions d'operació per definir les més adequades per al tractament de descontaminació d'aquestes aigües residuals. Per simular les condicions més semblants al tractament industrial, l'estudi s'ha realitzat en planta pilot.

Un cop s'ha determinat la configuració de tractament òptima, aquesta s'ha validat utilitzant solucions amb diferents concentracions inicials de Cr(VI), fins aconseguir un tractament que redueix les concentracions de metalls fins a valors inferiors a les del límit d'abocament que permet la legislació vigent.

Considerant que majoritàriament les empreses aboquen les seves aigües residuals a la xarxa de clavegueram, s'ha considerat realitzar el tractament fins a complir amb els límits d'abocament a xarxa, establerts en el Reglament 130/2003 dels serveis públics de Sanejament de Catalunya, publicat al DOGC 3894 de 29 de maig de 2003.

6.3 Experimental

6.3.1 Dissolvents i reactius:

Tots els reactius utilitzats per preparar dissolucions han estat de qualitat certificada per a ús en laboratori químic.

Rapa de raïm: La rapa de raïm s'ha obtingut a través de la cooperativa de producció de vi d'Espolla (Alt Empordà).

Preparació de solucions de coagulants:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ puríssim Panreac en solució 20g/L.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puríssim Panreac en solució 10g/L.

Derypol PAL-18 (PAC) Lot: 12MP/00852 data 06/08/2012.

Ajust de pH:

HCl: Solució 1.5% HCl. Fluka Analytical 32% de puresa.

NaOH: Solució 10% NaOH. Panreac lleties 98% de puresa per anàlisis.

Patrons absorció atòmica:

Patrons Cr: Merck titrisol solució estàndard de crom 1.000 g/L de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en HNO_3 0.5 N.

Patrons Cu: Panreac solució estàndard de coure 1.000 g/L de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en HNO_3 0.5 N.

Patrons Ni: Merck titrisol solució estàndard de níquel 1.000 g/L de Ni (NiCl_2 en H_2O)

Patrons Fe: Panreac solució estàndard d'alumini 1.000 g/L de ferro.

Patrons Al: Panreac solució estàndard d'alumini 1.000 g/L d'alumini.

6.3.2 Equips.

Preparació rapa de raïm:

Trituradora:	Waring WCG75 Pro Prep Commercial Chopper Grinder.
Tamisadora:	CISA BA 200N.
Reactor:	Afora V-67024.
Agitació reactor:	VELP Scientifica Stirrer DHL
Mostreig automàtic:	Autosampler: Gilson FC203B. Bomba: Masterflex L/S Digital economy Drive. Capçal: Masterflex easy-load 3. Tub: Masterflex 96410-17.
Control pH 3:	PLC Chemitec 42 series. Configuració: Set point 1: Si valor de $\text{pH} \geq 3.02$ actiu i activa bombeig HCL 1.5% fins que el valor de pH baixa fins a 3.00. Set point 2: Desactivat.
Mesura de pH:	pH Meter GLP 21. Elèctrode Crison cd. 52 09
Mesura conductivitat:	Conductímetre WTW Cond315i/SET
Agitadors Floculació:	P Selecta Agimatic-N
Terbolesa:	Turbidímetre Hanna C-102.
Mesura concentració de metalls:	Cr/Cu(total): Aparell absorció atòmica Varian SpectrAA 220FS. Cr(VI): SIA.

6.4 Metodologia

6.4.1 Preparació de la rapa raïm.

La rapa de raïm que s'ha utilitzat com a adsorbent té amb una mida de partícula compresa entre $1.6 \leq \phi \leq 3.15$ mm. Aquesta ha estat prèviament triturada fins a obtenir la mida de partícula desitjada i s'ha rentat amb abundant aigua de l'aixeta calenta fins que ha deixat d'alliberar color. Llavors s'ha assecat a 60°C a l'estufa fins a pes constant.

6.4.2 Caracterització de les aigües residuals:

En el tractament d'aigües residuals s'han utilitzat aigües residuals reals com a solució de partida. Es va agafar la mostra d'aigües residuals el dia 15-12-2012, recollint 200 L del tanc on es col·lecten les aigües d'esbandit de les peces un cop s'ha realitzat l'electrodeposició de crom. Així doncs, aquestes han estat proveïdes per una empresa de recobriment de superfícies de Catalunya.

S'ha determinat el contingut en sòlids totals en suspensió, sòlids totals, contingut en anions sulfat i fosfat seguint el procediment analític estandarditzat per a l'anàlisi d'aigües residuals del llibre "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (Clesceri *et al.*, 1999). També s'ha determinat el pH, la conductivitat i la terbolesa. Per altra banda, s'ha determinat la concentració de metalls (crom total, Cu(II), Ni(II), Fe(III) i Al (III)) per absorció atòmica, mentre que el Cr(VI) s'ha determinat colorimètricament mitjançant difenilcarbazida i, el Cr(III) s'ha determinat per diferència entre el crom total i el Cr(VI).

6.4.3 Determinació configuració òptima per a l'eliminació de metalls d'aigües residuals industrials.

Totes les proves d'adsorció s'han portat a terme mitjançant una planta pilot formada per dos reactors de vidre Afora de 10 L, mantenint una agitació de 100 rpm.

Per determinar la configuració òptima d'eliminació de metalls el disseny experimental presenta dues possibilitats de tractament inicial: amb control de pH i sense control de pH. A partir del coneixements adquirits al llarg d'aquesta tesi, es conegut que es necessari un tractament posterior per assolir l'eliminació de metalls fins als límits que estableix la legislació d'abocament. Per aquest motiu, s'han planificat diferents possibilitats de tractament posteriors a una primera etapa d'adsorció de metalls, que comprenen una segona etapa d'adsorció mitjançant rapa de raïm o bé una etapa de coagulació-floculació mitjançant l'addició de reactius, en ambdós casos després d'una adequació del pH de la solució. Les etapes experimentals que s'han programat es mostren a la Figura 1.

Etapa adsorció	canvi pH	Segona etapa
Adsorció-reducció amb rapa sense control de pH	pH_i 3	Adsorció-reducció amb rapa sense control de pH
	pH_i 9	Precipitació Al ₂ (SO ₄) ₃ FeCl ₃ PAC
Adsorció- reducció amb rapa amb control de pH	pH_i 6	Adsorció-reducció amb rapa sense control de pH
	pH_i 9	Precipitació Al ₂ (SO ₄) ₃ FeCl ₃ PAC

Figura 1. Etapes de tractament experimental programades per portar a terme l'eliminació de metalls d'aigües residuals reals.

Per tal de determinar les condicions de tractament i determinar, en cada cas, el temps adequat per acabar el procés, en aquest experiments s'ha seguit l'evolució de la concentració dels metalls i pH de la solució al llarg del temps.

Les etapes d'adsorció s'han portat a terme posant en contacte 5 litres d'aigua residual amb 33.33 grams de rapa de raïm. En les posteriors etapes d'adsorció, s'ha mesurat el volum de solució final i s'ha afegit 6.66 grams de rapa per cada litre de solució. En tots els casos s'ha agafat mostra a diferents temps de contacte i s'ha determinat el pH i la concentració de metalls (Cr total, Cu(II), Fe(III) i Ni(II)) per absorció atòmica, mentre que el contingut de Cr(VI) s'ha determinat mitjançant el SIA.

Per als assajos de precipitació s'han preparat solucions de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i PAC a les concentracions 20g/L, 10g/L i 10.1 g/L respectivament per utilitzar com a reactius de les etapes de coagulació-floculació. Per determinar l'eficàcia de diferents dosis de reactius coagulants-floculants s'ha procedit de la següent manera:

S'han posat a agitar alíquotes de 100 mL de solució a 60 rpm. Llavors, s'ha afegit gota a gota, una solució 10% en NaOH fins a assolir un pH de 9. Posteriorment, s'ha afegit un determinat volum de solució de coagulant, preparat prèviament i, s'ha reajustat el pH de la solució a 9 mitjançant NaOH 10%. S'ha repetit aquest procediment per als volums de solució de coagulant de 0, 0.6, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 mL. Addicionat el volum de coagulant i reajustat el pH a 9, s'ha agitat la mescla 60 rpm durant 20 minuts. Llavors s'ha parat l'agitació i s'han deixat precipitar els flòculs formats durant 1 hora. S'ha filtrat el sobrenedant i s'ha determinat la concentració de metalls.

El muntatge utilitzat per portar a terme l'adsorció de metalls es mostra a la Figura 2. En el cas dels experiments sense control de pH, s'han realitzat sense utilitzar el PLC de control de pH.

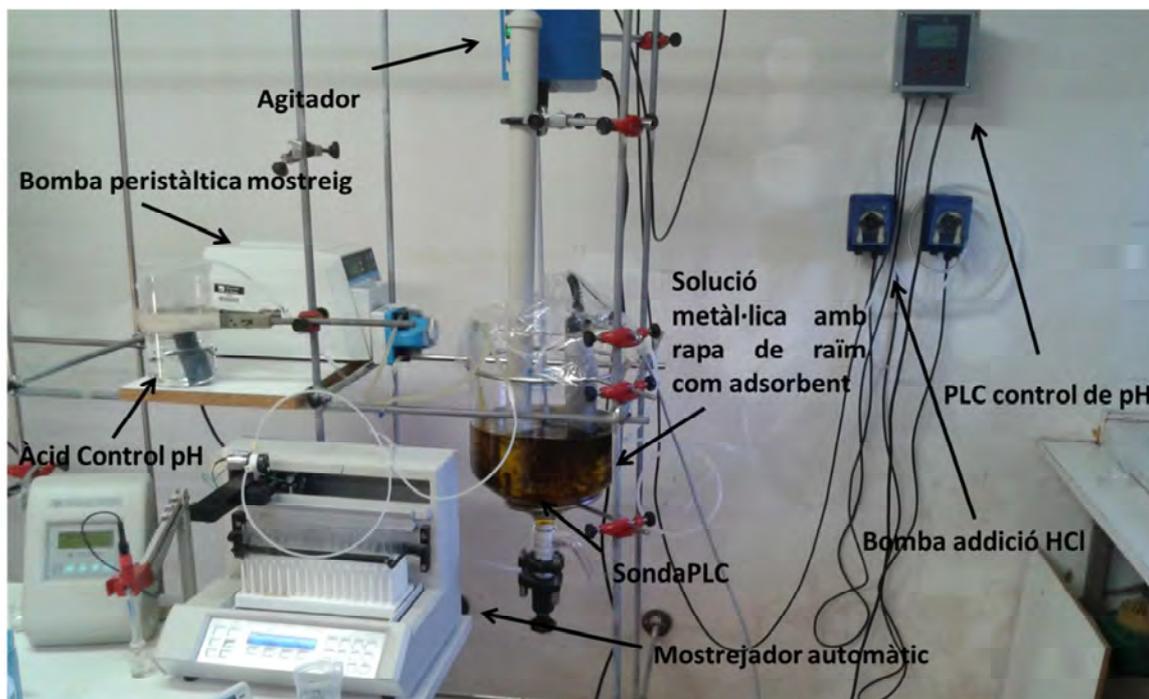


Figura 2. Equips de la planta pilot per al tractament d'aigües residuals industrials mitjançant adsorció.

6.4.3.1 Adsorció de metalls mitjançant rapa de raïm sense control de pH.

1.1) Primera etapa d'adsorció pH_i 3.

S'han posat en contacte l'aigua residual i la rapa de raïm al reactor amb una agitació de 100 rpm per assegurar el contacte entre la solució i la rapa. Mitjançant el col·lector de fraccions s'han agafat mostres cada cert temps. Després de 140 h s'ha finalitzat l'experiment. La solució resultant després del contacte amb la rapa de raïm s'ha filtrat i s'ha introduït altre vegada al reactor. S'ha modificat el pH de la solució fins a pH 3 mitjançant HCl 1.5%. El canvi de pH s'ha fet al reactor amb una agitació de 100 rpm.

1.2) Segona etapa adsorció o precipitació

S'ha estudiat l'eliminació de metalls en una segona etapa mitjançant dues possibles vies d'eliminació, la primera ha consistit en portar a terme una altra etapa d'adsorció mentre

que la segona ha consistit en la precipitació amb l'addició de reactius coagulants-floculants.

En el cas en que s'ha realitzat una segona etapa d'adsorció, el procediment experimental ha estat el mateix que en la primera etapa. Posteriorment, s'ha tornat a canviar el pH de la solució a pH 6 mitjançant l'addició de NaOH 1.5% i, s'ha utilitzat la solució residual altre vegada per portar a terme una tercera etapa d'adsorció utilitzant el mateix procediment experimental.

En el cas dels assajos de precipitació s'ha procedit seguint la metodologia indicada anteriorment.

6.4.3.2 Adsorció de metalls mitjançant rapa de raïm amb control de pH.

1.1) Primera etapa d'adsorció a pH controlat 3.

Pels experiments d'adsorció amb control de pH s'ha seguit la mateixa metodologia experimental detallada anteriorment sense control de pH però, utilitzant un controlador programable (PLC) acoblat a una elèctrode de pH com a sistema automàtic de control de pH. El controlador es va configurar de manera que quan el valor de pH superava el valor de 3.02 s'activava una bomba peristàltica que addicionava HCl 1.5% fins assolir altre cop el valor de pH 3. Acabat l'experiment d'adsorció, s'ha filtrat la solució i s'ha variat el pH, addicionant lentament NaOH 1.5%, fins a obtenir el valor desitjat per a la següent etapa, pH 6 o pH 9.

1.2) Segona etapa adsorció o precipitació

També en aquest cas s'han estudiat dos possibles vies de segona etapa, mitjançant adsorció a pH_i 6 o bé precipitació mitjançant l'ajuda de diferents reactius coagulants-floculants. En tots dos casos s'ha seguit la mateixa metodologia experimental descrita en l'apartat anterior.

6.4.4 Validació del procés total d'eliminació de metalls.

Per a les proves de validació s'ha utilitzat el sistema d'operació considerat més adequat per al tractament de les aigües residuals que han permès assolir les concentracions finals per sota dels límits d'abocament: l'adsorció en una primera etapa a pH 3 controlat seguit d'un procés de precipitació amb addició de reactius. Per això, s'han posat en contacte 5 L de dissolució d'aigües residuals al reactor amb 37.82 g de rapa de raïm.

Passades 48 hores de contacte entre la rapa i la solució, s'ha filtrat la dissolució amb un filtre i, s'ha mesurat el volum de solució. La solució residual s'ha passat a un segon reactor on s'ha modificat el pH de la dissolució mitjançant l'addició de NaOH 10% fins a pH 9 i s'ha afegit la dosis òptima del coagulant (5 mL de coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ per a cada 100 mL de mostra). Després de l'addició de coagulant s'ha reajustat el pH de la solució a pH 9 mitjançant NaOH 10% agitant el reactor a 60 rpm durant 20 minuts i, per determinar el temps necessari per a que es produeixi la màxima precipitació, s'han agafat mostres del sobrenedant sense filtrar entre 0 i 0.5 cm de fondària cada 15 minuts durant 1 hora i, s'ha determinat la concentració de metalls del filtrat.

En un segon experiment s'ha simulat una aigua residual amb el doble de concentració de Cr(VI), addicionat 4.036 g de sal de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 5 L de l'aigua residual. S'ha homogeneïtzat la solució fins a total dissolució agitant-la durant 2 hores. Per a portar a terme l'adsorció de la solució s'ha mantingut la proporció entre la rapa de raïm i la concentració inicial de crom. Així doncs, en doblar la $C_{\text{iCr(VI)}}$ s'ha doblat la massa de rapa de raïm (75.64 g). En finalitzar la primera etapa d'adsorció a pH controlat, després de 48 hores, s'ha determinat la dosi òptima de coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ amb la mateixa metodologia explicada prèviament i, s'ha utilitzat aquesta dosi òptima determinada.

6.5 Resultats i discussió.

6.5.1 Caracterització de les aigües residuals.

La composició de les aigües residuals que s'obtenen en els processos industrials d'electrodeposició pot variar en funció de les condicions d'operació. Així doncs, en primer lloc s'ha realitzat una caracterització química completa de la mostra d'aigua residuals de que es disposa. En la caracterització química que s'ha portat a terme s'han tingut en compte els principals factors que poden resultar d'interès per al procés d'adsorció, així doncs, a la Taula 2 es mostren el paràmetres que s'han determinat.

Taula 2. Caracterització de les aigües residuals reals de l'empresa de recobriments de superfícies.

	Conductivitat (mS/cm)	2048
	pH	2.9
Paràmetres Físico-químics	Terbolesa (NTU)	0
	Sòlids Totals (mg/L)	1693
	Sòlids Suspensió (mg/L)	40
	Ànions	
	SO₄²⁻ (mM)	2.443
	PO₄³⁻ (mM)	1.58·10 ⁻⁵
Metalls	Cr(VI) (mM)	5.49
	Cr(III) (mM)	0
	Cu(II) (mM)	0.19
	Ni(II) (mM)	0.05
	Fe(III) (mM)	0.24

A la Taula 2, es pot veure com el metall que es troba en una concentració més elevada, com era d'esperar, és el crom. A més, aquest es troba en la seva totalitat en forma de Cr(VI). També es pot observar com, tot i que es troben en una concentració molt inferior, també s'hi troba ferro, coure i níquel en aquest ordre d'abundància. D'altra banda el valor de terbolesa i la baixa quantitat de sòlids en suspensió indiquen que les sals metàl·liques es troben completament dissoltes, com era d'esperar a pH de 2.9.

Com es pot veure a la Taula 2, la quantitat de sòlids totals és de 1.69 g/L, dels quals la suma dels anions i els metalls representen 0.55 mg/L. Aquest fet indica que hi ha 1.143 g/L de sòlids dissolts no identificats.

6.5.2 Determinació configuració òptima per a l'eliminació de metalls d'aigües residuals industrials.

6.5.2.1 Adsorció de metalls mitjançant rapa de raïm sense control de pH a la primera etapa d'adsorció.

1) Primera etapa: Adsorció pH_i 3.

Per conèixer com té lloc l'adsorció dels diferents metalls sense control de pH, s'ha fet un seguiment de l'evolució de la concentració de crom total, Cr(VI), Cu(II), Fe(II) i Ni(II) al llarg del temps. L'evolució de les concentracions de Cr total, Cr(VI) i el pH al llarg de l'experiment es mostren a la Figura 3.

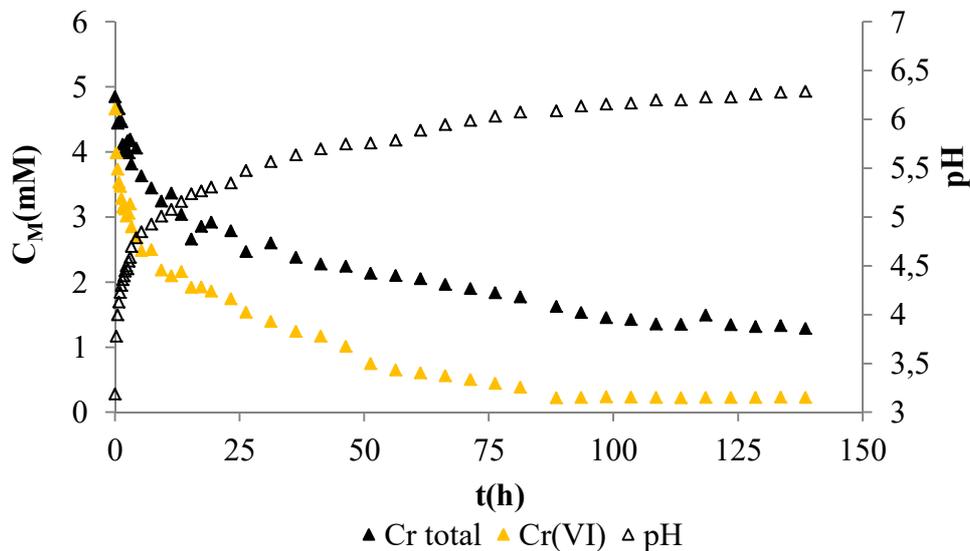


Figura 3. Evolució de la concentració de crom total, Cr(VI) i pH durant el procés d'adsorció sense control de pH.

El primer fet a destacar de la Figura 3 és que, tot i fer servir aigües reals en que hi podria haver components que dificultessin l'eliminació del Cr(VI), també té lloc

l'adsorció i la reducció de Cr(VI). El percentatge d'eliminació de Cr(VI) és molt elevat, aconseguint eliminar el 95.80% del crom hexavalent inicial. Pel que fa al Cr total s'elimina el 59.12% després de 46 hores i en incrementar el temps de contacte s'arriba al 76.52% en 138 hores. Aquests valors són similars als obtinguts en portar a terme l'adsorció de solucions sintètiques en batch. En aquell cas, per barreges 4mM Cr(VI) + 0.5 mM Cu(II) es va eliminar el 65.56% del crom, indicant que, tot i que en les aigües residuals hi ha altres metalls, ions i compostos no determinats, l'adsorció de crom no es greument afectada per la seva presència.

De la mateixa manera que s'ha observat en els estudis amb aigües sintètiques, s'observen dues zones amb diferent velocitat d'adsorció, de manera que la velocitat d'adsorció a temps inicials és més elevada. També es pot apreciar com s'alenteix la velocitat d'eliminació de crom com més bàsic és el pH, tal com s'ha observat anteriorment en les cinètiques d'eliminació de Cr(VI) de les aigües sintètiques. La diferència principal respecte al que s'ha observat anteriorment per a les barreges sintètiques de Cr(VI) i Cu(II), és que el temps necessari per assolir l'equilibri, augmenta considerablement per als assajos amb aigües residuals reals i, són necessaris temps de contacte superiors a les 48 hores que s'han determinat com a temps d'equilibri per als assajos amb aigües sintètiques. Una possible explicació per aquest augment de temps podria ser la presència de compostos solubles que es troben a les aigües residuals reals i, que afecten a la velocitat d'adsorció.

A més de crom, també s'ha determinat l'evolució de les concentracions de Cu(II), Fe(III) i Ni(II) presents en la solució, que es mostren a la Figura 4 juntament amb el valor de pH.

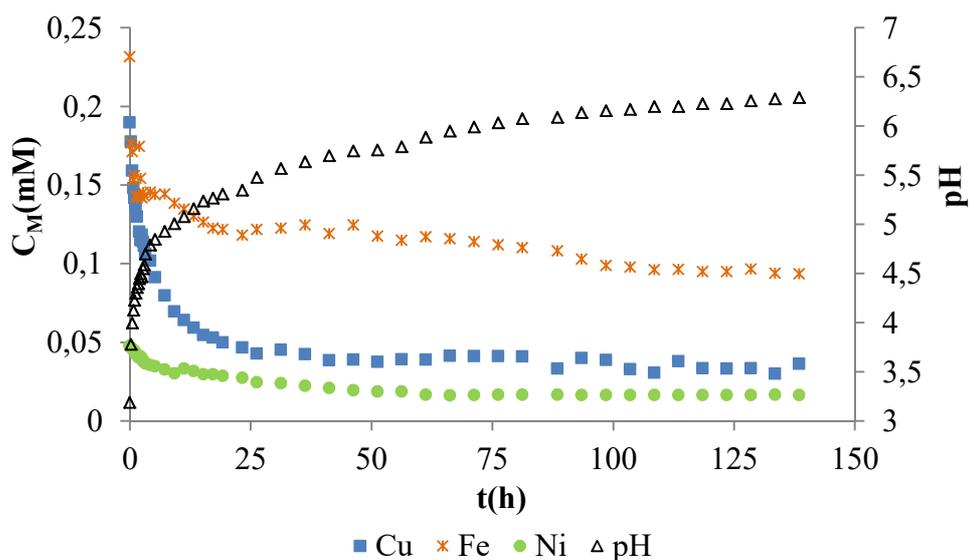


Figura 4. Evolució de la concentració de coure, ferro i níquel i pH durant el procés d'adsorció sense control de pH.

Com pot veure's a la Figura 4, també es produeix l'eliminació de Cu(II), Fe(III) i Ni(II) simultàniament a la reducció i adsorció de crom. Concretament, després de 140 hores s'ha adsorbit el 84.21 % del Cu(II) inicial, el 60.10% del Fe(III) i el 66.12% del Ni(II). Comparant els valors d'eliminació de Cu(II) en batch per a les barreges sintètiques 4mM de Cr(VI) i 0.5mM en Cu(II), el percentatge d'eliminació ha estat molt similar, d'un 82%, així doncs, en el cas del coure la seva adsorció no es veu afectada per la presència d'altres ions i components no determinats presents en les aigües residuals.

Com es pot veure a la Figura 4, i com és habitual en el cas dels metalls divalents, l'adsorció té lloc ràpidament durant les primeres hores de contacte amb el sorbent. En aquest cas, abans de les 26 hores s'ha eliminat el 77.43% del Cu(II), el 49.66% del Fe i el 43.73% del Ni(II) respecte als valors inicials. Tot i això, les concentracions de metall continuen disminuint al llarg del temps, especialment en el cas del ferro i, també continua augmentat el valor del pH. En els estudis previs d'adsorció simultània de Cr(VI) amb Cu(II) i Cr(VI) amb Ni(II) en barreges sintètiques mitjançant rapa de raïm s'ha constatat que l'adsorció de Cu(II) i Ni(II) està afavorida a valors de pH més elevats. Així doncs, el constant increment del pH de la solució pot ser la causa de la contínua eliminació dels metalls que s'observa a la Figura 4.

Com pot veure's a la Figura 4, tot i que les concentracions inicials de coure i de ferro són semblants, 0.190 mM i 0.235 mM respectivament, l'adsorció de Cu(II) és molt més gran que la de Fe(III).

A la Taula 3 es mostren les concentracions dels metalls inicials i les obtingudes després de la primera etapa d'adsorció sense control de pH, juntament amb el límit que estableix la legislació d'abocament, amb indicació de si s'assoleix o no la qualitat de l'aigua desitjada.

Taula 3. Concentracions inicials i finals després de la primera etapa d'adsorció sense control de pH i límit d'abocament a xarxa de clavegueram segons el Reglament públic de sanejament.

	Aigües residuals inicials	1a etapa adsorció	Límit d'abocament	Compliment legislació
C_{Cr(VI)} (mM)	5.488	0.280	0.010	✘
C_{Cr(III)} (mM)	n.d	1.279	0.058	✘
C_{Cu(II)} (mM)	0.190	0.036	0.047	✓
C_{Fe(III)} (mM)	0.235	0.094	0.179	✓
C_{Ni(II)} (mM)	0.049	0.017	0.085	✓

n.d: no detectat

Com es pot veure a la Taula 3, les concentracions de Cr(VI) i Cr(III) residuals després de portar a terme l'adsorció sense control de pH no compleixen la normativa d'abocament. Tot i això, el tractament sí que és eficaç per eliminar coure, ferro i níquel per solta el límit d'abocament. Així doncs l'adsorció de metalls sense control de pH no és suficient per descontaminar adequadament l'aigua residual objecte d'estudi i cal fer alguna etapa de tractament posterior.

2) Segona etapa

Per escollir la següent etapa de tractament s'ha tingut en compte el fet que encara queda en dissolució una concentració molt elevada de Cr(VI). Per aquest motiu s'ha decidit provar dues possibles etapes posteriors que podrien ser adequades:

- 1) Adsorció amb rapa de raïm sense control de pH a pH_i 3. Amb aquest mètode es podria reduir el Cr(VI) de la solució.
- 2) Eliminació de metalls per precipitació amb addició de reactius coagulants-floculants.

2.1) Segona etapa: Adsorció amb rapa de raïm sense control de pH a pH_i 3.

Després de reajustar a pH 3 la solució residual obtinguda en la primera etapa d'adsorció, s'ha portat a terme una segona etapa d'adsorció utilitzant rapa de raïm. L'evolució de les concentracions de crom total, Cr(VI) i pH al llarg del temps es mostren a la Figura 5.

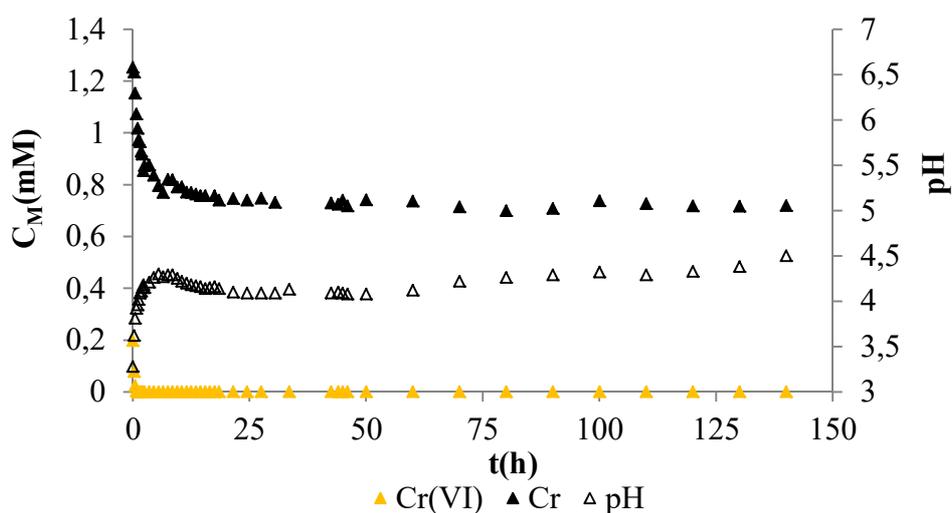


Figura 5. Evolució de la concentració de crom total i Cr(VI) durant la segona etapa d'adsorció amb rapa de raïm, sense control de pH. pH_i 3, $C_{i\text{Crtotal}}$ 1.252 mM, $C_{i\text{Cr(VI)}}$ 0.227 mM.

Com es pot veure a la Figura 5, la solució conté inicialment Cr(VI) i Cr(III) a la seva composició. Aquest fet representa una novetat en els estudis realitzats, ja que, fins aquest moment no s'havien tractat solucions que presentessin inicialment aquestes dues espècies de crom.

Com pot veure's a la Figura 5, a l'inici del tractament té lloc una important disminució de la concentració de crom total en solució i el Cr(VI) es redueix totalment. Simultàniament, el pH augmenta fins arribar a un valor de 4.26. Després de 4.5 h, el pH de la dissolució disminueix lleugerament, fins assolir un valor de 4.09. Tot i que a la

Figura 5 s'observa com el Cr(VI) desapareix ràpidament de la solució, el canvi de pH podria indicar que encara es produeix reducció de Cr(VI) a Cr(III) quan aquest ha estat adsorbit sobre la superfície de la rapa. El punt més alt de pH probablement indica el temps on finalitza la reducció de Cr(VI) a Cr(III) que tindria lloc durant les primeres 4.5 hores.

L'adsorció de crom té lloc de manera ràpida i en 24.5 hores, assoleix la concentració de crom d'equilibri amb una disminució del 40.93% del crom de la solució inicial. El valor de pH assolit després de 140 hores és de 4.5. Aquest és més petit que el valor de pH final després de la primera etapa, probablement a causa de la menor reducció de crom que es produeix en aquesta segona etapa.

L'evolució de les concentracions de coure, ferro i níquel, així com l'evolució del pH al llarg del temps de contacte durant aquesta segona etapa es mostren a la Figura 6.

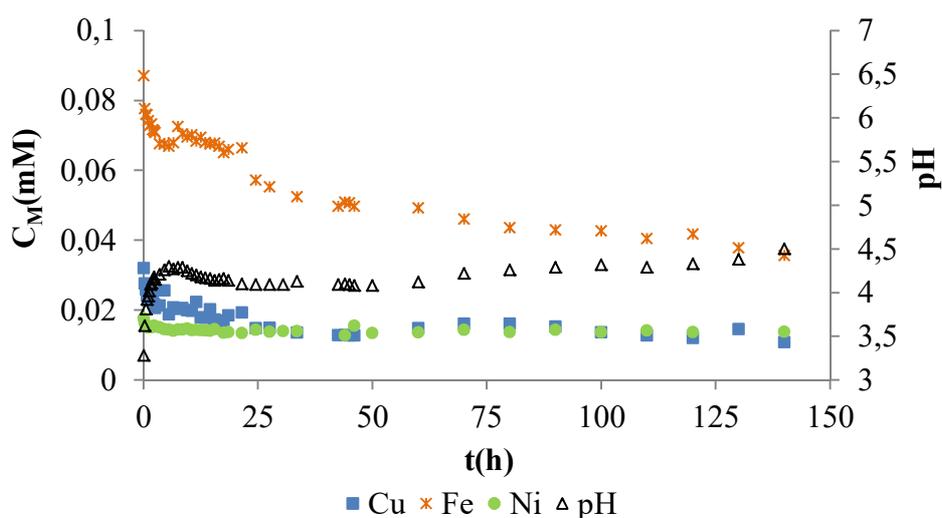


Figura 6. Evolució de la concentració de coure, ferro, níquel i pH durant la segona etapa d'adsorció amb rapa de raïm sense control de pH. pH_i 3, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.087 i C_{Ni} 0.018 mM .

Com es pot veure a la Figura 6, l'evolució de les concentracions de coure, ferro i níquel corroboren que està tenint lloc la seva adsorció. També es pot veure com, tot i que inicialment s'observa un increment del pH com a conseqüència de la reducció de Cr(VI) a Cr(III), a partir de 4.5 hores de contacte s'observa una lleugera disminució del pH que pot ser deguda al bescanvi iònic entre els protons de la superfície del material i els metalls que es troben en forma catiónica en solució.

Transcorregudes 24.5 hores el pH de la solució augmenta lentament mentre simultàniament disminueix la concentració de ferro, tot i que ho fa d'una manera més lenta que a l'inici.

Després de 140 hores de contacte, les concentracions inicials de metalls han disminuït un 70.00 % pel Cu, un 59.08 % pel Fe i un 23.78 % pel Ni. De la mateixa manera que s'ha observat anteriorment per a la primera etapa d'adsorció, la velocitat d'eliminació d'aquests metalls és més elevada durant les primeres hores, ja que després de 24.5 hores les concentracions han disminuït en un 58.89 % per al coure, un 34.25 % per al ferro i un 22.22 % pel níquel. En comparar els percentatges d'eliminació d'aquests metalls després de 140 hores es constata que s'adsorbeix en menys quantitat el níquel, seguit del coure i per últim el ferro, essent aquest és el que s'adsorbeix més lentament.

Com era d'esperar, la segona etapa d'adsorció ha contribuït a disminuir les concentracions de crom total, Cr(VI), coure, ferro i níquel. A la Taula 4 es mostren les concentracions inicials i finals d'aquesta segona etapa, juntament amb el límit que estableix la legislació d'abocament, amb indicació de si s'assoleix o no la qualitat de l'aigua desitjada.

Taula 4. Concentracions inicials i finals després de la segona etapa d'adsorció sense control de pH i límit d'abocament a xarxa de clavegueram segons el Reglament públic de sanejament.

	1a etapa d'adsorció	2a etapa adsorció	Límit d'abocament	Compliment legislació
$C_{Cr(VI)}$ (mM)	0.280	n.d.	0.010	✓
$C_{Cr(III)}$ (mM)	1.279	0.716	0.058	✗
$C_{Cu(II)}$ (mM)	0.036	0.011	0.047	✓
$C_{Fe(III)}$ (mM)	0.094	0.036	0.179	✓
$C_{Ni(II)}$ (mM)	0.017	0.015	0.085	✓

Com es pot veure a la Taula 4, després de portar a terme la segona etapa d'adsorció, sense control de pH, s'ha aconseguit reduir completament el Cr(VI) de la solució i adsorbir gran part d'aquest. Tot i això, la concentració de Cr(III) residual no es troba dins del límit d'abocament a xarxa de clavegueram. Per aquest motiu, finalitzada la segona etapa, s'ha fet una tercera etapa d'adsorció amb rapa de raïm. En aquest cas, s'ha planificat fer el procés a pH inicial 6, ja que aquest és més favorable per a la precipitació i eliminació dels metalls divalents i trivalents presents en la solució residual.

2.1.1) Tercera etapa Adsorció amb rapa a pH_i 6:

Tenint coneixement que el canvi a pH més bàsics pot provocar la precipitació d'alguns metalls, s'ha quantificat el contingut de metalls en l'aigua residual després del canvi a pH 6 i abans de la tercera etapa d'adsorció. A la Taula 5 es mostren les concentracions de metalls abans i després del canvi de pH de la solució.

Taula 5. Concentració de metalls abans i després de l'ajust del pH de la solució a pH 6.

	2a etapa Adsorció	Ajust a pH 6
$C_{Cr(VI)}(mM)$	n.d.	n.d.
$C_{Cr(III)}(mM)$	0.716	0.600
$C_{Cu(II)}(mM)$	0.011	0.009
$C_{Fe(III)}(mM)$	0.036	0.020
$C_{Ni(II)}(mM)$	0.015	0.010

n.d: no detectat

Com es pot veure a la Taula 5, les concentracions de tots els metalls presents en solució disminueixen lleugerament en ajustar la solució a pH 6. Els % d'eliminació de metalls són del 42.71 % per al Fe, 30.39 % per al Ni(II), 16.77 % per al Cu(II) i 16.24 % per al Cr(III).

L'evolució de la concentració de crom en portar a terme l'adsorció amb rapa de raïm a pH_i 6, es mostra a la Figura 7.

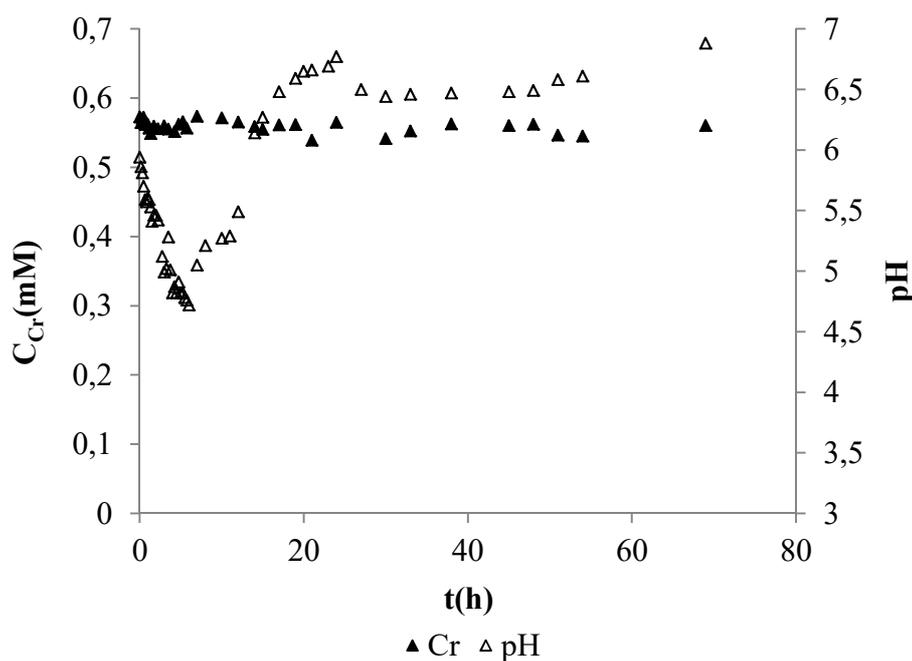


Figura 7. Evolució de la concentració de Cr(III) i el pH al llarg del temps en portar a terme una tercera etapa d'adsorció en rapa de raïm.

Com pot veure's a la Figura 7, en portar a terme una altra etapa d'adsorció a pH_i 6, contràriament al que s'havia pensat inicialment, només s'aconsegueix eliminar el 6.63% pel crom trivalent. La baixa adsorció del crom trivalent està probablement relacionada

amb els compostos de la rapa de raïm que s'alliberen en medi aquós, tal com s'ha pogut veure al capítol de caracterització. Aquests compostos poden formar complexos amb el Cr(III) que es troba en dissolució, impedit la seva adsorció. D'altra banda s'observa una important variació pH que no pot estar relacionada amb canvis en la concentració de Cr(III).

Un aspecte important a destacar d'aquest sistema de tractament proposat és que al llarg de les etapes d'adsorció, el color de la solució incrementa a cada etapa d'adsorció i, aquest incrementa encara més després del tractament a pH_i 6. Aquest fet que indica que té lloc l'alliberament de compostos de la rapa de raïm i, la quantitat de compostos alliberats és més gran com més etapes d'adsorció es porten a terme i més bàsic és el valor de pH_i. El fet que l'aigua residual tractada tingui un color molt fosc es un punt negatiu a l'hora de triar aquest sistema de tractament, ja que el color també és un paràmetre regulat en el Reglament de sanejament públic de Catalunya.

Les concentracions de coure, ferro i níquel juntament amb el pH de la solució al llarg del temps es mostren a la Figura 8.

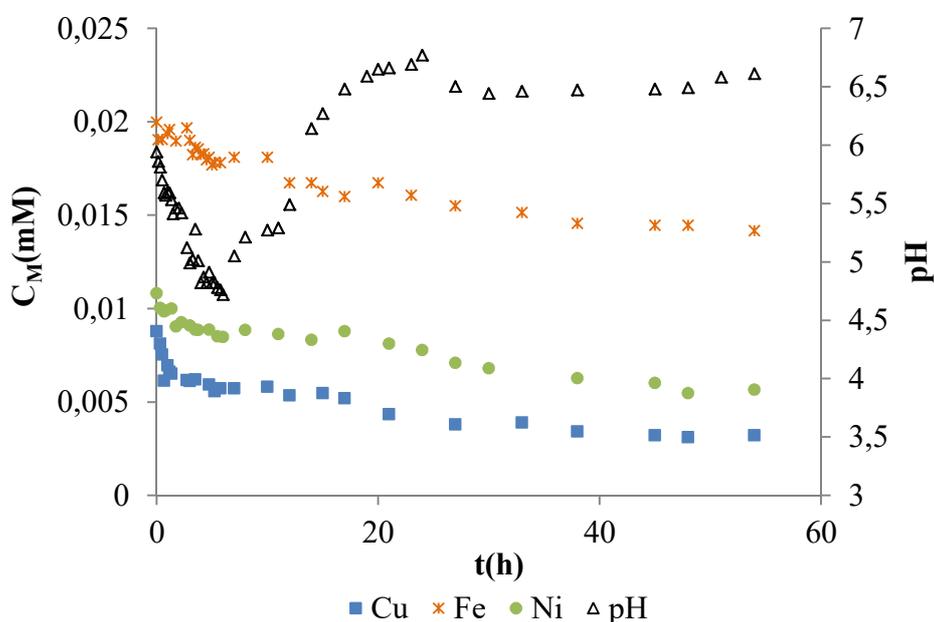


Figura 8. Evolució de la concentració de coure, ferro, níquel i pH al llarg del temps en portar a terme una tercera etapa d'adsorció en rapa de raïm.

A la Figura 8 s'observa com en portar a terme l'adsorció a pH_i 6 s'adsorbeix coure, ferro i níquel. Els percentatges d'eliminació obtinguts per a cadascun dels diferents metalls són del 64.26% pel coure, el 41.67% pel níquel, el 28.07% pel ferro.

Com es pot veure a la Figura 8, a temps inicials el pH de la solució disminueix com a conseqüència de l'adsorció dels metalls en forma catiònica per bescanvi iònic donant lloc a l'alliberament de protons al medi. A partir de 6 hores de contacte s'observa com el pH de la dissolució deixa de disminuir i comença a incrementar.

A la Taula 6 es mostren les concentracions inicials i finals de la tercera etapa, es mostren també les concentracions límit d'abocament si es compleix o no i els percentatges d'eliminació globals.

Taula 6. Concentracions de metalls de les aigües residuals inicials i després de portar a terme les tres etapes d'adsorció sense control de pH i percentatge d'eliminació global del tractament.

	Aigües residuals inicials	3a etapa Adsorció	% eliminació global	Límit d'abocament	Compliment legislació
$C_{Cr(VI)}$ (mM)	5.488	n.d.	n.d.	0.010	✓
$C_{Cr(III)}$ (mM)	n.d.	0.560	89.792	0.058	✗
$C_{Cu(II)}$ (mM)	0.190	0.003	98.310	0.047	✓
$C_{Fe(III)}$ (mM)	0.235	0.015	93.760	0.179	✓
$C_{Ni(II)}$ (mM)	0.049	0.006	87.762	0.085	✓

n.d: no detectat

Com es pot observar a la Taula 6, l'eliminació de metalls assolida al llarg d'aquesta via de depuració ha estat la reducció del 100% del Cr(VI) inicial en solució, l'eliminació del 89.79 % del crom total, el 98.31 % del coure, el 93.76% del Fe i el 87.76% del Ni(II). Tenint en compte aquests resultats, l'eliminació de metalls aconseguida ha estat molt alta, tot i que no s'aconsegueix disminuir la concentració de Cr(III) residual en solució fins als nivells que marca la legislació. A més, a nivell global, la multitud de etapes que caldria fer pel tractament de l'aigua fan inviable aquest sistema com a mètode de tractament de l'aigua residual. Un altre aspecte a destacar és que, després de tantes etapes d'adsorció i en condicions poc àcides, al final del tractament s'obté una solució d'un color marró molt fosc, causat per l'alliberament de compostos polifenòlics i tanins condensats, que tal com s'ha determinat anteriorment, són compostos majoritaris de la rapa de raïm.

2.2) Adsorció sense control de pH + precipitació + coagulació-floculació.

Per al tractament de precipitació amb addició de reactius coagulants cal, primer de tot, condicionar la solució a pH 9. Com que a aquest pH es produirà una primera precipitació de metalls, s'ha determinat la seva concentració abans de l'addició dels reactius coagulants i, determinar així si el canvi de pH és suficient per a l'eliminació de metalls. Les concentracions de metall residuals després del canvi de pH es mostren a la Taula 7.

Taula 7. Concentracions de metalls després de la primera etapa d'adsorció i després de la precipitació a pH 9.

	1a etapa adsorció	Precipitació a pH 9	Límit d'abocament	Compliment legislació
C_{Cr(VI)} (mM)	0.718	0.690	0.010	✘
C_{Cr(III)} (mM)	0.637	0.544	0.058	✘
C_{Cu(II)} (mM)	0.043	0.036	0.047	✓
C_{Fe(III)} (mM)	0.133	0.099	0.179	✓
C_{Ni(II)} (mM)	0.015	0.014	0.085	✓

Com es pot veure a la Taula 7, el canvi a pH 9 de l'aigua residual després de la primera etapa d'adsorció provoca la precipitació parcial dels metalls que es troben en solució, a excepció del Cr(VI), que pràcticament no es veu modificat. Els percentatges d'eliminació respecte a la concentració inicial després de portar a terme la precipitació són bastant elevats, els valors obtinguts són d'un 87.43 % pel crom, un 81.05 % pel Cu(II), un 57.87 % pel Fe i un 71.43 % pel Ni(II). Tot i això, les concentracions de crom total i Cr(VI) residuals són encara massa elevades i no compleixen amb la normativa d'abocament.

Per aquest motiu s'han utilitzat reactius coagulant-floculants per intentar reduir les concentracions de metalls i el color fins als límits que marca la legislació.

Els tres coagulants més emprats en el tractament d'aigües residuals són : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 i un reactiu comercial basat en policlorur d'alumini (PAC). Per a cada reactiu, és necessari trobar la dosi òptima, ja que aquesta varia en funció de la quantitat de metall i altres compostos, com ara sals, matèria orgànica, etc.. que es troben a la solució. Per tal de determinar la dosi òptima s'han fet proves addicionat diferents volums de les solucions de cadascun dels coagulants per separat mitjançant diferents proves de Jar-test.

2.2.1) Determinació dosis òptima Coagulants:

a) Adsorció sense control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

A l'aigua residual tractada en una primera etapa d'adsorció i, després de condicionar-la a pH 9 es van addicionar diferents dosis d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ per provocar la coagulació-floculació dels metall i el elements alliberats de la rapa. Ja que en realitzar aquesta prova s'afegeix alumini, també es va decidir determinar la concentració d'aquest metall en solució.

A la Figura 9 es mostren les concentracions residuals de Cr(VI) i Cr(III) després del tractament amb diferents dosis de sulfat d'alumini.

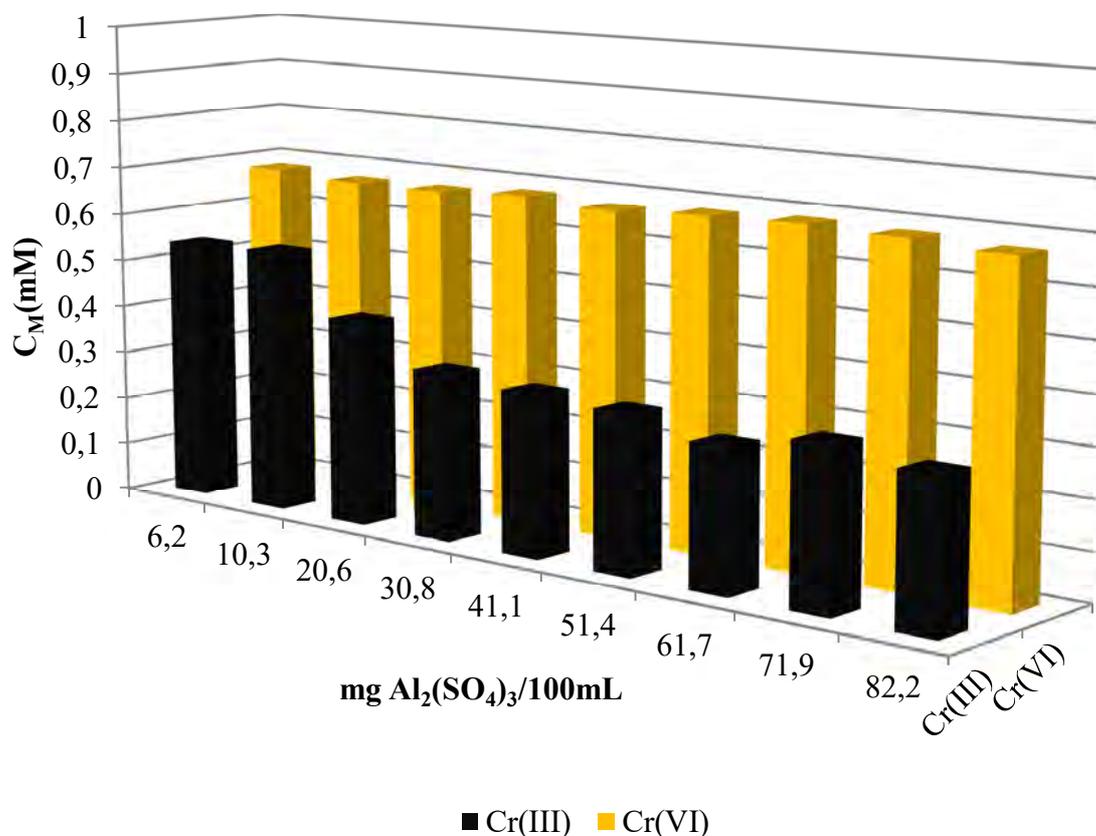


Figura 9. Concentracions de Cr(III) i Cr(VI) presents en la solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. $C_{\text{Cr(VI)}}$ 0.690 mM, $C_{\text{Cr(III)}}$ 0.544 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.099 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.0136 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.

Com es pot veure a la Figura 9, en incrementar la dosis d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, disminueix lleugerament la concentració de Cr(III), tot i que no modifica la concentració de Cr(VI). La concentració residual de Cr(III) més baixa s'aconsegueix a una dosi de 61.7 mg/100mL i, pràcticament s'estabilitza per a les dosis superiors. L'evolució de les concentracions dels altres metalls presents en solució (Fe(III), Cu(II) i Ni(II)) i la de l'alumini afegit es mostren a la Figura 10.

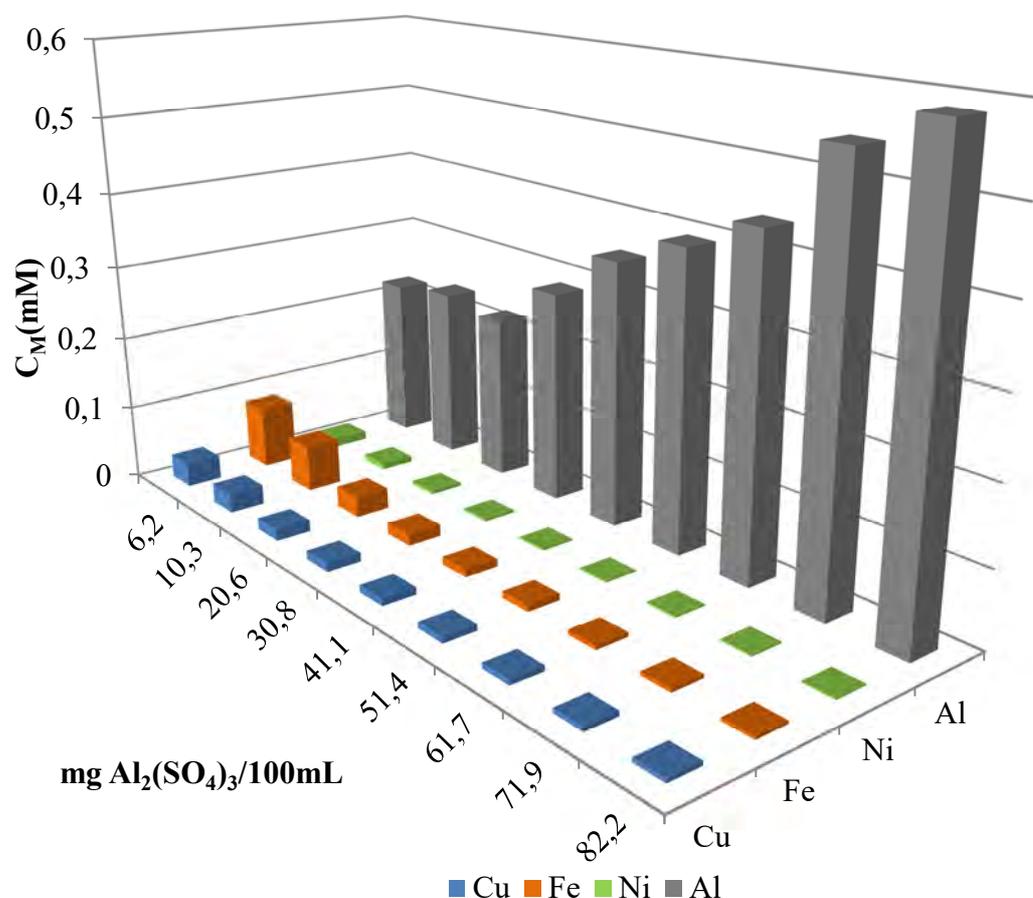


Figura 10. Concentracions de Cu(II), Fe(III), Ni(II) i Al(III) presents en la solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. $C_{\text{Cr(VI)}}$ 0.690 mM, $C_{\text{Cr(III)}}$ 0.544 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.036 mM, C_{Fe} 0.099 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.0136 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.

Com es pot veure a la Figura 10, en incrementar la dosi d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ disminueix també la concentració de coure, ferro i níquel però, com era d'esperar, la concentració d'alumini en solució incrementa de forma molt important. Tenint en compte els resultats de la Figura 9 i la Figura 10, s'ha escollit la dosi 61.7 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ /100mL com a dosi òptima ja que, a partir d'aquesta dosi, les concentracions de Cr(III) pràcticament no disminueix més. Les concentracions de metalls obtingudes a l'utilitzar el tractament complet utilitzant la dosi òptima de reactiu coagulant-floculant, es mostren a la Taula 8.

Taula 8. Concentracions de metalls després del tractament de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 61.7 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/100\text{mL}$.

	Precipitació a pH 9	Coagulació- Floculació	Límit d'abocament	Compliment legislació
$C_{\text{Cr(VI)}} \text{ (mM)}$	0.690	0.684	0.010	✘
$C_{\text{Cr(III)}} \text{ (mM)}$	0.544	0.295	0.058	✘
$C_{\text{Cu(II)}} \text{ (mM)}$	0.036	0.007	0.047	✓
$C_{\text{Fe(III)}} \text{ (mM)}$	0.099	0.006	0.179	✓
$C_{\text{Ni(II)}} \text{ (mM)}$	0.014	0.002	0.085	✓
$C_{\text{Al(III)}} \text{ (mM)}$	0.018	0.437	0.741	✓

On com es pot veure a la Taula 8, el tractament no aconsegueix disminuir les concentracions de Cr(VI) i Cr(III) per sota del límit d'abocament que permet la legislació, tot i que sí que s'aconsegueix per a la resta de metalls.

b) Adsorció sense control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant FeCl_3 :

A la Figura 11 es mostren les concentracions de Cr(VI), Cr(III) i Fe(III) residuals després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de FeCl_3 .

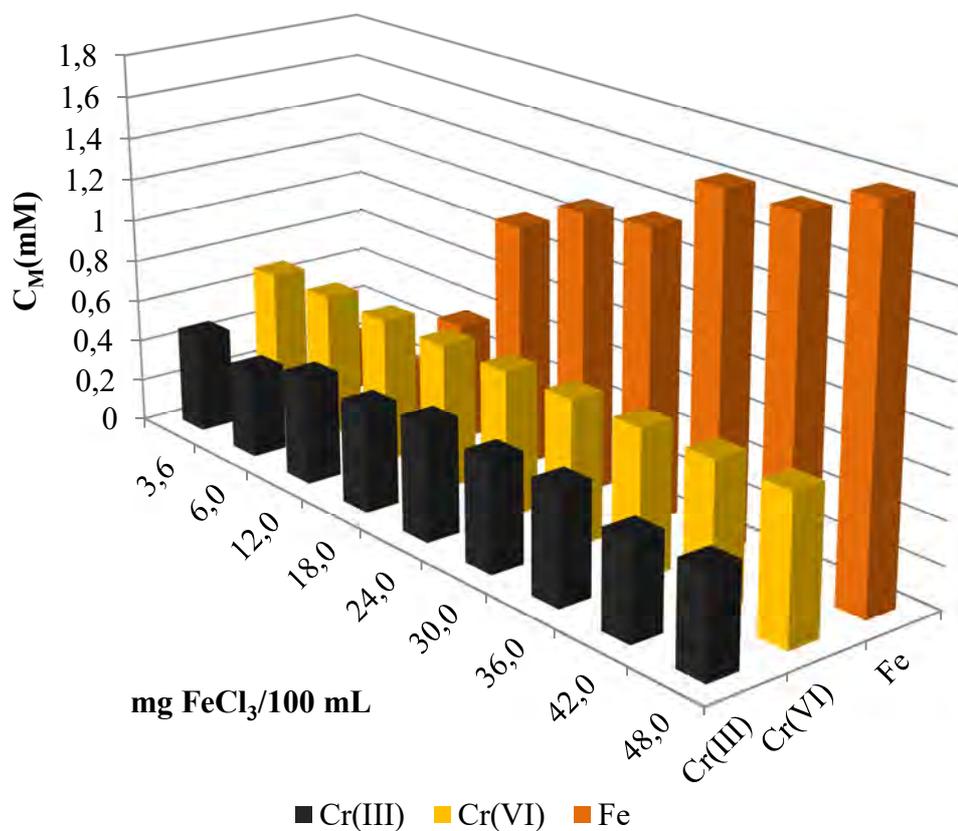


Figura 11. Concentracions de Cr(III), Cr(VI) i Fe(III) presents en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de FeCl₃. $C_{iCr(VI)}$ 0.690 mM, $C_{iCr(III)}$ 0.544 mM, $C_{iCu(II)}$ 0.036 mM, C_{iFe} 0.099 mM, $C_{iNi(II)}$ 0.0136 mM, $C_{iAl(III)}$ 0.018 mM.

A la Figura 11, es presenten les concentracions de Cr(VI), Cr(III) i Fe(III) residuals per a les diferents dosis de FeCl₃. Com es pot observar, la addició de Fe(III) no provoca una disminució significativa de les concentracions de Cr(VI) i Cr(III), de manera que la concentració de Cr(VI) és manté pràcticament constant mentre que la concentració de Cr(III) més baixa s'obté per a la dosi de 6 mg FeCl₃/100 mL. D'altra banda, s'observa com la concentració de Fe(III) incrementa ràpidament en incrementar la dosi de coagulant afegida. A la Figura 12, es presenten les concentracions de Cu(II) i Ni(II) obtingudes.

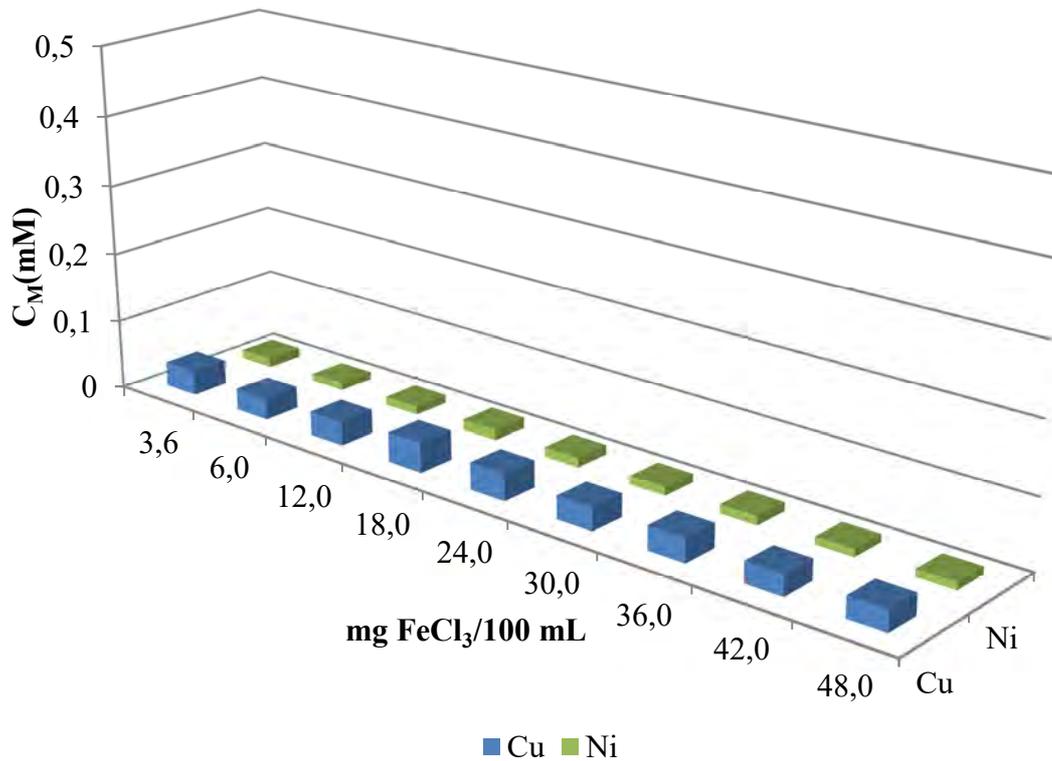


Figura 12. Concentracions de Cu(II) i Ni(II) presents en la solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de FeCl₃. $C_{iCr(VI)}$ 0.690 mM, $C_{iCr(III)}$ 0.544 mM, $C_{iCu(II)}$ 0.036 mM, C_{iFe} 0.099 mM, $C_{iNi(II)}$ 0.0136 mM, $C_{iAl(III)}$ 0.018 mM.

Com es pot veure a la Figura 12, la addició de de FeCl₃ no provoca cap efecte a les concentracions de Cu(II) i Ni(II). Les concentracions de Cu(II) i Ni(II) obtingudes en addicionar diferents dosis de FeCl₃ es troben dins del límit de concentració que permet la legislació i no s'observa que la addició de més coagulant provoqui canvis significatius sobre aquestes.

En fer servir com a coagulant FeCl₃, s'ha escollit com a dosi òptima 6 mg FeCl₃/100 mL. Aquesta és la dosi més petita de reactiu que permet obtenir concentracions de Cr(III), Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) similars a la de les dosis més altes però en la que la concentració de ferro és més baixa. A la Taula 9, es presenten les concentracions final assolides després del tractament de coagulació-floculació amb la dosi FeCl₃ de 6 mg/100 mL.

Taula 9. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 6 mg FeCl₃/100mL.

	Precipitació a pH 9	Coagulació- Floculació	Límit d'abocament	Compliment legislació
C_{Cr(VI)} (mM)	0.690	0.690	0.010	✘
C_{Cr(III)} (mM)	0.544	0.416	0.058	✘
C_{Cu(II)} (mM)	0.036	0.031	0.047	✓
C_{Fe(III)} (mM)	0.099	0.223	0.179	✘
C_{Ni(II)} (mM)	0.014	0.011	0.085	✓

Com es pot veure a la Taula 9, les concentracions de Cr(VI), Cr(III) i Fe(III) residuals no compleixen la normativa d'abocament.

c) Adsorció sense control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant PAC:

A la Figura 13 es mostren les concentracions residuals de Cr(VI) i Cr(III) en utilitzar diferents dosis de coagulant PAC. Degut a que aquest polielectròlit conté alumini, també s'ha analitzat la concentració d'aquest metall en solució.

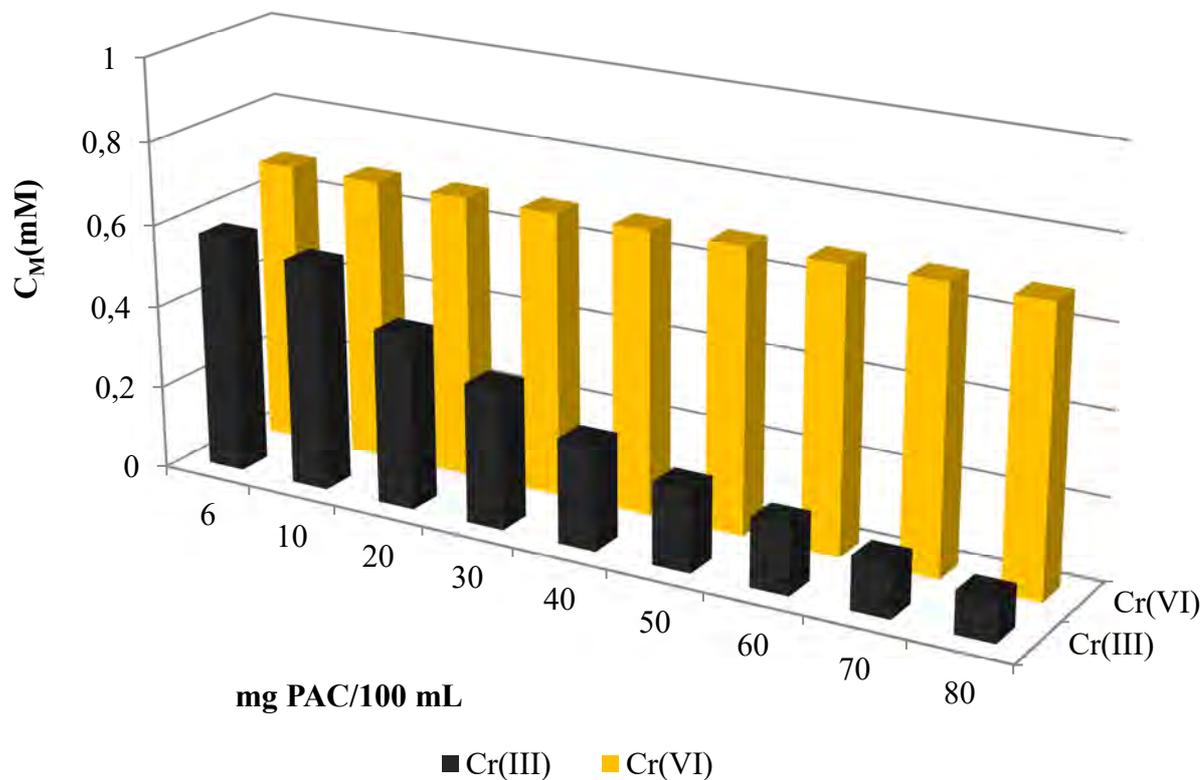


Figura 13. Concentracions residuals de Cr(III) i Cr(VI) després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de PAC. $C_{iCr(VI)}$ 0.690 mM, $C_{iCr(III)}$ 0.544 mM, $C_{iCu(II)}$ 0.036 mM, C_{iFe} 0.099 mM, $C_{iNi(II)}$ 0.0136 mM, $C_{iAl(III)}$ 0.018 mM.

Com es pot veure a la Figura 13 en incrementar la dosi afegida de PAC disminueix la concentració de Cr(III) mentre que no afecta a la concentració de Cr(VI). Aquest comportament s'ha pogut observar també en utilitzar $Al_2(SO_4)_3$. Les concentracions de Cu(II), Fe(III), Ni(II) i Al(III) obtingudes es mostren a la Figura 14.

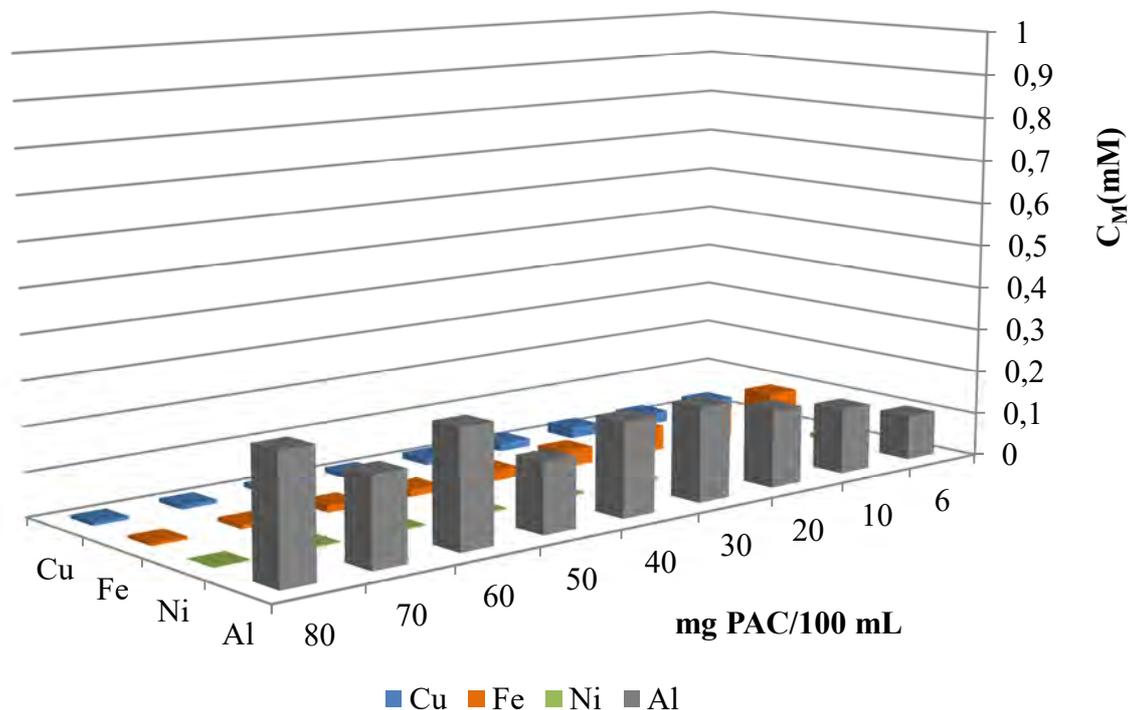


Figura 14. Concentracions de metalls residuals després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de PAC. $C_{iCu(II)}$ 0.036 mM, C_{iFe} 0.099 mM, $C_{iNi(II)}$ 0.0136 mM, $C_{iAl(III)}$ 0.018 mM.

A la Figura 14, es pot observar com en afegir quantitats més grans de PAC incrementa la quantitat d'alumini que queda en solució. Aquest fet era d'esperar ja que aquest coagulant conté alumini a la seva composició. En observar els resultats de la Figura 13 i la Figura 14, s'ha decidit seleccionar la dosi de 80 mg PAC/ 100 mL com a òptima, ja que mitjançant aquesta dosi, s'assoleixen les concentracions més baixes de metalls a excepció de l'alumini. Les concentracions de metalls obtingudes en utilitzar aquest tractament, amb la dosi òptima de reactiu coagulant-floculant, es mostren a la Taula 10.

Taula 10. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 80 mg PAC/100mL.

	Precipitació a pH 9	Coagulació- Floculació	Límit d'abocament	Compliment legislació
C_{Cr(VI)} (mM)	0.690	0.684	0.010	✘
C_{Cr(III)} (mM)	0.544	0.102	0.058	✘
C_{Cu(II)} (mM)	0.036	0.008	0.047	✓
C_{Fe(III)} (mM)	0.099	0.006	0.179	✓
C_{Ni(II)} (mM)	0.014	0.002	0.085	✓
C_{Al(III)} (mM)	0.018	0.281	0.741	✓

Com es pot veure a la Taula 10, després de l'addició de la dosi òptima de coagulant PAC només s'aconsegueix assolir valors de concentració inferiors als valors màxims de la normativa d'abocament per al coure, el ferro, el níquel i l'alumini. Cal destacar també que les concentracions residuals de crom trivalent i hexavalent es troben molt per sobre del límit que permet la legislació.

2.2.2) Comparació dosis òptimes diferents coagulants sense controlar el pH a la primera etapa d'adsorció:

S'han comparat les concentracions de metalls residuals en utilitzar les dosis òptimes dels diferents coagulants, per fer-ho, a la Taula 11 es mostren les concentracions de metalls òptimes obtingudes per a cadascun d'ells juntament amb el valor límit permès per la legislació d'abocament.

Taula 11. Concentracions de metalls residuals després del tractament mitjançant la dosi òptima dels coagulants-floculants.

Coagulant Dosi (mg/L)	Al ₂ (SO ₄) ₃ 61.66	FeCl ₃ 6	PAC 80	Límit d'abocament
C _{Cr(VI)} (mM)	0.684	0.690	0.684	0.01
C _{Cr(III)} (mM)	0.295	0.416	0.102	0.058
C _{Cu(II)} (mM)	0.007	0.031	0.008	0.047
C _{Fe(III)} (mM)	0.006	0.223	0.006	0.179
C _{Ni(II)} (mM)	0.002	0.011	0.002	0.085
C _{Al(III)} (mM)	0.437	-	0.281	0.741

Com pot veure's a la Taula 11, cap dels coagulants utilitzats permet obtenir una concentració de Cr(III) inferior a límit màxim d'abocament que permet la legislació ni reduir el Cr(VI) de la solució inicial. En el cas de les dosis òptimes de PAC i d'Al₂(SO₄)₃ s'obtenen les concentracions de Cr(III) més baixes, aquests coagulants també permeten obtenir concentracions de Cu(II), Fe(III) i Ni(II) que compleixen la normativa i són inferiors a les obtingudes en utilitzar FeCl₃. No obstant, la concentració final d'alumini que s'obté en fer servir Al₂(SO₄)₃ és més alta que en fer servir PAC. Quan s'utilitza la dosi òptima de FeCl₃ s'aconsegueixen concentracions de metall per sota del valor límit d'abocament només per a les concentracions de Cu(II) i Ni(II).

6.5.2.2 Adsorció de metalls mitjançant rapa de raïm amb control de pH 3 a la primera etapa d'adsorció.

1) Primera etapa: Adsorció amb control de pH 3.

L'evolució de les concentracions de Cr(VI) i crom total en portar a terme l'adsorció a pH 3 fixe, emprant la solució d'aigua residual es mostra a la Figura 15.

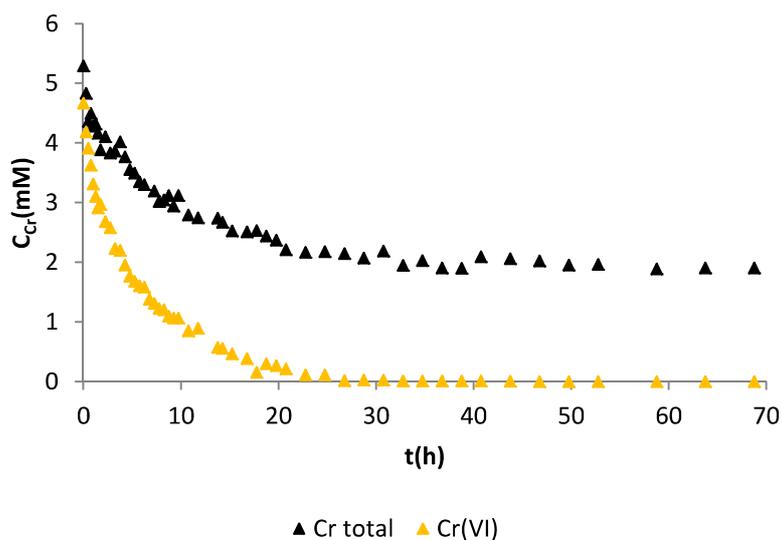


Figura 15. Evolució de la concentració de crom total i Cr(VI) durant el procés d'adsorció a pH controlat 3. pH_i 3, $C_{iCr(VI)}$ 5.488 mM, $C_{iCu(II)}$ 0.190 mM, C_{iFe} 0.235 mM i $C_{iNi(II)}$ 0.049 mM, T ambient.

Com es pot veure a la Figura 15, en 48 hores es redueix la totalitat del Cr(VI) present en la solució inicial, tot i que no s'adsorbeix la totalitat del crom present en solució. El percentatge d'eliminació del crom a l'equilibri, és del 100% i del 65.27 % per al Cr(VI) i el Cr(III), respectivament. La cinètica d'adsorció a temps inicials té lloc de manera molt ràpida i, a les 24.75 hores s'ha eliminat pràcticament tot el Cr(VI) i s'ha adsorbit el 60.32% del crom total.

En portar a terme l'adsorció amb control de pH, el temps de contacte necessari per assolir l'equilibri s'escurça respecte en portar a terme l'adsorció sense control de pH, de manera que es redueix de 108.5 a 48 hores.

Tot i els bons nivells d'eliminació de crom assolits amb aquest procés, en el cas dels altres metalls en solució, la seva adsorció es veu clarament desafavorida tal com es mostra a la la Figura 16.

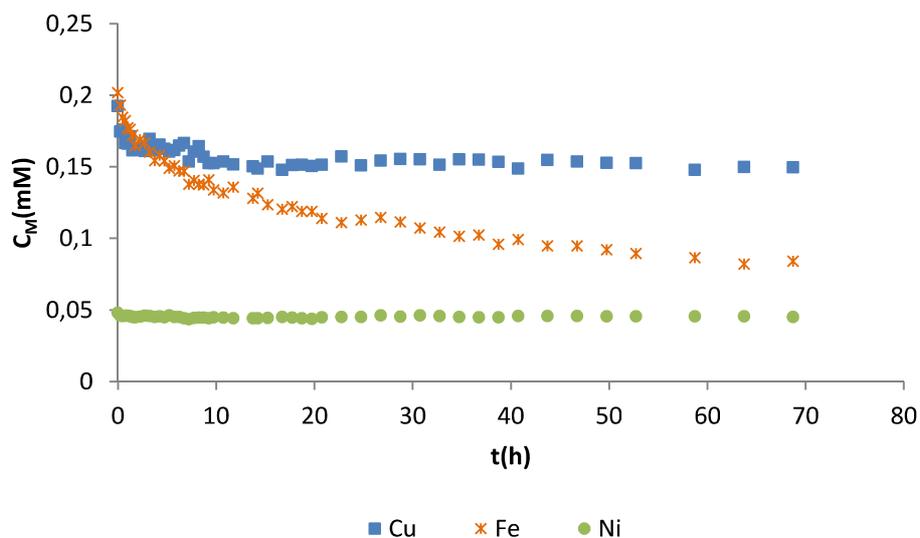


Figura 16. Evolució de la concentració Cu(II), Fe i Ni(II) durant el procés d'adsorció a pH controlat 3. pH_i 3, $C_{i\text{Cr(VI)}}$ 5.488 mM, $C_{i\text{Cu(II)}}$ 0.190 mM, $C_{i\text{Fe}}$ 0.235 mM i $C_{i\text{Ni(II)}}$ 0.049 mM, T ambient.

Com s'observa a la Figura 16, la disminució de les concentracions de coure i níquel al llarg del temps és molt baixa, amb una màxima eliminació del 22.46 % i 7.25 % de coure i níquel, respectivament. Probablement aquest fet és degut a les condicions poc favorables per a l'adsorció d'aquests metalls quan es troben en medi àcid ja que, tal com s'ha vist en aquesta tesis, els metalls divalents són difícilment adsorbits per la rapa quan es troben a pH inferiors a 4. En el cas del ferro, si s'observa una disminució gradual de la seva concentració al llarg del temps i després de 68 hores s'ha reduït fins el 60.60 %, el ferro present en solució. Com pot veure's a la cinètica d'adsorció de la Figura 16, el temps necessari per assolir l'equilibri per al ferro és més elevat que per als metalls divalents, fet que també s'ha observat anteriorment en portar a terme l'adsorció sense control de pH. Després de 24.75 hores de contacte, els % d'adsorció obtinguts són similars als finals i presenten valors de % d'eliminació del 47.04 % pel Fe, el 21.75 % pel Cu(II) i, el 7.12% pel Ni(II).

Els temps de contacte necessaris per assolir les concentracions d'equilibri per al Cu(II) i el Ni(II), en portar a terme l'adsorció amb control de pH 3, són més curts que sense control de pH. Amb control de pH, aquests són de 13.75 h i 4.75 h pel Cu(II) i el Ni(II) respectivament, mentre que sense control de pH, aquests són de 41.25 h i 66.25 h pel Cu(II) i el Ni(II) respectivament. En el cas del ferro només s'ha assolit la concentració d'equilibri en portar a terme l'adsorció amb control de pH però no quan s'ha fet sense.

Un altre aspecte a destacar de la Figura 16 és que com es pot veure, l'eliminació de Fe(III) és més gran que l'eliminació de Cu(II), contràriament al que s'ha observat anteriorment sense controlar el pH. Aquest fet probablement es pot explicar en part, per la mala adsorció del Cu(II) a pH 3 com s'ha vist anteriorment al capítol 2 i, en part a la possible precipitació conjunta que pot tenir lloc entre el Fe(III) i Cr(VI) a pH 3. La precipitació conjunta de Cr(VI) i Fe(III) a pH's àcids afavoreix tant l'eliminació de Fe(III) com de Cr(VI) (Olazabal *et al.*, 1997).

A la Taula 12 es mostra la concentració de metalls inicial a la solució d'aigua residual i la obtinguda després de la primera etapa d'adsorció amb control de pH, juntament amb els valors del límit d'abocament que estableix la legislació.

Taula 12. Concentracions inicials i finals després de la primera etapa d'adsorció amb control de pH 3.

	Aigües residuals inicials	1a etapa adsorció	Límit d'abocament	Compliment legislació
C_{Cr(VI)}(mM)	5.488	n.d.	0.010	✓
C_{Cr(III)}(mM)	n.d.	1.907	0.058	✗
C_{Cu(II)}(mM)	0.190	0.149	0.047	✗
C_{Fe(III)}(mM)	0.235	0.084	0.179	✓
C_{Ni(II)}(mM)	0.049	0.045	0.085	✓

Com es pot veure a la Taula 12, en portar a terme l'adsorció a pH controlat 3 la concentració de Cr(VI), ferro i níquel residuals sí que es troben per sota la concentració límit d'abocament. D'altra banda, la concentració de coure i Cr(III) residual es troben considerablement per sobre dels límits d'abocament. Per aquest motiu ha estat necessari estudiar la possibilitat de fer posteriors etapes de tractament per tal d'eliminar el coure i el Cr(III) residuals.

Per comprovar quin sistema d'adsorció és més efectiu, amb o sense control de pH, a la Taula 13 es mostren les concentracions obtingudes en els dos casos.

Taula 13. Concentracions de Cr(VI), Cr(III), Cu(II), Fe i Ni(II) obtingudes després de l'adsorció amb rapa de raïm. Temps de contacte amb control de pH 68.75 hores i sense control de pH 138.5 h.

	Aigües residuals inicials	Sense control de pH	Amb control pH 3
C_{Cr(VI)}(mM)	5.488	0.280	n.d.
C_{Cr(III)}(mM)	n.d.	1.279	1.907
C_{Cu(II)}(mM)	0.190	0.036	0.149
C_{Fe(III)}(mM)	0.235	0.094	0.084
C_{Ni(II)}(mM)	0.049	0.017	0.045

n.d: no detectat

El primer fet a destacar de la Taula 13 és que quan l'adsorció s'ha realitzat amb control de pH 3 s'ha aconseguit eliminar completament el Cr(VI) de la solució inicial i obtenir una concentració de ferro més baixa que en portar a terme l'adsorció sense control de pH. Tot i això, a pH controlat les concentracions de Cr(III), Cu(II) i Ni(II) residuals són més grans que en portar a terme l'adsorció sense control de pH. En els dos casos les concentracions de Cr(III) i Cu(II) residuals són més altes del que permet la normativa. D'altra banda, en realitzar l'adsorció sense control de pH les concentracions finals de Cr(VI) i Cr(III) tampoc compleixen la normativa d'abocament.

2) Segona etapa.

Donat que els resultats obtinguts després de la primera etapa d'adsorció amb control de pH 3 mostren que s'ha aconseguit eliminar la totalitat del Cr(VI), s'han estudiat dues vies d'eliminació de metalls, després de portar a terme la primera etapa d'adsorció-reducció amb control de pH:

- 1) Segona etapa d'adsorció amb rapa de raïm dels metalls que es troben en forma catiónica.
- 2) Eliminació dels metalls en solució mitjançant coagulants ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 i PAC).

2.1) Segona Etapa: Adsorció sense control de pH a pH_i 6.

La primera possibilitat d'eliminació de metalls que s'ha estudiat, com a segona etapa d'adsorció després de la primera etapa amb control de pH 3, ha consistit en portar a terme l'adsorció fent servir rapa de raïm com a material adsorbent. Considerant que tots els metalls que es troben en la solució es troben en forma catiónica, prèviament al procés d'adsorció, s'ha condicionat la solució al pH més adequat per a l'eliminació dels cations, a pH 6. A aquest pH, és possible que es produeixi una precipitació parcial dels metalls, pel que es va analitzar la solució després del canvi del pH, a la Taula 14 es mostren les concentracions de metalls abans i després del canviar el pH a 6.

Taula 14. Concentracions de metalls abans i després del canvi a pH a 6 de la solució procedent d'una etapa d'adsorció a pH controlat 3.

	1a etapa adsorció	canvi a pH 6
$C_{Cr(III)}(mM)$	1.907	1.430
$C_{Cu(II)}(mM)$	0.150	0.070
$C_{Fe(III)}(mM)$	0.084	0.036
$C_{Ni(II)}(mM)$	0.045	0.042

Com es pot veure a la Taula 14, les concentracions de crom, coure i ferro en solució disminueixen considerablement en canviar el pH de la solució a 6. Els percentatges d'eliminació de crom, coure i ferro provocats per un canvi de pH són del 25.03%, 53.46% i 57.37% respectivament, mentre que en el cas del Ni(II) ha estat molt inferior, d'un 7.74 %.

L'alta eficàcia d'eliminació de metalls en aquesta etapa de precipitació és deguda a les elevades concentracions de metalls en forma catiónica que resten en solució després del procés d'adsorció de metalls i de reducció de Cr(VI) a pH controlat 3. Tot i això, les concentracions finals no són suficientment baixes per poder abocar l'aigua tractada a la xarxa.

La solució obtinguda després de l'ajust a pH 6 s'ha utilitzat com a solució de partida per portar a terme la segona etapa d'adsorció utilitzant rapa de raïm com a material adsorbent. A la Figura 17 es mostra l'evolució de les concentracions de Cr(III) i el pH

durant el procés mentre que a la Figura 18 es mostra l'evolució de les concentracions de Cu(II), Fe, Ni(II) i el pH obtingut als diferents temps de contacte.

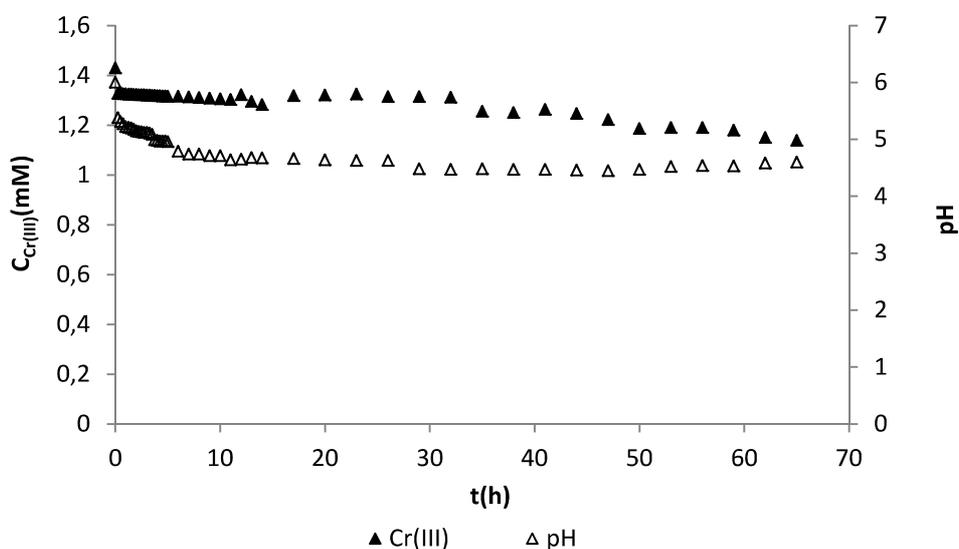


Figura 17. Evolució de la concentració de Cr(III) i pH de metalls al llarg del temps en el procés d'adsorció sense control de pH. pH_i 6, $C_{iCr(III)}$ 1.430 mM.

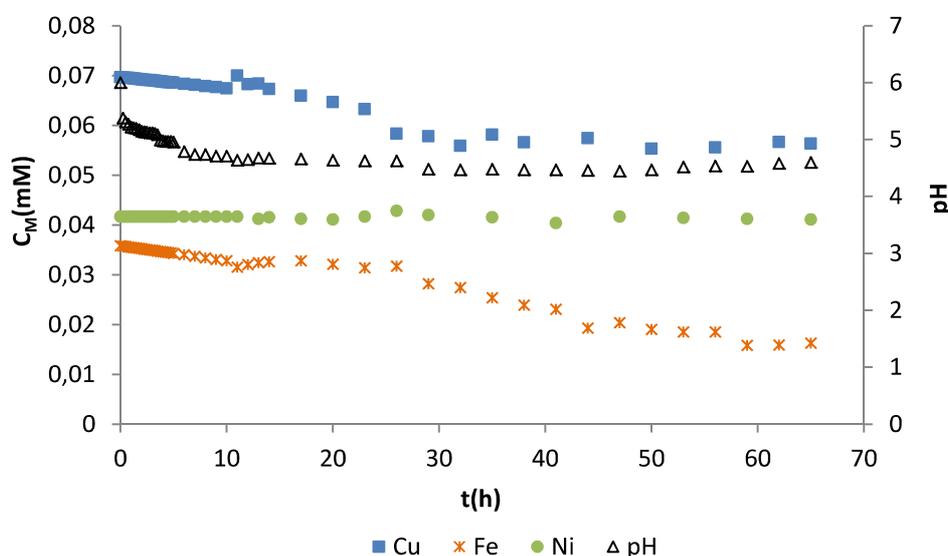


Figura 18. Evolució de les concentracions de metalls al llarg del temps en el procés d'adsorció sense control de pH. pH_i 6, $C_{iCu(II)}$ 0.070 mM, C_{iFe} 0.036 mM i $C_{iNi(II)}$ 0.042 mM.

Com es pot veure a la Figura 17 i a la Figura 18, les concentracions de crom trivalent, coure, ferro i níquel disminueixen lleugerament al llarg del temps, indicant que té lloc l'adsorció d'aquests metalls. Els percentatges d'eliminació d'aquesta etapa després de 65 hores de contacte són del 20.29 % pel crom trivalent, 6.58 % pel coure, 56.90 % pel ferro i 13.13 % pel níquel.

Les concentracions de metalls obtingudes i el percentatge d'eliminació global després de les dues etapes d'adsorció es mostren a la Taula 15.

Taula 15. Concentracions de metalls de les aigües residuals inicials i després de portar a terme les dues etapes d'adsorció amb control de pH a la primera etapa i percentatge d'eliminació global del tractament.

	Aigües residuals inicials	2a etapa adsorció	% eliminació global	Límit d'abocament	Compliment legislació
$C_{Cr(VI)}$ (mM)	5.488	n.d.	100	0.010	✓
$C_{Cr(III)}$ (mM)	n.d.	1.139	79.237	0.058	✗
$C_{Cu(II)}$ (mM)	0.190	0.056	70.340	0.047	✗
$C_{Fe(III)}$ (mM)	0.235	0.016	93.067	0.179	✓
$C_{Ni(II)}$ (mM)	0.049	0.041	15.594	0.085	✓

n.d.: no detectat

Les $C_{eCr(III)}$ i $C_{eCu(II)}$ obtingudes són de 1.139 mM i 0.056 mM respectivament, aquests dos valors es troben per sobre del valor límit d'abocament. No obstant, les concentracions dels altres metalls compleixen la normativa d'abocament. El fet que no es puguin disminuir suficientment les concentracions de Cr(III) i Cu(II) mitjançant l'adsorció fa que aquesta via no sigui viable pel tractament de les aigües residuals i hagi de ser descartada.

Per comparar els percentatges d'eliminació global obtinguts després de les etapes d'adsorció de les dues rutes (sense control i amb control de pH a la primera etapa), s'han representat els valors obtinguts a la Taula 16.

Taula 16. Percentatges d'eliminació dels metalls després de diferents etapes d'adsorció amb rapa de raïm, sense control de pH (3 etapes) i amb control de pH (2 etapes).

	% eliminació sense control de pH	% eliminació amb control de pH
$C_{Cr(VI)}$	100	100
$C_{Cr(III)}$	89.79	79.24
$C_{Cu(II)}$	98.31	70.34
$C_{Fe(III)}$	93.76	93.07
$C_{Ni(II)}$	87.76	15.59

Com es pot veure a la Taula 16, els dos tractaments aconseguen eliminar el 100% el crom hexavalent. Els percentatges d'eliminació de metalls són més alts en el procés sense control de pH que amb control de pH, però ha fet falta una etapa més d'adsorció. La dificultat d'eliminar tots els metalls presents en solució en el tractament amb control de pH és degut a les condicions poc favorables per a l'adsorció dels metalls divalents a la primera etapa (pH 3). Només en el cas del Fe(III) s'aconsegueixen percentatges d'eliminació molt similars, probablement és degut a la precipitació conjunta entre el Fe(III) i el Cr(VI) que té lloc quan la primera etapa d'adsorció es porta a terme a pH controlat 3.

2.2) Adsorció amb control de pH + precipitació a pH 9 + Coagulació-Floculació.

La solució resultant després d'una primera etapa d'adsorció amb rapa de raïm a pH controlat s'ha utilitzat com a solució de partida per portar a terme una segona etapa d'eliminació de metalls utilitzant agents coagulants-floculants. També en aquest cas cal condicionar la solució al pH més adequat per al procés, que en aquest cas és a pH 9. A aquest pH es produeix la precipitació parcial dels metalls presents a la solució inicial, pel que es va analitzar la solució després del canvi de pH.

A la Taula 17 es mostren les concentracions de metalls de les aigües residuals inicials, després de 48 hores de contacte amb rapa de raïm i en portar a terme la seva precipitació en canviar el pH de la solució a 9.

Taula 17. Concentracions de metalls en solució després de 48 hores d'adsorció a pH controlat 3 i, en canviar el pH a 9.

	1^a etapa adsorció	Canvi a pH 9
C_{Cr(VI)}(mM)	n.d.	n.d.
C_{Cr(III)}(mM)	1.754	0.275
C_{Cu(II)}(mM)	0.126	0.007
C_{Fe(III)}(mM)	0.092	0.002
C_{Ni(II)}(mM)	0.047	0.006

n.d.: no detectat

A la Taula 17, es pot veure com disminueixen les concentracions de tots els metalls en precipitar els metalls pel canvi de pH de la dissolució a 9. Aquesta important disminució de la concentració atribuïda a la precipitació en canviar el pH de la solució a pH 9, ha estat observada també per altres autors (Mañunga *et al.*, 2010). La concentració de crom en solució es redueix considerablement fins a un valor de 0.27 mM. Aquesta concentració és considerablement més baixa que l'obtinguda quan es va portar a terme el canvi a pH 9 a l'aigua residual després del procés d'adsorció sense control de pH, (Taula 7) on la concentració de crom trivalent residual va ser de 0.544 mM. Tot i això, la concentració de Cr(III) residual present en solució és molt superior a la concentració d'abocament que permet la legislació.

Com es pot veure a la Taula 17, en canviar el pH a 9 s'elimina també una quantitat considerable de ferro (el 97.83% del ferro que queda en solució després de l'etapa d'adsorció).

Després de l'adsorció a pH controlat i la precipitació a pH 9, s'han realitzat estudis de coagulació-floculació mitjançant la utilització dels coagulants $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ i PAC. Per fer-ho s'ha determinat la dosi òptima necessària per a cadascun d'ells mitjançant la realització d'estudis Jar-test.

2.2.1) Determinació dosis òptima Coagulants.

L'elecció de la dosi òptima per als diferents coagulants en l'eliminació de crom trivalent, coure, ferro i níquel s'ha realitzat tenint en compte les concentracions finals més baixes d'aquests metalls en les respectives proves de coagulació-floculació.

a) Adsorció amb control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant $Al_2(SO_4)_3$:

A la Figura 19 es mostren les concentracions de crom total, Cu(II), Fe, Ni(II) que queden en solució després de l'addició de diferents quantitats de $Al_2(SO_4)_3$. A l'utilitzar sulfat d'alumini com agent coagulant-floculant es va decidir analitzar també aquest metall en solució.

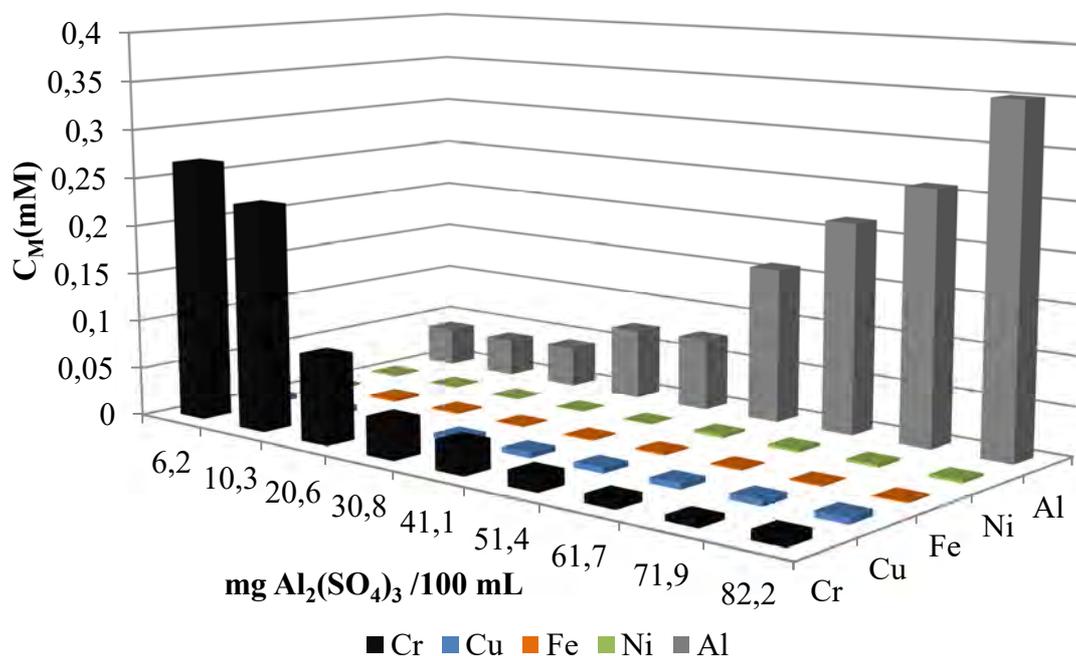


Figura 19. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació a diferents dosis d' $Al_2(SO_4)_3$. $C_{iCr(III)}$ 0.27 mM , $C_{iCu(II)}$ 0.01 mM , $C_{iNi(II)}$ 0.01 mM, $C_{iAl(III)}$ 0.018 mM.

A la Figura 19 es pot veure com la concentració de crom total disminueix considerablement en incrementar la dosi de sulfat d'alumini. La concentració de crom no compleix la normativa d'abocament fins a l'addició d'una dosi superior de 30.8 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/100$ mL. Per altra banda, es pot observar com incrementa considerablement la concentració d'alumini en solució quan s'incrementa la dosi afegida de sulfat d'alumini. Aquest resultat ens mostren que és molt important determinar la concentració d'alumini que resta en solució ja que, tot i que una dosi alta de sulfat d'alumini afavoreix l'eliminació de Cr(III), l'addició d'aquest reactiu en excés pot provocar que la solució final contingui una concentració d'alumini tant elevada que no compleixi la normativa d'abocament. Les concentracions de coure, ferro i níquel obtingudes, com pot veure's a la Figura 19, són molt baixes, inferiors a 0.007 mM en tots els casos.

Tenint en compte els resultats presentats a la Figura 19, s'ha decidit escollir 51.4mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/100$ mL com la dosi òptima, ja que a aquesta dosi la concentració de Cr(III) obtinguda es troba per sota del límit d'abocament i alhora es manté la concentració d'alumini per sota de la concentració que marca la legislació. Després del tractament amb la dosi òptima, les concentracions de metalls en solució són les que es mostren a la Taula 18.

Taula 18. Concentracions de metalls en solució després del procés de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 51.38mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/100$ mL.

	Coagulació- Floculació	Límit legislació	Compliment legislació
$C_{\text{Cr(VI)}} \text{ (mM)}$	n.d.	0.010	✓
$C_{\text{Cr(III)}} \text{ (mM)}$	0.016	0.058	✓
$C_{\text{Cu(II)}} \text{ (mM)}$	0.006	0.047	✓
$C_{\text{Fe(III)}} \text{ (mM)}$	0.002	0.179	✓
$C_{\text{Ni(II)}} \text{ (mM)}$	0.003	0.085	✓
$C_{\text{Al(III)}} \text{ (mM)}$	0.159	0.741	✓

n.d: no detectat

Com es pot veure a la Taula 18, mitjançant l'addició de 51.4 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/100\text{mL}$ és possible obtenir una aigua residual amb una concentració inferior al límit d'abocament establert a la legislació per a tots els metalls.

b) Adsorció amb control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant FeCl_3 :

A la Figura 20 es mostren les concentracions de crom total o Cr(III), coure, ferro i níquel obtingudes després d'addicionar diferents dosis de FeCl_3 .

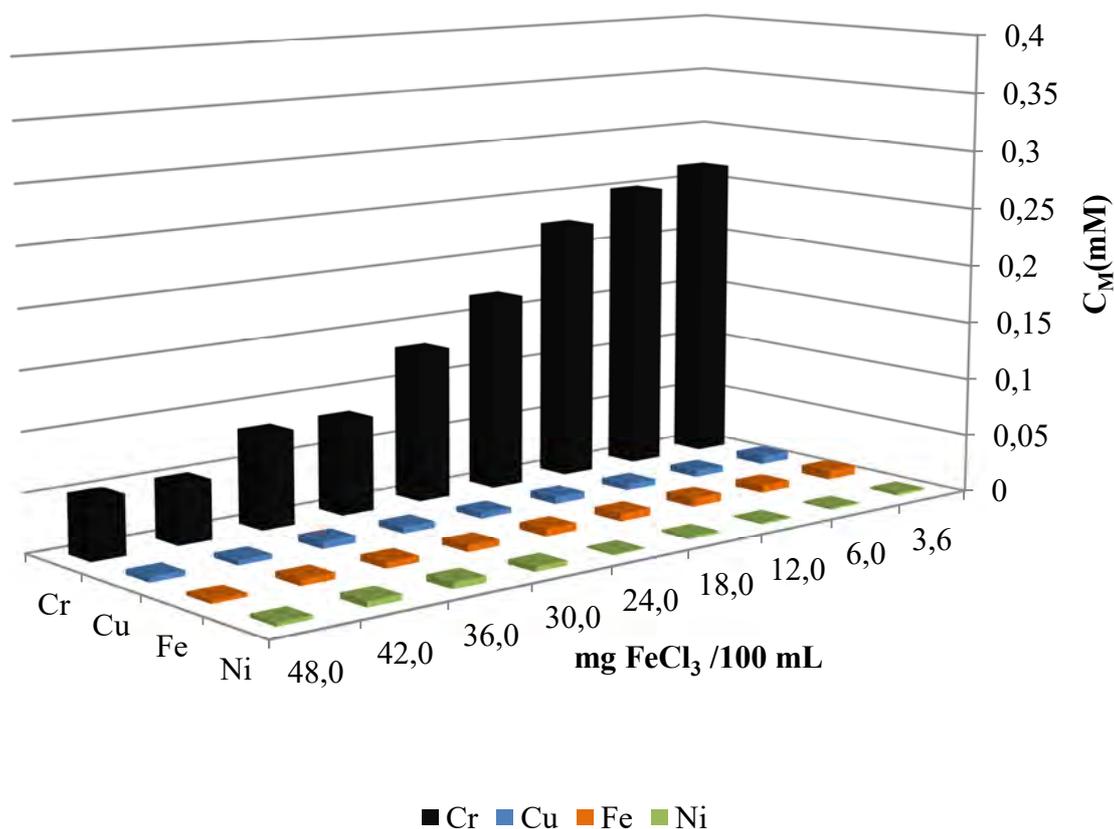


Figura 20. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis d' FeCl_3 . $C_{\text{Cr(III)}}$ 0.27 mM, $C_{\text{Cu(II)}}$ 0.01 mM, $C_{\text{Ni(II)}}$ 0.01 mM, $C_{\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.

Com es pot veure a la Figura 20, les concentracions residuals de coure, ferro i níquel, per a les diferents dosis de FeCl_3 utilitzades, són molt baixes, inferiors a 0.008 mM. La concentració final de Cr(III) és la que es veu més modificada per la dosis de FeCl_3 : quan més alta és la dosis de FeCl_3 afegida, més baixa és la concentració de crom que s'obté. Aquesta tendència es manté fins arribar a la dosis de 42,0 mg FeCl_3 /100mL. A partir d'aquesta dosi no s'observa que un augment de FeCl_3 provoqui una major disminució de la concentració de crom residual. A aquesta dosi addicionada, la concentració de crom es troba per sota de la concentració màxima que indica la normativa d'abocament.

També cal dir que quan més alta és la dosis de Fe(III) més lent és el procés de filtració ja que el precipitat que es forma presenta una mida de partícula molt petita.

Tenint en compte els resultats de la Figura 20, s'ha decidit escollir com a dosis òptima la de 42.0 mg FeCl_3 /100mL, dosi en la qual s'obté la concentració de Cr(III) més baixa mentre que les concentracions obtingudes per als altres metalls es mantenen, en tots els casos, molt baixes. Les concentracions de metalls residual després del tractament complet amb una dosis de FeCl_3 de 42,0 mg/100 ml es mostren a la Taula 19.

Taula 19. Concentracions de metalls en solució després del procés de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 42.0 mg/100 mL de FeCl_3 .

	Aigües residuals inicials	Coagulació-Floculació	Límit legislació	Compliment legislació
$C_{\text{Cr(VI)}} \text{ (mM)}$	5.488	n.d.	0.010	✓
$C_{\text{Cr(III)}} \text{ (mM)}$	n.d.	0.051	0.058	✓
$C_{\text{Cu(II)}} \text{ (mM)}$	0.190	0.004	0.047	✓
$C_{\text{Fe(III)}} \text{ (mM)}$	0.235	0.005	0.179	✓
$C_{\text{Ni(II)}} \text{ (mM)}$	0.049	0.005	0.085	✓

n.d: no detectat

Com es pot veure a la Taula 19, mitjançant la utilització de la dosi òptima de FeCl_3 , les concentracions de metalls que s'obtenen en tots els casos es troben per sota de la concentració límit que estableix la legislació.

c) Adsorció amb control de pH + precipitació + coagulació-floculació mitjançant PAC.

Les concentracions de crom total, crom hexavalent, coure, ferro, níquel en solució després de l'addició de diferents dosis de PAC es mostren a la Figura 21. A l'utilitzar PAC com agent coagulant-floculant i en contenir aquest alumini a la seva composició, es va decidir analitzar també aquest metall en la solució.

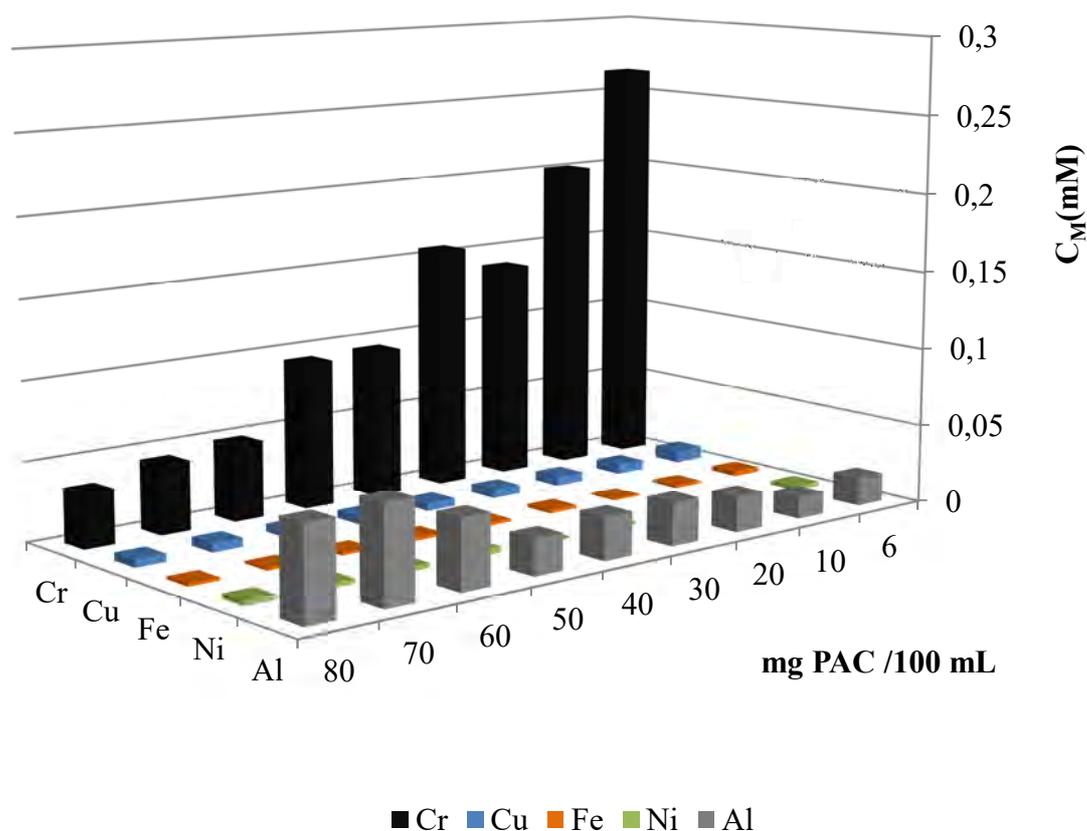


Figura 21. Concentracions de metalls en solució després del tractament de coagulació-floculació mitjançant diferents dosis de PAC. $C_{i\text{Cr(III)}}$ 0.27 mM, $C_{i\text{Cu(II)}}$ 0.01 mM, $C_{i\text{Ni(II)}}$ 0.01 mM, $C_{i\text{Al(III)}}$ 0.018 mM.

Com pot veure's a la Figura 21, de la mateixa manera que s'observa per a l' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i el FeCl_3 , la concentració de crom total disminueix en afegir una dosis més alta de PAC. Per altra banda, es pot observar com incrementa considerablement la concentració d'alumini en solució en incrementar la dosis de PAC afegida. Aquest fet és degut al contingut d'alumini del coagulant comercial (PAC), es demostra que també cal anar en compte amb la dosis que s'afegeix per no superar la concentració d'alumini màxima permesa per la legislació d'abocament. Com es pot veure a la Figura 21, les concentracions de coure, ferro i níquel residuals, per a totes les dosis de PAC són molt baixes, inferiors a 0.008 mM.

També a la Figura 21 s'observa una disminució gradual de la concentració de crom en incrementar la dosi de PAC afegida, tot i que aquesta no compleix amb la legislació d'abocament fins a dosis superiors a 60 mg/100 mL. Cal dir que en fer servir PAC com a coagulant no s'obtenen concentracions de crom tant baixes com quan s'ha utilitzat sulfat d'alumini. Així, la concentració de crom residual utilitzant una dosi òptima de sulfat d'alumini va ser 0.016 mM, mentre que amb el policlorurs d'alumini va ser 0.034 mM. Tanmateix, la concentració d'alumini residual per a la dosi òptima és més baixa quan s'utilitza PAC respecte a quan s'utilitza sulfat d'alumini, essent 0.058 mM i 0.159 mM, respectivament.

A partir dels resultats presentats a la Figura 21, s'ha escollit la dosis òptima de 80 mg PAC/100mL ja que, mitjançant aquesta dosi, s'obtenen concentracions baixes per a tots els metalls i, alhora, compleixen la normativa d'abocament. Les concentracions de metalls residuals mitjançant el tractament amb aquesta dosis òptima es mostren a la Taula 20.

Taula 20. Concentracions de metalls inicials i finals després del procés de coagulació-floculació mitjançant la dosi de 80 mg PAC/100mL.

	Coagulació- Floculació	Límit legislació	Compliment legislació
C_{Cr(VI)} (mM)	n.d.	0.010	✓
C_{Cr(III)} (mM)	0.034	0.058	✓
C_{Cu(II)} (mM)	0.005	0.047	✓
C_{Fe(III)} (mM)	0.003	0.179	✓
C_{Ni(II)} (mM)	0.002	0.085	✓
C_{Al(III)} (mM)	0.058	0.741	✓

n.d: no detectat

Com es pot veure a la Taula 20, mitjançant la utilització de la dosi de 80 mg PAC/100mL s'aconsegueix una solució amb concentracions de metalls per sota de les establertes a la legislació d'abocament.

2.2.2) Comparació dosis òptimes diferents coagulants controlant pH a la primera etapa d'adsorció.

Com s'ha pogut veure a les proves de coagulació-floculació, el metall que ha resultat més difícil d'eliminar ha estat el crom. Per aquest motiu s'ha prioritzat la seva eliminació per escollir la dosi de coagulant òptima.

Les concentracions de metalls residuals obtingudes mitjançant el tractament amb l'addició de les dosis òptimes dels diferents coagulants, juntament amb el valor límit d'abocament permès per la legislació es mostren a la Taula 21.

Taula 21. Concentracions de metalls en solució després del tractament mitjançant les dosis òptimes dels diferents coagulants utilitzats juntament amb el límit permès per la legislació.

	Coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Coagulant FeCl_3	Coagulant PAC	Límit legislació
Dosi de Coagulant (mg/L)	51.38	48.04	80.0	-
$C_{\text{Cr(VI)}} \text{ (mM)}$	n.d.	n.d.	n.d.	0.010
$C_{\text{Cr(III)}} \text{ (mM)}$	0.016	0.051	0.034	0.058
$C_{\text{Cu(II)}} \text{ (mM)}$	0.006	0.004	0.005	0.047
$C_{\text{Fe(III)}} \text{ (mM)}$	0.002	0.003	0.003	0.179
$C_{\text{Ni(II)}} \text{ (mM)}$	0.003	0.003	0.002	0.085
$C_{\text{Al(III)}} \text{ (mM)}$	0.159	-	0.058	0.741

n.d: no detectat

Com es pot veure a la Taula 21, en utilitzar les dosis òptimes dels diferents coagulants, s'obté la concentració de crom total més baixa en fer servir $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, seguit del PAC, mentre que en el cas del FeCl_3 la concentració final del metall és la més elevada.

Pel que fa a les concentracions de coure, ferro i níquel que resten en solució en fer servir els diferents coagulants són molt baixes i, en tots els casos són inferiors al límit establert a la normativa d'abocament.

Com es pot veure a la Taula 21, només s'ha determinat la concentració d'alumini en fer servir els coagulants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i PAC i la concentració obtinguda és pràcticament 4 vegades més elevada en fer servir el primer. Tot i això, les concentracions d'alumini que resten en solució en utilitzar les dosis òptimes d'aquests coagulants són molt inferiors a la concentració límit que permet la legislació, que és 0.741 mM. El fet que el marge per assolir la concentració límit d'alumini sigui bastant elevat, juntament amb el fet que la concentració límit d'abocament de crom sigui molt baixa (0.058 mM), fa que tot i que la concentració d'alumini sigui també un paràmetre molt important a tenir en compte, es prioritzí l'eliminació de crom. Així doncs, tenint en compte aquest fet, s'ha seleccionat la configuració de precipitació a pH controlat durant 48 hores seguida d'una posterior etapa de coagulació-floculació mitjançant la utilització d'una dosi de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ per portar a terme les proves de validació. A la Figura 22 es mostra l'esquema resum de l'estudi d'eliminació de metalls de les aigües residuals reals i si els resultats obtinguts compleixen o no la legislació.

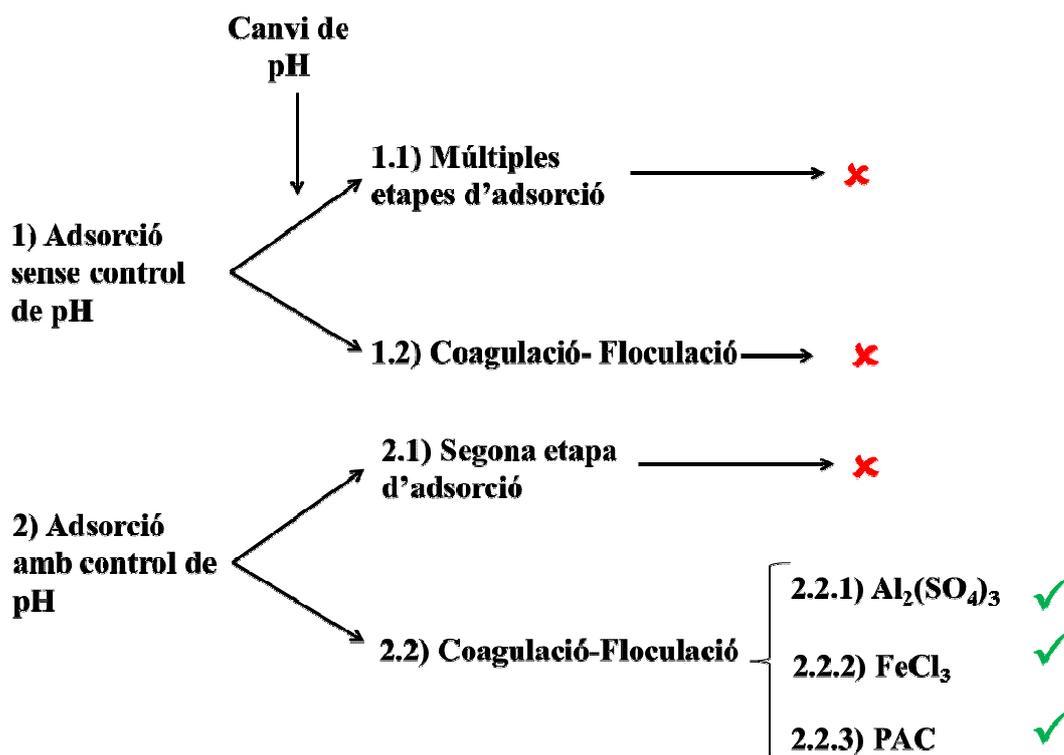


Figura 22. Esquema resum de l'estudi d'eliminació de metalls de les aigües industrials i indicació de si els resultats compleixen amb la legislació d'abocament vigent.

Com es pot veure a la Figura 22, en portar a terme l'adsorció a la primera etapa sense control de pH les concentracions obtingudes de la solució final no compleixen amb la normativa d'abocament ja que les concentracions d'alguns metalls estan per sobre del límit d'abocament legal. D'altra banda, quan a la primera etapa s'ha portat a terme l'adsorció de metalls a pH controlat, no s'han aconseguit concentracions inferiors a les establertes a la legislació en una segona etapa d'adsorció, però sí en portar a terme una segona etapa de coagulació-floculació convencional, mitjançant la utilització dels coagulants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 i PAC.

S'ha seleccionat el coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com a òptim per portar a terme els experiments d'adsorció, ja que aquest, ha permès obtenir concentracions de Cr(III) més baixes.

6.5.3 Validació del procés total d'eliminació de metalls.

Tenint en compte que els millors resultats en l'eliminació de metalls s'han obtingut quan s'ha portat a terme la primera etapa d'adsorció a pH controlat 3, amb les etapes de tractament posteriors de canvi de pH i coagulació-floculació mitjançant $Al_2(SO_4)_3$, s'ha decidit utilitzar aquesta via per portar a terme les validacions del mètode de tractament.

Per fer-ho, en un primer lloc s'ha estudiat el tractament de les aigües residuals en planta pilot mitjançant l'etapa d'adsorció a pH controlat, seguida d'una posterior etapa en que s'ha estudiat l'addició de la dosi òptima de coagulant $Al_2(SO_4)_3$. En segon lloc, s'ha realitzat el tractament de les aigües residuals modificades mitjançant la addició de Cr(VI) per simular el tractament d'unes aigües residuals amb el doble de concentració de Cr(VI). Per fer-ho ha estat necessari determinar altre cop, la dosi òptima de coagulant. En els dos casos, per tal de determinar el temps necessari per acabar el tractament, s'ha fet un seguiment de la cinètica de precipitació de metalls després de l'addició de coagulant.

6.5.3.1 Validació del procés global d'eliminació de metall d'aigües residuals en planta pilot.

Després del tractament complet de les aigües residuals mitjançant el sistema de tractament proposat i optimitzat en la planta pilot, s'han assolit les concentracions de metalls finals que es presenten a la Taula 22.

Taula 22. Concentracions de metalls inicial i en finalitzar el tractament de les aigües residuals.

	Aigües residuals inicials	Tractament Final	Límit legislació	Compliment legislació
$C_{Cr(VI)} \text{ (mM)}$	5.488	n.d.	0.01	✓
$C_{Cr(III)} \text{ (mM)}$	n.d.	0.005	0.058	✓
$C_{Cu(II)} \text{ (mM)}$	0.190	0.004	0.047	✓
$C_{Fe(III)} \text{ (mM)}$	0.235	0.002	0.179	✓
$C_{Ni(II)} \text{ (mM)}$	0.049	0.001	0.085	✓
$C_{Al(II)} \text{ (mM)}$	n.d.	0.162	0.741	✓

n.d.: no detectat

Com es pot veure a la Taula 22, en portar a terme l'eliminació de metalls en planta pilot, mitjançant el procés de dues etapes (adsorció de metalls a pH controlat 3 i coagulació-floculació), junt amb la filtració de les aigües tractades, s'aconsegueixen disminuir les concentracions de metalls per sota del límit establert a la legislació, per a tots els metalls.

Per conèixer el temps necessari per assolir la concentració final de cadascun dels metalls en l'etapa de precipitació, s'ha seguit l'evolució de les concentracions de metalls al sobrenedant durant un cert temps. A la Figura 23 es mostren imatges de com té lloc l'evolució de la barreja en suspensió després de l'addició dels reactius de coagulació-floculació.

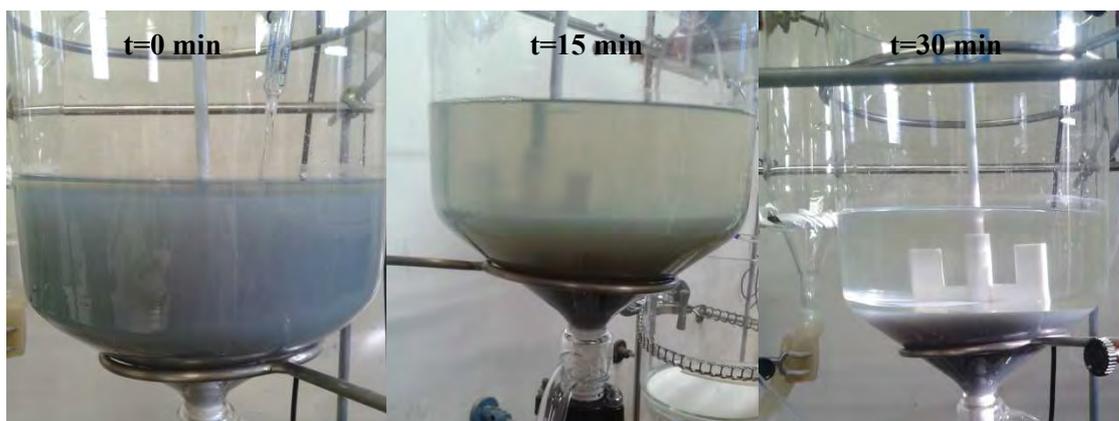


Figura 23. Evolució de la suspensió al llarg de l'etapa de sedimentació.

Com es pot observar a la Figura 23, les substàncies en suspensió que es formen després de l'addició dels reactius van precipitant formant dues zones diferenciades: una zona clarificada i els llots sedimentats. Per seguir la concentració de metalls del sobrenedant s'han agafat mostres a diferent temps i s'ha determinat la concentració de metalls, l'evolució de les concentracions es mostra a la Figura 24.

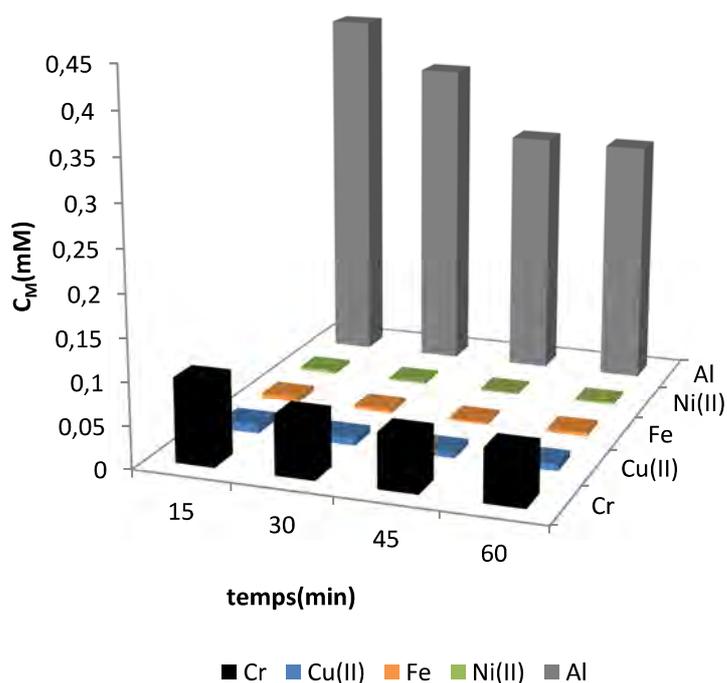


Figura 24. Evolució de la concentració metalls al sobrenedant durant l'etapa de sedimentació

A la Figura 24, es pot veure que les concentracions de metalls del sobrenedant disminueixen al llarg del temps. Després de 45 minuts de precipitació s'assoleixen les concentracions d'equilibri, confirmant que el temps de precipitació utilitzat en els

experiments de precipitació van ser suficient. Aquest temps de sedimentació havia estat seleccionat ja que s'havia determinat com a òptim en altres estudis en proves de coagulació-floculació en aigües sintètiques (Regalado *et al.*, 2004). Tot i el temps transcorregut per assegurar la sedimentació, un cert nombre de petites partícules queden en suspensió i, és necessari un posterior procés de filtració per eliminar la seva presència.

6.5.3.2 Reactor aigües residuals amb addició de Cr(VI).

Per validar el procés de tractament seleccionat per tractar aigües residuals amb una concentració de Cr(VI) més elevada, s'ha simulat una aigua residual afegint Cr(VI) a la mostra d'aigua industrial, de tal manera que s'ha doblat la concentració inicial de crom. Per mantenir les mateixes condicions de tractament s'ha mantingut la proporció entre la concentració de Cr(VI) i la massa de rapa de raïm utilitzada a l'assaig anterior, ja que es vol assegurar la reducció de la totalitat del Cr(VI) present. Per calcular la quantitat de rapa a afegir a la primera etapa d'adsorció s'ha tingut en compte la massa de rapa necessària per reduir un mmol de Cr(VI) mitjançant la Eq(1).

$$Massa\ de\ rapa(g) = \frac{CiCr(VI)(mM) \cdot Volum\ Solució\ a\ tractar\ (L)}{0,7258 \frac{mmol\ Cr(VI)}{grams\ rapa}} \quad Eq(1)$$

On la Eq(1) es compleix després de 48 hores de contacte a pH controlat.

Després de portar a terme la primera etapa d'adsorció a pH controlat, ha estat necessari determinar la dosi òptima d' $Al_2(SO_4)_3$ per a la concentració de metalls obtinguda. Les concentracions de metalls finals després del tractament complet es mostren a la Figura 25.

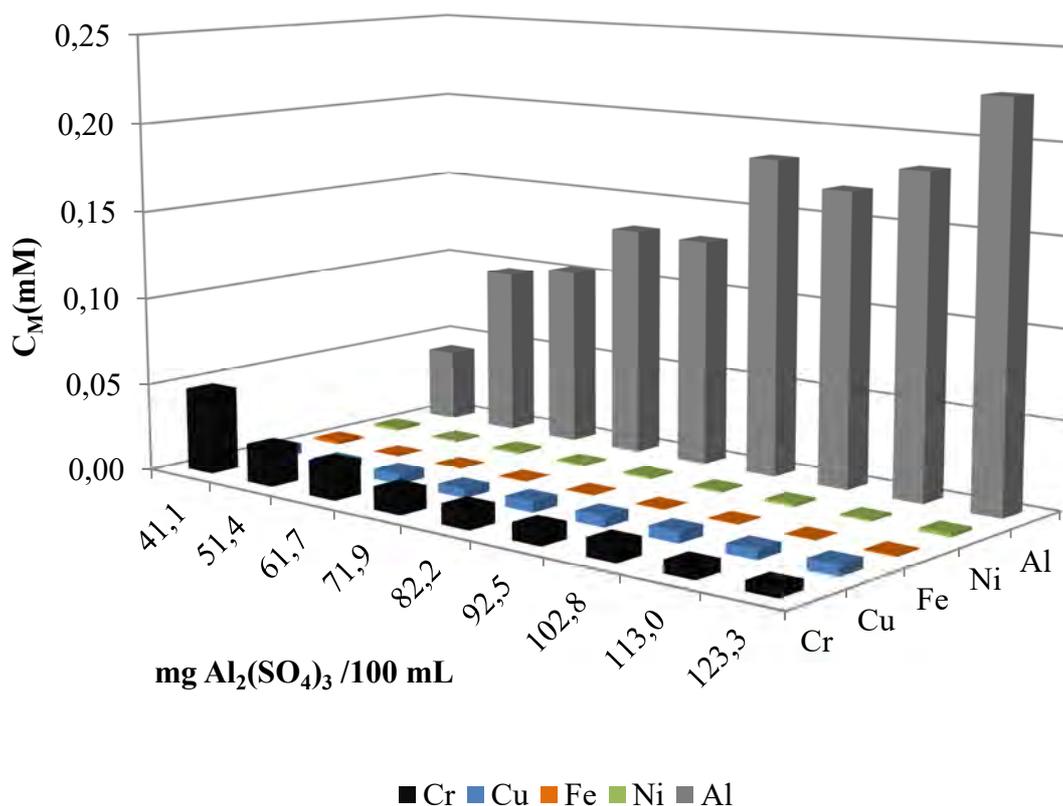


Figura 25. Concentracions de metalls després del tractament de coagulació-floculació mitjançant l'addició de diferents dosis d'Al₂(SO₄)₃. C_{iCr(III)} 2.722 mM, C_{iCu(II)} 0.112 mM, C_{iFe} 0.090 mM, C_{iNi(II)} 0.045 mM, C_{iAl(III)} 0.067 mM.

Tenint en compte els resultats obtinguts a la Figura 25, s'ha escollit com a dosi òptima 123.3 mg Al₂(SO₄)₃/100mL ja que mitjançant aquesta s'obtenen alhora concentracions de Cr(III) i Al(III) molt baixes.

Un cop s'ha determinat la dosi de coagulant òptima, s'ha aplicat el tractament a la planta pilot. En aquest cas, també s'ha seguit l'evolució de la concentració de metalls al sobrenedant després de l'addició del coagulant. L'evolució de les concentracions de metalls es mostra a la Figura 26.

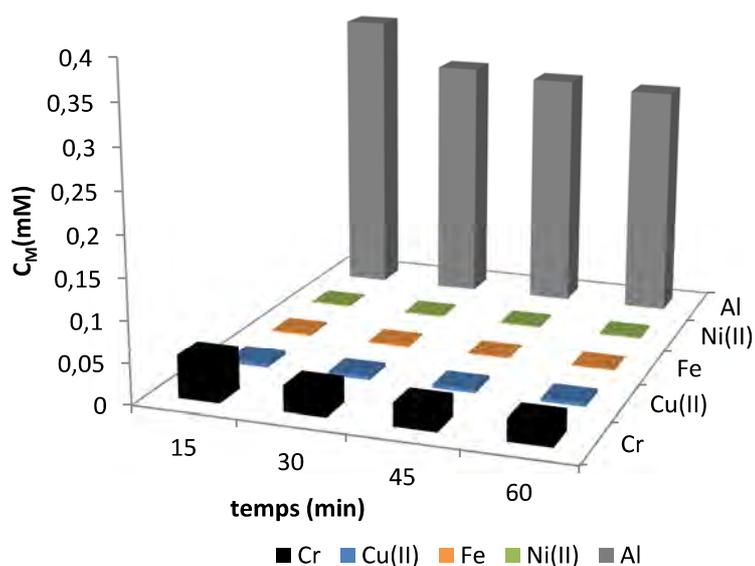


Figura 26. Evolució de la concentració metalls al sobrenedant després de l'etapa de coagulació-floculació a la planta pilot.

Com es pot veure a la Figura 26 i com s'ha observat també anteriorment, després de una hora de decantació s'assoleix la concentració d'equilibri. En aquest cas les concentracions de metalls residuals després de la decantació sí que compleixen el límit establert per la legislació. Tot i això, s'ha procedit a filtrar la solució per eliminar les petites partícules en suspensió.

Les concentracions de metalls després del tractament final es mostren a la Taula 23.

Taula 23. Concentracions de metalls inicial, després de la coagulació-floculació i límit d'abocament en portar a terme l'eliminació de metalls d'aigües residuals industrials amb crom afegit en planta pilot.

	Aigües residuals inicials	Tractament Final	Límit legislació	Compliment legislació
C_{Cr(VI)} (mM)	10.98	n.d.	0.01	✓
C_{Cr(III)} (mM)	n.d.	0.006	0.058	✓
C_{Cu(II)} (mM)	0.19	0.004	0.047	✓
C_{Fe(III)} (mM)	0.235	0.001	0.179	✓
C_{Ni(II)} (mM)	0.049	0.001	0.085	✓
C_{Al(II)} (mM)	-	0.205	0.741	✓

n.d: no detectat

Com es pot veure a la Taula 23, tot i haver doblat la concentració inicial de Cr(VI), el tractament és adequat per a l'eliminació dels metalls en les aigües residuals. Les concentracions finals dels metalls assolides es troben per sota del que estableix la normativa d'abocament per a tots els metalls.

Capítol 7: Conclusions.

Els extractius són els components majoritaris de la rapa de raïm i del marro de cafè, amb un contingut superior al 50%. L'extracció majoritària s'ha obtingut mitjançant l'extracció alcalina. Els segon grup d'extractius més abundants en la rapa de raïm són els extractius polars solubles en aigua calenta, format majoritàriament per compostos fenòlics i tanins condensats, mentre que en al marro de cafè són els extractius de caràcter apolar, formats majoritàriament àcids grassos.

A més dels extractius, els compostos majoritaris identificats en la rapa de raïm i el marro de cafè són lignina, polisacàrids provinents de la cel·lulosa i la hemicel·lulosa i minerals. Els espectres de FTIR confirmen la naturalesa complexa dels dos materials i demostren la presència de cadenes olefíniques, lignina, polifenols i polisacàrids en els dos materials.

Els resultats de la caracterització físico-química dels dos materials indiquen que la rapa de raïm pot ser més efectiva per a l'adsorció de contaminants polars mentre que el marro de cafè pot resultar més efectiu per a l'adsorció de contaminants hidrofòbics.

El procés de trituració de partícules de rapa de raïm genera partícules amb diferent composició. Les partícules petites contenen més minerals i extractius, mentre que les partícules grans contenen més material estructural (lignina i polisacàrids) i grups àcids sobre la superfície. El contingut de polifenols totals i tanins condensats també és més gran com més gran és la mida de partícula, mentre que les partícules petites s'enriqueixen en compostos polars i apolars. La diferent composició de les fraccions permet seleccionar la fracció de material més adequat a l'adsorció dels contaminants que es volen eliminar.

Les condicions òptimes d'adsorció simultània de crom hexavalent en barreja amb metalls divalents (Cu(II) i Ni(II)) mitjançant rapa de raïm i marro de cafè en batch han estat determinades. S'ha determinat pH_i 3 com a òptim per a l'eliminació dels dos metalls en barreja i el temps de contacte per assolir l'equilibri ha estat de de 48 hores en el cas de la rapa i de 6 dies per al marro de cafè. En aquestes condicions es produeix reducció de Cr(VI) a Cr(III).

Capítol 7: Conclusions

Les cinètiques d'adsorció obtingudes per a barreges Cr(VI) + M(II) revelen l'adsorció dels dos metalls té lloc de manera simultània, està relacionada i provoca un alentiment de la cinètica d'adsorció dels metalls Cu(II) i Ni(II) quan es troben en barreja respecte a quan es troben en solució simple. La reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III) en presència de metalls divalents té lloc de manera més ràpida que per a les solucions simples.

El model cinètic de pseudo-segon ordre s'ajusta correctament a les dades experimentals d'adsorció dels metalls en solucions simples i barreges. Les constants de velocitats calculades a través del model confirmen l'efecte que la presència del Cr(VI) causa en la velocitat d'adsorció dels metalls divalents.

Les isoterms d'adsorció de crom en presència de coure amb rapa de raïm presenten una forma sigmoïdal que indica que a baixes concentracions el coure afecta negativament a l'adsorció de crom, probablement per competència entre Cr(III) i Cu(II). A concentracions de crom superiors a 4 mM, la presència de coure a qualsevol concentració provoca un efecte positiu en l'eliminació de crom. Aquest efecte positiu s'incrementa en incrementar la concentració de coure. El Ni(II) crea un efecte positiu en qualsevol concentració inicial de crom. En tots els casos, la presència de coure i níquel en solució amb Cr(VI) causa un efecte positiu en l'eliminació de crom mitjançant marro de cafè.

La presència de crom hexavalent causa un efecte positiu en l'eliminació de Ni(II) i Cu(II) en els dos materials i per a totes les concentracions inicials. Per la rapa de raïm, l'adsorció de Cu(II) és més gran que l'adsorció de Ni(II), mentre que per al marro de cafè l'adsorció de Ni(II) és superior a l'adsorció de Cu(II).

El model S-Langmuir ajusta correctament les dades experimentals de les isoterms d'adsorció de crom quan es troba en barreja amb Cu(II) i el model de Langmuir l'adsorció de crom en barreja amb Ni(II). En el cas del marro de cafè el model de SIPS ajusta correctament les isoterms de crom en barreja amb metalls divalents.

En el cas dels metalls divalents el model que millor ha ajustat a les dades experimentals ha estat el model de Langmuir, tant per a la rapa de raïm com per al marro de cafè.

S'han dissenyat models d'adsorció binària que tenen en compte l'efecte sinèrgic en l'adsorció simultània del crom i metalls divalents. El model d'adsorció del crom en presència de coure per a la rapa de raïm ha tingut en compte també la competència entre

Capítol 7: Conclusions

el Cr(III) i el Cu(II) a baixes concentracions. Els models desenvolupats, ajusten correctament les superfícies d'adsorció que descriuen les dades experimentals.

L'efecte sinèrgic en l'adsorció és més gran per a les barreges crom i coure que per a barreges crom i níquel i, alhora és més gran quan l'adsorció es porta a terme amb rapa de raïm comparat amb el marro de cafè.

L'efecte sinèrgic és provocat per un conjunt de fenòmens que succeeixen simultàniament en el procés d'adsorció: la reducció de Cr(VI) a Cr(III), el canvi de pH, i la formació de complexos que poden microprecipitar sobre la superfície del material.

Els resultats SEM-EDX confirmen que en el procés d'adsorció també té lloc l'intercanvi iònic entre els ions Na^+ i K^+ presents en els materials i els cations metàl·lics de la solució. No s'observen canvis morfològics a la superfície dels materials ni la presència de precipitats després del procés d'adsorció.

La rapa de raïm pot considerar-se un millor adsorbent que el marro de cafè per a l'adsorció de Cr(VI) i metalls divalents ja que els valors de capacitat d'adsorció màxima de tots els metalls són majors i, a més, es redueix a una tercera part el temps necessari per assolir l'equilibri.

Mitjançant rapa de raïm empaquetada en columnes es pot eliminar Cr(VI) quan es troba en presència de Cu(II). Dins la columna de rapa es produeix reducció de Cr(VI) que no queda totalment retingut dins la columna.

Tot i que es produeix adsorció de Cu(II) en algunes condicions, la seva adsorció està poc afavorida i és fàcilment desorbit de la columna.

El cabal és un paràmetre fonamental per eliminar el Cr(VI) i el Cu(II) en solució: cabals baixos afavoreixen l'adsorció de crom i la reducció de Cr(VI) a Cr(III). En les condicions experimentals utilitzades en aquest treball, en disminuir el cabal s'incrementa l'adsorció de crom i coure i, s'incrementa la reducció de Cr(VI).

El temps de servei de les columnes disminueix en incrementar la concentració inicial de metall i en disminuir l'alçada de la columna.

El model de Yoon Nelson reproduïx adequadament les dades experimentals de les corbes de trencament de crom total i coure, però el model és massa simple i no ajusta els "overshoots" que es produeixen per l'alliberament del Cu(II).

El model de Bed Depth Service Time permet predir aproximadament els temps de servei de la columna per al crom total, el Cr(VI) i el Cu(II).

La capacitat d'adsorció de la rapa de raïm quan s'opera a cabals molt baixos, 1.54 mL/min i a concentracions inicials de crom inferiors a 1 mM són superiors a quan

Capítol 7: Conclusions

s'opera en batch. Aquestes condicions de tractament lentes i, el fet que s'allibera el coure que s'ha adsorbit inicialment en determinades condicions, fa que no sigui adequat el tractament dels efluent de crom en barreja amb coure mitjançant columnes de rapa de raïm.

S'han determinat la millor configuració per al tractament de les aigües residuals d'una indústria de cromats utilitzant el procés d'adsorció amb rapa de raïm. Dins les diferents possibilitats d'operació estudiades, el tractament determinat com òptim consta de dues etapes: adsorció de metalls i reducció de Cr(VI) mitjançant rapa de raïm a pH controlat 3, seguit d'una precipitació en un sedimentador mitjançant l'addició de reactius de coagulació-floculació.

La primera etapa d'adsorció a pH 3 controlat és idònia i necessària per reduir la totalitat del Cr(VI) a Cr(III).

Per a la segona etapa, entre dels diferents reactius coagulant estudiats, s'ha escollit el $Al_2(SO_4)_3$ com el més adequat per a l'eliminació de metalls en aigües resultants de l'etapa d'adsorció. La dosi òptima d'aquest coagulant varia en funció de les concentracions inicials dels metalls en solució i, s'ha de determinar en cada cas.

Per assegurar el correcte tractament d'adsorció i la reducció del Cr(VI) a Cr(III) durant l'etapa d'adsorció, cal mantenir la proporció entre els mols de Cr(VI) de la solució inicial i la massa de rapa de raïm que s'ha establert en aquest treball. Segons aquesta proporció, un gram de rapa de raïm pot reduir 0.7258 mmols de Cr(VI) de la solució inicial en 48 hores.

Es possible el tractament de les aigües residuals d'una indústria de cromats utilitzant el procés d'adsorció amb rapa de raïm i, obtenint valors de concentracions de metalls inferiors als establerts al Decret 130/2003 del Reglament dels serveis públics de sanejament.

Capítol 8: Bibliografia.

Acemioglu, B., Samil, A., Alma, M. H., Gundogan, R., 2003. Copper(II) Removal from Aqueous Solution by Organosolv Lignin and Its Recovery. *Journal of applied polymer science*. 89(6), 1537–1541.

Aguilar, M.C., Saéz, J., Lloréns, M., Sole, A., Ortuño, J.F., 2002. Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación. Servicio de publicaciones, Universidad de Murcia.

Ahmady-Asbchin, S., Tabaraki, R., Jafari, N., Allahverdi, A., Azhdehakoshpour, A., 2013. Study of nickel and copper biosorption on brown algae *Sargassum angustifolium*: application of response surface methodology (RSM). *Environmental Technology*. 34(13-16), 2423-2431.

Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R., Ahmad, J., Rao, L.A.K., 2001. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. B87, 127–137.

Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*. 40, 997 – 1026.

Aksu, Z., Açıkel, U., Kabasakal, E., Tezer, S., 2002. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Research*. 36, 3063–3073.

Aksu, Z., Gülen, H., 2002. Binary biosorption of iron(III) and iron(III)-cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modelling of synergistic interaction. *Process Biochemistry*. 38, 161-173.

Aksu, Z., Isoglu, I.A., 2005. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process biochemistry*. 40, 3031-3044.

Aksu, Z., Isoglu, I.A., 2007. Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of

Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(H) ions: equilibrium modeling, Chemical Engineering Journal. 127, 177–188.

Al-Ghouti, M.A., Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., Ahmad, M., 2010. Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous. Journal of Hazardous Materials. 176, 510–520.

Alguacil, F., Alonso, M., Lopez, F., Lopez-Delgado, A., 2008. Uphill permeation of Cr(VI) using Hostarex A327 as ionophore by membrane-solvent extraction processing. Chemosphere. 72, 684–689.

Amarowicz, R., Troszyńska, A., Shahidi, F., 2005. Antioxidant activity of almond seed extract and its fractions. Journal of Food Lipids. 12, 344–358.

Andía, Y., 2000. Tratamiento de agua coagulación y floculación. SEDAPAL, Evaluación de Platas y Desarrollo Tecnológico, Lima.

Andrade, R.G., Jr., Dalvi, L.T., Silva, J.M.C., Jr., Lopes, G.K., Alonso, A., Hermes-Lima, M., 2005. The antioxidant effect of tannic acid on the in vitro copper-mediated formation of free radicals. Archives of Biochemistry and Biophysics. 437, 1–9.

Anesini, C., Ferraro, G.E., Filip, R., 2008. Total polyphenol content and antioxidant capacity of commercially available tea (*Camelia sinensis*) in Argentina. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 56, 9225–9229.

Baik, W., Bae, J., Cho, K., Hartmeier, W., 2002. Biosorption of heavy metals using whole mold mycelia and parts thereof. Bioresource Technology. 81, 167–170.

Bailey, S. O., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water research. 33, 2469–2479.

Bizzo, W., 2003. Geração, Distribuição e Utilização de Vapor, Apostila de Curso. UNICAMP, Brasil.

Boeriu C.G., Bravo D., Gosselink R.J.A., Van Dam J.E.G., 2004. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. Industrial Crops and Products. 20, 205-218.

Borge, G., Olazabal, M., Castaño, R., Madarianga, J.M., 1994. Study of complexation and equilibria in the system Cr(VI)-Cu(II)-H₂O. Journal of Solution Chemistry. 23(11), 1213-1216.

Capitol 8: Bibliografía

- Bridgeman, T., Darvell, L., Jones, J., Williams, P., Fahmi, R., Bridgwate, A., 2007. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel* first. 86, 60–72.
- Bronco, S., Cappelli, C., Monti, S., 2006. Characterization of Supramolecular Polyphenol - Chromium(III) Clusters by Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*. 110, 13227 – 13234.
- Caetano, N.S., Silva, V.F.M., Mata, T.M., 2012. Valorisation of coffee grounds for biodiesel production. *Chemical Engineering Transactions*. 26, 267–272.
- Cai, Y., Ma, L., 2003. Metal tolerance, accumulation, and detoxification in plants with emphasis on arsenic in terrestrial plants. In *Biogeochemistry of environmentally important trace elements*. Cai Y and Braids O (Eds), Oxford University Press. London, UK.
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2009. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 171, 886–893.
- Carson, B., Ellis, H., McCann, J., 1986. *Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans*. Lewis Publishers. Chelsea, USA.
- Chakar, F.S., Ragauskas A.J., 2004. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*. 20, 131-141.
- Chavan, U.D., Shahidi, F., Nack, M., 2001. Extraction of condensed tannins from beach pea (*Lathyrus maritimus L.*) as affected by different solvents. *Food Chemistry*. 75, 509–512.
- Cimino, G., Passerini, A., Tos, G., 2000. Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water research*. 34(11), 2955-2962.
- Clifford, M.N., Kirkpatrick, J., Kuhnert, N., Roozendaal, H., Salgado, P.R., 2008. LCMS analysis of the cis isomers of chlorogenic acids. *Food Chemistry*. 106, 379–385.
- Contreras, E. Sepúlveda, L., Palma, C., Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. *International Journal of Chemical Engineering*. Volume 2012, 1-9.

Capítol 8: Bibliografia

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mereb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in environmental research*. 6, 533–540.

Dávila-Guzmán, N.E., Cerino-Córdova, F.J., Soto-Regalado, E., Rangel-Mendez, J.R., Díaz-Flores, P.E., Garza-Gonzalez, M.T., Loredó-Medrano, J.A., 2013. Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*. 41(6), 557–564.

De Gaulejac, N.S., Provost, C., Vivas, N., 1999. Comparative study of polyphenol scavenging activities assessed by different methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47, 425–431.

Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya 3894 de 29/05/2003.

Dupont, L., Guillon, E., 2003. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environmental Science & Technology*. 37, 4235–4241.

Eastmond, D., MacGregor, J., Slesinski, R., 2008. Trivalent chromium assessing the genotoxic risk of an essential trace element and widely used human and animal nutritional supplement. *Critical Reviews in Toxicology*. 38, 173–190.

Eglinton, G., Hunnema, D., 1968. Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long-chain hydroxy acids-I. *Phytochemistry*. 7, 313–322.

Eiovizt, M.S., Fish, W. 1994. Redox Interactions of Cr(VI) and Substituted Phenols: Kinetic Investigation. *Environmental Science & Technology*. 28, 2161-2169.

Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K., 2008. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials*. 152, 100–112.

Elizalde-González, M.P., Hernández-Montoya, V., 2007. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*. 36, 230–238.

Escobar, C., Mercadé, L., Gil, J.M., 2012. Informe sobre el sector vitivinícola a Catalunya, Observatori de la vinya, el vi i el cava. Informe núm 1.

Capítol 8: Bibliografia

Escudero, C., Fiol, N., Poch, J., Villaescusa, I., 2009. Modelling of kinetics of Cr(VI) sorption onto grape stalk waste in a stirred batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 170, 286–291.

Escudero, C., Gabaldón, C., Marzal, P., Villaescusa, I., 2008. Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. *Journal of Hazardous Materials*. 152, 476-485.

Escudero, C., Poch, J., Villaescusa, I., 2013. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste. *Chemical Engineering Journal*. 217, 129–138.

Fan, L., Pandey, A., Soccol, C.R., 1999. Proceedings of the 3rd International Conference on Mushroom Biology and Mushroom Products and AMGA's 26th. A. Broderick, T. Nair (Eds.). National Mushroom Industry Conference, Sydney. pp 301–311.

Fiol, N., Escudero, C., Villaescusa, I., 2008a. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. *Bioresource Technology*. 99, 5030–5036.

Fiol, N., Escudero, C., Villaescusa, I., 2008b. Re-use of exhausted ground coffee waste for Cr(VI) sorption. *Separation Science and Technology*. 43, 582–596.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2003. Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environmental Chemistry Letters*. 1(2), 135-139.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation Purification Technology*. 50, 132-140.

Fiol, N., Escudero, C., Peraferrer, C., Villaescusa, I., 2008. Vegetable wastes as low cost cation exchangers for metal removal. Recent advances in ion exchange theory and practice. Society of Chemical Industry. Regne Unit. pp 283-288.

Fradinho, D.M., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Jorge, F.C., Irle, M.A., Gil, M.H., Pedrosa de Jesus, J., 2002. Chemical characterization of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*. 16, 23-32.

Capitol 8: Bibliografia

Gagrai, M.K., Das, C., Golder, A.K., 2013. Non-linear metal binding model for Cr(III) sorption using *Spirulina platensis* biomass: Experimental and theoretical approach. Canadian Journal of Chemical Engineering. 91, Número: 12, 1904-1912.

Garg, U., Kaur, M., Garg, V., Sud, D., 2007. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. Journal of hazardous materials. 140, 60–68.

Gérentea, C., Mesnila, P., Andrèsb, Y., Thibaultc, J., Cloireca, P., 2000. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach. Reactive and Functional Polymers. 46(2), 135–144.

Gupta, K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – aluminium industry waste. Water Research. 35, 1125–1134.

Hagerman, A.E., Riedl, K.M., Jones, G.A., Sovik, K.N., Ritchard, N.T., Hartzfeld, P.W., Riechel, T.L., 1998. High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 46, 1887–1892.

Haussard, M., Gaballah, I., Kanari, N., De Donato, Ph., Barrès, O., Villieras, F., 2003. Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark. Water Research. 37, 362–374.

Herbert, H.L., 1971. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. In: Sarkanen, K.U., Ludwig, C.H. (Eds.), Infrared Spectra. John Wiley & Sons, New York. pp. 267–297.

Hinz, C., 2001. Description of sorption data with isotherm equations. Geoderma. 99, 225-243.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry. 34, 451-465.

Ho, Y.S., Ofomaja A.E., 2005. Effects of calcium competition on lead sorption by palm kernel fibre. Journal of Hazardous Materials. B120, 157–162.

Hodges, L., 1977. Environmental Pollution, 2nd edn. Edition Holt Reinhart. Winston.

Capítol 8: Bibliografia

Hubbe, M.A., Beck, K.R., O'Neal, W.G., Sharma, Y.Ch., 2012. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 2. Dyes. *BioResources*. 7(2), 2592-2687.

Hubbe M.A., Hasan, S.H., Ducoste, J.J., 2011. Metal ion sorption: A review.1. Metals. *BioResources*. 6(2), 2161-2287.

IUPAC, 1997. *Compendium of Chemical Terminology*. 2a ed. Blackwell Science. Oxford, UK.

Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 68, 167–182.

Jorge, F.S., Santos, T.M., de Jesus, J.P., Banks, W.B., 1999. Reactions between Cr(VI) and wood and its model compounds. *Wood Science and Technology*. 33, 501-517.

Kacuráková, M., Capek, P., Sasinková, V., Wellner, N., Ebringerová, A., 2000. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*. 43, 195–203.

Kadirvelu, K. T., 2001. Removal of heavy metal from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*. 76, 63-65.

Kamari, A., Wan Ngah, W. S., 2010. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) onto Treated *Shorea dasyphylla* Bark: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamic Studies. *Separation Science and Technology*. 45, 486–496.

Kante, K., Nieto-Delgado, C., Rangel-Méndez, J.R., Bandosz, T.J., 2012. Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H₂S separation process. *Journal of Hazardous Materials*. 201, 141-147.

Karamac, M., 2009a. Chelation of Cu(II), Zn(II) and Fe(II) by tannin constituents of selected edible nuts. *International Journal of Molecular Sciences*. 10(12): 5485–5497.

Karamac, M., 2009b. In vitro study on efficacy of tannin fractions of edible nuts as antioxidants. *Eur. Journal of Lipid Sciences and Technology*. 111, 1063–1071.

Kemsley, E.K., Ruault, S., Wilson, R.H., 1995. Discrimination between Coffee anaphora variant robusta beans using infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. 54, 321–326.

Capitol 8: Bibliografia

Khan, S., Farooqi, A., Danish, M.I., Zeb, A., 2013. Biosorption of copper(II) from aqueous solution using citrus sinensis peel and wood sawdust: utilization in purification of drinking and waste water. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*. 16 (2), 297-306.

Ko, C., Chen, P., Chen, S., Chang, F., Lin, F., Chen, K., 2010. Extraction of chromium copper and arsenic from CCA-treated wood using biodegradable chelating agents. *Bioresource Technology*. 101, 1528-1531.

Kofugita, H., Ettyu, K., Ota, M., 1999. Characterisation of the major components in bark from five Japanese tree species for chemical utilisation. *Wood Science and Technology*. 33, 223–228.

Kolattukudy, P., Agrawal, V., 1974. Structure and composition of aliphatic constituents of potato tuber skin (suberin). *Lipids*. 9, 682–691.

Kondamundi, N., Mohapatra, S.K., Misra, M., 2008. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56, 11757-11760.

Krishnani, K., Meng, X., Christodoulatos, C., Boddu, V., 2008. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. 153, 1222–1234.

Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, J., Stroeve, P., 2009. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and Biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry research*. 48(8), 3713–3729.

Kumar, R., Bishnoi, N., Kiran Bishnoi, G., 2008. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*. 135, 202–208.

Kyzas, G.Z., 2012. Commercial coffee wastes as materials for asorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials*. 5, 1826-1840.

Lagergren, S., 1898. Zur théorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. 24(4), 1-39.

Lago R., Antoniassi R., Freitas S., 2001, Proximate composition and of amino acids in green coffee, roasted and soluble coffee grounds. *Embrapa-Agroindústria de Alimentos*. II Simpósio de pesquisa dos Cafês do Brasil. pp 1473-1478.

Capítol 8: Bibliografia

Lalvani, S. B., Hubner, A., Wiltowski, T. S., 2000. Chromium Adsorption by Lignin. *Energy Sources*. 22, 45-56.

Laurent, J., Casellas, M., Dagot, C., 2009. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties. *Journal of Hazardous Materials*. 652-660.

Lavid, N., Schwartz, A., Yarden, O., Tel-Or, E., 2001. The involvement of polyphenols and peroxidase activities in heavy-metal accumulation by epidermal glands of the waterlily (*Nymphaeaceae*). *Planta*. 212, 323-331.

Lee, B-G., Rowell, R.M., 2004. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using lignocellulosic fibers. *Journal of Natural Fibers*. 1(1), 97-108.

Liu, X., Bi, X.T., 2011. Removal of inorganic constituents from pine barks and switch-grass. *Fuel Processing Technology*. 92, 1273–1279.

Lopes, G.K.B., Schulman, H.M., Hermes-Lima, M., 1999. Polyphenol tannic acid inhibits hydroxyl radical formation from Fenton reaction by complexing ferrous ions. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1472, 142–152.

López-García, M., Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., 2010. Reduction of Cr(VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*. 165, 517–523.

Lyman, D.J., Benck, R., Dell, S., Merle, S., Murray-Wijelath, J., 2003. FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 21, 3268–3272.

Machado, M., Soares, H., Soares, E., 2010. Removal of Chromium, Copper, and Nickel from an Electroplating effluent Using a Flocculent Brewer's Yeast Strain of *Saccharomyces cerevisiae*. *Water, air & soil pollution*. 212, 199 – 204.

Machado, R., Santos, C., Correia, M.J.N., Carvalho J.R., 2003. Biosorption of copper by grape stalks and pine bark biomasses. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. 3(1), 108-118.

Makris, D.P., Boskou, G., Andrikopoulos, N.K., 2007. Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agrí-food solid waste extracts. *Journal of Food Compostion and Analysis*. 20, 125–132.

Capítol 8: Bibliografia

Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2010. Nickel(II) adsorption mechanism from aqueous solution by a new adsorbent waste acorn of *quercus ithaburensis*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 29(3), 297-306.

Malkoc, E., Nuhoglu, Y., Dundar, M., 2006. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. B138, 142–151.

Mañunga, T., Gutiérrez, H.M., Rodríguez, J.A., Villarreal, V., Villarreal, A., 2010. Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. *Ingeniería e investigación*. 30, 87-95.

Martín, M.J., Pablos, F., González, A.G., Valdenebro, M.S., León-Camacho, M., 2001. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation.

Talanta. 54, 291–297.

Martin-Lara, M.A., Hernainz, F., Blazquez, G., Tenorio, G., Calero, M., 2010. Sorption of Cr (VI) onto Olive Stone in a Packed Bed Column: Prediction of Kinetic Parameters and Breakthrough Curves. *Journal of Environmental Engineering*. 136(12), 1389-1397.

Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., Poch, J., 2006. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*. B 133, 203–211.

Massara, H. M., 2008. Hexavalent chromium removal by viable, granular anaerobic biomass. *Bioresource Technology*. 99(18), 8637–8642.

Matlock, M. H., 2002. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water research*. 36, 4757–4764.

Mavhungu, A., Mbaya, R. K. K., Moropeng, M. L., 2013. Recovery of platinum and palladium ions from aqueous solution using grape stalk waste. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 4(6), 354-358.

Meena, A., Mishra, G., Rai, P., Rajagopal, C., Nagar, P., 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 122 (1–2), 161–170.

Capitol 8: Bibliografia

- Memon, S., Bhangar, M., Khuhawar, M., 2005. Preconcentration and separation of Cr(III) and Cr(VI) using sawdust as a sorbent. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 383, 619–624.
- Mendie, A.U., 2005. The Nature of Water. In: *The Theory and Practice of Clean Water Production for Domestic and Industrial Use*. Lagos:Lacto-Medals Publishers. pp 1-21.
- Mila, I., Scalbert, A., Expert, D., 1996. Iron withholding by plant polyphenols and resistance to pathogens and rots. *Phytochemistry*. 42, 1551–1555.
- Miranda, I., Gominho, J., Mirra, I., Pereira, H., 2012. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes. *Industrial Crops and Products*. 36, 395–400.
- Miranda, I., Gominho, J., Mirra, I., Pereira, H., 2013. Fractioning and chemical characterization of barks of *Betula pendula* and *Eucalyptus globulus*. *Industrial Crops and Products*. 41, 299–305.
- Miretzky, P., Cirelli, A., 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 180(1-3),1-19.
- Momodu, M., Anyakora, C., 2010. Heavy Metal Contamination of Ground Water: The Surulere Case Study. *Research Journal Environmental and Earth Sciences*. 2(1), 39-43.
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. 42, 83–94.
- Mussatto S., Machado E., Martins S., Teixeira J., 2011. Production, composition and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*. 4(5), 661-672.
- Muter, O., Lubinya, I., Millers, D., Grigorjevab, L., Ventinya, E., Rapoport, A., 2002. Cr(VI) sorption by intact and dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of other metals. *Process Biochemistry*. 38(1), 123-131.
- Nakano, Y., Takeshita, K., Tsutsumi, T., 2001. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. *Water research*. 35(2), 496-500.
- NEWMOA, T. N., 2003. *Pollution Prevention Technology Profile Trivalent Chromium Replacements for Hexavalent Chromium Plating*.

Capítol 8: Bibliografia

- Nurchi, V.M., Crisponi, G., Villaescusa, I., 2010. Chemical equilibria in wastewaters during toxic metal ion removal by agricultural biomass. *Coordination Chemistry Reviews*. 254, 2181–2192.
- Nurchi, V.M., Villaescusa, I., 2008. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*. 252, 1178-1188.
- Olazabal, M., Nikolaidis, N., Suib, S., & Madariaga, J. (1997). Precipitation Equilibria of the Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of the Precipitates. *Environmental Science & Technology*. 31, 2898-2902.
- Olivella, M.A., Jové, P., Sen, 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.
- Park, D., Yun, Y.S., Jo, J. H., Park, J. M., 2005. Effects of ionic strength, background electrolytes, heavy metals and redox-active species on the reduction of hexavalent chromium by *Ecklonia* biomass. *Journal of microbiology and biotechnology*. 15, 780 - 786.
- Park, D., Yun, Y.S., Jo, J.H., Park, J.M., 2006. Biosorption Process for Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cr(VI): Laboratory-Scale Feasibility Test. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45, 5059 – 5065.
- Park, D., Yun, Y.S., Lee, D.S., Lim, S.R., Park, J.M., 2006. Column study on Cr(VI)-reduction using the Brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Journal of Hazardous Materials*. B137, 1377–1384.
- Parvathi, K. Nagendran, R. 2007. Biosorption of Chromium from Effluent Generated in Chrome Electroplating Unit using *Saccharomyces cerevisiae*. *Separation Science and Technology*. 42, 625–638.
- Pehlivan, E., Altun, T., 2008. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*. 155, 378–384.

Capítol 8: Bibliografia

Pereira H., 1981. Dosage des tanins du liège de *Quercus suber*. L. Anais Instituto Superior de Agronomia de Lisboa. 40, 1- 15.

Pereira, H., 2007. Cork: Biology, Production and Uses. Elsevier Public. Amsterdam.

Ping, L., Brosse, N., Sannigrahi, P., Ragauskas, A., 2011. Evaluation of grape stalks as a bioresource. *Industrial Crops and Products*. 33, 200–204.

Poch, J., Villaescusa, I., 2012. Orthogonal Distance Regression A Good Alternative to Least Squares for Modeling Sorption Data. *Journal of Chemical & Engineering data*. 57, 490-499.

Prozil, S. O., Evtuguin, D. V., & Cruz Lopes, L. P., 2012. Chemical composition of grape stalks of *Vitis vinifera* L. from red grape pomaces. *Industrial Crops and Products*. 35, 178-184.

Psareva, T.S., Zakutevskyy, O.I., Chubar, N.I., Strelko, V.V., Shaposhnikova, T.O., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N., 2005. Uranium sorption on cork biomass. *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 252, 231–236.

Regalado, E.S., Ramírez, T.L., Barbarín, J.M., Alcalá, M., 2004. Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. *Ingenierías*. VII(23), 46-51.

Rais, A., Rifaqat Ali, K. R., Mir, M. M., 2005. Removal and Recovery of Cr(VI) from Synthetic and Industrial Wastewater using Bark of *Pinus roxburghii* as an Adsorbent. *Canadian Association on Water Quality (CAWQ)*. 40, 462–468.

Razmovski, R., Sciban, M., 2008. Biosorption of Cr(VI) and Cu(II) by waste tea fungal biomass. *Ecological engineering*. 34, 179-186.

Reddy, D., Ramana, D., Seshaiyah, K., Reddy, A., 2011. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*. 268, 150-157.

Rendleman, J., 1978. Metal-polysaccharide complexes Part I. *Food Chemistry*. 3(1), 47–79.

Rowe, J.W., Conner, A.H., 1979. Extractives in eastern hardwoods: A Review. General technical report, FPL 18. U.S. Department of Agriculture Madison. Wisconsin.

Sag, Y., Aktay, Y., 2002. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*. 12, 143–153.

Capitol 8: Bibliografia

Sag, Y., Ataçoğlu, I., Kutsal, T., 2000. Equilibrium parameters for the single- and multicomponent biosorption of Cr(VI) and Fe(III) ions on *R. arrhizus* in a packed column. *Hydrometallurgy*. 55, 165–179.

Sag, Y., Akçael, B., Kutsal, T., 2001. Evaluation, interpretation, and representation of three-metal biosorption equilibria using a fungal biosorbent. *Process Biochemistry*. 37, 35-50.

Sag, Y., Kutsal, T., 1996. The selective Biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions binary mixtures by *R. arrhizus*. *Process biochemistry*. 31(6), 561-572.

Salamatinia, B., Kamaruddin, A.H., Abdullah, A.Z., 2008. Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal*. 145, 259–266.

Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., Soylak, M., 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 144(1), 1–9.

Sarkar, R., 1984. *General and Inorganic Chemistry Part I and Part II*. Kolkata: New Central Book Agency (Pvt.) Ltd.

Sarneckis, C.J., Dambergis, R.G., Jones, P., M. Mercurio, M., Herderich M.J., Smith, P.A., 2006. Quantification of condensed tannins by precipitation with methyl cellulose: development and validation of an optimised tool for grape and wine analysis. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 12, 39–49.

Selomulya, C., Meeyoo, V., Amal, R., 1999. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 74, 111-122.

Sen, A., Miranda, I., Santos, S., Grac, a, J., Pereira, H., 2010. The chemical composition of cork and phloem in the rhytidome of *Quercus cerris* bark. *Industrial Crops and Products*. 31, 417–422.

Sen, A., Olivella, M.A., Fiol, N., Miranda, I., Villaescusa, I., Pereira, H., 2012. Removal of chromium(VI) in aqueous environments using cork and heat-treated cork samples from *Quercus Cerris* and *Quercus suber*. *Bioresources*. 7(4), 4843-4857.

Capítol 8: Bibliografia

Shen Y.S., Wang S.L., Huang S.T., Tzou Y.M., Huang J.H., 2010. Biosorption of Cr(VI) by coconut coir: Spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr(VI) with lignocellulosic material. *Journal of Hazardous Materials*. 179, 160–165.

Silverstein, M.R., Webster, F.X., Kiemle, D., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, seventh ed. Wiley, Hoboken NJ, USA.

Simões, J., Madureira, P., Nunes, F.M., Domínguez, M.R., Vilanova, M., Coimbra, M.A., 2009. Immunostimulatory properties of coffee mannans. *Molecular Nutrition and Food Research*. 53, 1036–1043.

Solt, G.S., Shirley, C.B., 2002. *An Engineer's Guide to Water Treatment*. Brookfield Gower Publishing. USA, 2002.

Somton, K., Sanguanwit, P., Sujirote, K., Mccuiston, R., 2010. Effect of average particle size on the porosity and apparent density of alumina sand blasting nozzles. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 20(3),1-3.

South, P.K.; Miller, D.D., 1998. Iron binding by tannic acid: Effects of selected ligands. *Food Chemistry*. 63, 167–172.

Sreekanth, R., Pattabhi, V., Rajan, S., 2008. Molecular basis of chromium insulin interactions. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 369, 725–729.

Spigno, G., Pizzorno, T., De Faveri, D.M., 2008. Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. *Bioresource Technology*. 99, 4329–4337.

Suárez García, O.J., 2006. Obtención de un recubrimiento de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente. *Ingeniería e investigación*. 26(2), 75-83.

Suksabye, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., Chayabutra, S., 2007. Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 637–644.

Sun, R.C., Salisbury, D., Tomkinson, J., 2003. Chemical composition of lipophilic extractives released during the hot water treatment of wheat straw. *Bioresource Technology*. 88, 95–101.

Svecova, L., Spanelova, M., Kubal, M., Guibal, E., 2006. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. *Equilibrium studies. Separation and Purification Technology*. 52, 142-153.

Capitol 8: Bibliografia

Tamilselvan, N., Saurav, K., Kannabiran, K., 2012. Biosorption of Cr (VI), Cr (III), Pb (II) and Cd (II) from Aqueous Solutions by *Sargassum wightii* and *Caulerpa racemosa* Algal Biomass. The Journal of Ocean University of China. 11(1), 52-58.

Tang, P., Lee, C., Low, K., Zainal, Z., 2003. Sorption of Cr(VI) and Cu(II) in aqueous solution by ethylenediamine modified RCE hull. Environmental technology. 24, 1243-1251.

Ting Y.P., Prince, I.G., Lawson, F., 1991. Uptake of cadmium and zinc by the algae *C. vulgaris*: Part II: Multi-ion species. Biotechnology and Bioengineering, 37, 445–55.

Tondi, G., Oo, C.W., Pizzi, A., Trosac, A., Thevenond, M.F., 2009. Metal adsorption of tannin based rigid foams. Industrial crops and products. 29(2-3), 336-340.

Tsai, W.T., Liu, S.C., Hsieh, C.H., 2012. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 93, 63–67.

Utomo, H.D., Hunter, K.A., 2006. Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents. Environmental Technology. 27, 25-32.

Utomo, H.D., Hunter, K.A., 2010. Particle concentration effect: Adsorption of divalent metal ions on coffee grounds. Bioresource Technology. 101, 1482-1486.

Vegliò, F., Beolchini, F., 1997. Removal of metals by biosorption a review. Hydrometallurgy. 44(3), 310-316.

Velázquez-Cedeo, M.A., Mata, G., Savoie, J.M., 2002. Waste-reducing cultivation of *Pleurotus ostreatus* and *Pleurotus pulmonarius* on coffee pulp: changes in the production of some lignocellulolytic enzymes. World Journal of Microbiology & Biotechnology. 18, 201–207.

Viashya, R., Prasad, S., 1991. Adsorption of Cu(II) on saw dust. Indian Journal of Environmental Protection. 11, 284-289.

Vieira, R., Volesky, B., 2000. Biosorption: a solution to pollution? International Microbiology. 3(1), 17-24.

Capitol 8: Bibliografia

- Vieira, M.G., Oisiovici, R.M., Gimenes, M.L., Silva, M.G., 2008. Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum sp.* packed-bed column. *Bioresource Technology*. 99, 3094–3099.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., 2005. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine algae *Turbinaria ornate*. *Chemical Engineering Journal*. 106, 177–184.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*. 38, 992–1002.
- 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, 135-142.
- Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents. Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*. 59, 203–216.
- Volesky, B., 2004. Sorption Biosorption. BV Sorbex Inc. Montreal, St. Lambert.
- Volesky, B., May, H., Holan, Z., 1993. Cadmium Biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*. 41, 826-829.
- Wan Ngah, W., Hanafiah, M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technology*. 99, 3935–3948.
- Wang, N., Lim, L.T., 2012. Fourier transform infrared and physicochemical analyses of roasted coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 60, 5446–5453.
- Wang, X., Cook, R., Tao, S., Xing, B.S., 2007. Sorption of organic contaminants by biopolymers: role of polarity, structure and domain spatial arrangement. *Chemosphere*. 66, 1476-1484.
- Wang, X., Xing, B., 2007. Importance of structural makeup of biopolymers for organic contaminant sorption. *Environmental Science & Technology*. 41, 3559–3565.
- WHO, 2007. Quality Assurance of Pharmaceuticals: A Compendium of Guidelines and Related Materials. 2nd Updated Edn., Geneva, 2. A WHO. Geneva: World Health Organisation.

Williams, C. A., 1998. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Research*. 32, 216–224.

Wu, S., Mickley, L.J., Jacob, D.J., Rind, D., Streets, D.G., 2008. Effects of 2000–2050 changes in climate and emissions on global tropospheric ozone and the policy-relevant background surface ozone in the United States. *Journal of Geophysical Research*. 113, 1-12.

Xu, Z., Cai, J.G., Pan, B.C., 2013. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. 14(3), 155-176.

Yokazawa, T., Chen, C.P., Dong, E., Tanaka, T., Nonaka, G.I., Nishioka, I., 1998. Study on the inhibitory effect of tannins and flavonoids against the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Biochemical Pharmacology*. 56, 213–222.

Yurtsever, M., Sengil I.A., 2009. Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*. 163(1), 58-64.

Zhang, L.L., Lin, Y.M., Zhou, H.C., Wei, S.D., Chen, J.H., 2010. Condensed tannins from mangrove species *Kandelia candel* and *Rhizophora mangle* and their antioxidant activity. *Molecules*. 15, 420–431.

Zhang, W., Chen, J., Pan, B., Chen, Q., He, M., Zhang, Q., 2006. Modeling cooperative adsorption of aromatic compounds in aqueous solution to nonpolar adsorbent. *Separation Purification Technology*. 49, 130-135.

Zhang, W.M., Zhang, Q.J., Pan, B.C., Lv, L., Pan, B.J., Xu, Z.W., Zhang, Q.X., Zhao, Zhang, Z.W., Q.R., 2007. Modelling synergistic adsorption of phenol/aniline mixtures in the aqueous phase onto porous polymer adsorbents. *Journal of Colloid & Interface Science*. 306, 216–221.

Annex I: Publicacions derivades de la
tesi

David Pujol, Marc Bartrolí, Núria Fiol, Florencio de la Torre, Isabel Villaescusa, Jordi Poch. "Modelling synergistic sorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) onto exhausted coffee wastes from binary mixtures Cr(VI)–Cu(II) and Cr(VI)–Ni(II)". *Chemical Engineering journal*, 230: 296-405 (2013)

[doi:10.1016/j.cej.2013.06.033](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.033)

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713008048>

Received 17 April 2013, Revised 10 June 2013, Accepted 12 June 2013, Available online 24 June 2013

Copyright © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Highlights

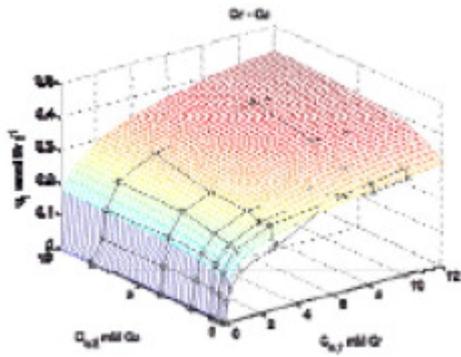
- Developed synergistic extended Sips and Langmuir models for binary sorption modelling.
- Satisfactory model fitting to the experimental data.
- Method for calculating Cr(VI) and Cr(III) concentration at equilibrium.
- Study of the role of protons in the overall sorption.
- Application to other multicomponents systems in which Cr(VI) reduction takes place.

Abstract

Simultaneous sorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) onto exhausted coffee waste from binary mixtures was investigated. Equilibrium studies were carried out in binary mixtures in which Cr(VI) and the second metal ion concentration was varied between 0.5 and 12 mM and 0.5 and 8 mM, respectively. Equilibrium isotherms for each metal of the binary mixtures were determined by fixing the initial concentration of the second metal ion. Results showed that both components of the binary mixture exert a synergistic effect on each other. The best fit for Cr(VI) experimental data was provided by the Sips isotherm model while the Langmuir isotherm was the most effective to fit Cu(II) and Ni(II) experimental data. A multi-component model based on Sips and Langmuir isotherms models has been developed for describing the cooperative effect between the components of Cr(VI)–Cu(II) and Cr(VI)–Ni(II) binary mixtures. The proposed model fits successfully the experimental data. The relationships between variables of the sorption process determined in this work allow calculating both Cr(VI) and Cr(III) concentration at equilibrium and estimating a break concentration from which Cr(VI) appears in solution. The present work could be helpful for the design and prediction of sorption processes performance especially when chromium is forming a binary mixture with metal cations and its sorption is in part or totally based on its reduction to the trivalent form.

Graphical abstract

Experimental data and predictive equilibrium surfaces for Cr(VI) sorption onto exhausted coffee wastes from the binary mixture Cr(VI)–Cu(II).



Keywords

- Synergistic multi-component sorption equilibrium model;
- Exhausted coffee waste;
- Chromium oxidation states;
- Binary mixtures;
- Divalent metals;
- Chromium reduction

D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M.À. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa, H. Pereira. "The chemical composition of exhausted coffee waste". *Industrial Crops and Products*, 50: 423-429 (2013)

doi:10.1016/j.indcrop.2013.07.056

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013003932>

Received 19 February 2013, Revised 24 July 2013, Accepted 25 July 2013, Available online 26 August 2013

Copyright © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Highlights

- Chemical characterization of exhausted coffee from soluble coffee production.
- High amount of lipophilic extractives shows EC as a promising source for biodiesel production.
- Alkaline extractives account for half of the total extractives.
- Potential of exhausted coffee for production of lipids and phenolics.

Abstract

The chemical composition of exhausted coffee waste generated in a soluble coffee industry was investigated. The chemical characterization included elemental analysis, mineral composition and ash content, summative composition; acidic functional groups, lipophilic extractives, total polyphenols, condensed tannins determination and FTIR analysis. The spent coffee samples showed high carbon (>58%), low nitrogen (<2%), and low ash (<1%) contents and low polarity coefficient $(O + N)/C$ (<0.5). The summative composition reveals that extractives are the main components of exhausted coffee wastes (54%). This percentage includes lipophilic fractions (24%), ethanol and water soluble compounds (5%), and compounds solubilized in 1% NaOH (26%). Lignin and polysaccharides were found in a similar proportion between 20 and 26%. The GC analysis of monosaccharide showed about 60% glucose and 40% mannose. The main components in the lipophilic extractives are free fatty acids (>60%) of which more than 30% was identified to be n-hexadecanoic acid. Total polyphenols and tannins represent <6% and <4% of the exhausted coffee wastes, respectively. Assignments of the bands of the obtained FTIR spectra confirm the presence of lipids, polysaccharides and chlorogenic acid. Exhausted coffee wastes showed characteristics for various potential applications such as biodiesel production, as a source of antioxidants and as a biosorbent of hydrophobic pollutants.

Keywords

- Exhausted coffee; Chemical composition; Extractives; Polyphenols; Tannins; FTIR

David Pujol, Chang Liu, Nuria Fiol, M. Àngels Olivella, Jorge Gominho, Isabel Villaescusa, Helena Pereira. "Chemical characterization of diferent granulomètric fractions of grape stalks waste". *Industrial Crops & Products*, 50: 494-500 (2013)

[doi:10.1016/j.indcrop.2013.07.051](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.051)

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013003889>

Received 22 May 2013, Revised 12 July 2013, Accepted 21 July 2013, Available online 28 August 2013

Copyright © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Highlights

- Chemical characterization of three different of granulometric fractions of grape stalks waste.
- Extractives are the main components of grape stalks.
- The milling process results in enrichment of extractives and ash in the finer particles.
- The milling process results in enrichment of structural components in the largest fractions.
- Fractioning of grape stalks waste is a way to enrich the material in target valuable components.

Abstract

The chemical composition of grape stalks wastes from wine production was investigated after milling and separation in three different size material fractions. The chemical characterization included summative composition, total polyphenols, condensed tannins, lipophilic extractives ash composition, determination of acidic functional groups and FTIR analysis. Extractives are the main components of grape stalks, especially polar extractives soluble in hot water and in 1% NaOH. The milling and separation process results in an enrichment of extractives and ash in the finest fraction and conversely, an enrichment of structural components in the largest fractions.

The bands obtained by FTIR analysis confirm the presence of lignin, polysaccharides and polyphenolic compounds.

The results of this research show that fractioning of grape stalks waste is a way to enrich the material in target valuable components and to improve efficiency of resource utilization.

Keywords

- Grape stalks; Chemical composition; Granulometric fractions; Extractives; FTIR