



Universitat de Girona

ADSORBENTS A PARTIR DE FANGS BIOLÒGICS EXCEDENTS DE DEPURADORA MITJANÇANT L'APLICACIÓ DE MICROONES: ESTUDI D'OBTENCIÓ, CARACTERITZACIÓ I APLICACIÓ EN FASE LÍQUIDA

Elvira SERRA BIGAS

ISBN: 84-689-0619-0

Dipòsit legal: GI-I393-2004

<http://hdl.handle.net/10803/7781>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat de Girona

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA, AGRÀRIA I
TECNOLOGIA AGROALIMENTÀRIA

LABORATORI D'ENGINYERIA QUÍMICA I AMBIENTAL

TESI DOCTORAL

**Adsorbents a partir de fangs biològics excedents
de depuradora mitjançant l'aplicació de
microones: estudi d'obtenció, caracterització i
aplicació en fase líquida**

Memòria presentada per Elvira Serra Blgas
per optar al títol de Doctora Enginyera Industrial per la Universitat de Girona

Girona, Octubre de 2003

MARIA J. MARTÍN SÀNCHEZ i MARIA DOLORS BALAGUER CONDOM.

Professors d'Enginyeria Química de la Universitat de Girona

CERTIFIQUEN:

Que la llicenciada Elvira Serra Bigas ha dut a terme, sota la seva direcció, el treball, que amb el títol " Adsorbents a partir de fangs biològics excedents de depuradora mitjançant l'aplicació de microones: estudi d'obtenció, caracterització i aplicació en fase líquida", presenta en aquesta memòria, la qual constitueix la seva Tesi per optar al Grau de Doctor Enginyer Industrial.

I perquè en prenguem coneixement i tingui els efectes que correspongui, presentem davant la Facultat de Ciències de la Universitat de Girona l'esmentada Tesi, signant aquesta certificació a

Girona, 24 d'Octubre de 2003

María J. Martín Sánchez

Maria Dolors Balaguer Condom

Agraïments

Crec que els agraïments és una de les parts de la tesi més difícils però alhora més maques d'escriure. I dic difícils, perquè sempre hi ha el perill de deixar-te algú, confio en que això no sigui així.

Primer de tot, agrair a les meves directores de tesi el temps que m'han dedicat, sobretot en aquests últims mesos, ja que tot i la feina, sempre han trobat una estoneta per mi.

A tota la gent del Lequia, per l'ajuda que em poden haver donat al llarg de tot aquest temps, especialment a la Guarderia, per tots els moments que hem passat junts, sona a tòpic però es veritat. I sobretot a algú que m'ha sentit masses cops parlant amb anglès, moltes gràcies per la teva paciència.

No em puc oblidar tampoc de tota la gent que han anat passant per la Guarderia, i menys d'aquelles persones que en tot moment m'han donat al seu suport, tant a l'escriure la tesina, com ara a l'escriure la tesi.

Tampoc no puc deixar de parlar de tota la gent que he conegut al llarg d'aquests anys, amb la majoria he treballat amb temes molt diferents al meu, però reconec que he après moltes coses noves i interessants.

Enrecordar-me també de la meva gent , pels seus emails, per les seves trucades i per les nostres sortides, les circumstàncies fan que siguin poques, però profitoses.

Vull agrair a la meva "family" tot el seu suport durant tot aquest temps, i com no especialment en aquesta recta final. M'agradaria molt dedicar aquesta tesi als meus pares i als meus germans, perquè crec que s'ho mereixen.

"Evitemos la muerte en suaves cuotas, recordando siempre que estar vivo exige un esfuerzo mucho mayor que el simple hecho de respirar. Solamente la ardiente paciencia hará que conquistemos una espléndida felicidad"

RESUM

El fang biològic es produeix en les plantes de tractament d'aigües residuals urbanes i industrials. El tractament i la gestió dels fangs és un dels problemes més importants en el camp del tractament de les aigües residuals. Aquesta situació es preveu que es veurà agreujada en el futur, per un increment del volum de fang produït associat a l'exigència de nivells més alts de depuració i per l'augment dels nombre d'estacions depuradores en funcionament. D'altra banda, les limitacions que presenten les opcions tradicionals de gestió dels fangs, fa necessari buscar solucions innovadores i efectives per a solucionar el problema que suposa la gestió d'aquests fangs biològics.

Els fangs biològics són de naturalesa carbonosa i amb un alt contingut de matèria orgànica. Aquestes característiques, permeten la conversió del fang en un sòlid adsorbent de tipus carbonós. Aquesta conversió ofereix el doble benefici de reduir el volum de fang que ha de ser gestionat i alhora produir un adsorbent amb un cost inferior a la dels adsorbents convencionals (carbons actius comercials).

Fins el moment, els tractaments alta temperatura han demostrat la seva efectivitat per dur a terme el procés de transformació dels excedents de fang biològic en un sòlid adsorbent carbonós (carbó actiu). Com a alternativa a aquests processos a alta temperatura, es proposa un nou procés d'obtenció d'un sòlid adsorbent carbonós a partir dels excedents de fangs biològics, mitjançant un tractament a baixa temperatura, combinant el tractament per microones amb l'addició d'un reactiu químic (H_2SO_4).

La present tesi analitza el tractament dels excedents de fangs biològics utilitzant un tractament mitjançant microones i l'addició d'àcid sulfúric (H_2SO_4), al mateix temps analitza la possibilitat d'utilitzar els sòlids adsorbents obtinguts per a millorar la qualitat de les aigües residuals.

Paràmetres d'operació com poden ser la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang, el nivell de potència del forn microones i el temps de tractament, es modificaran per tal de determinar la influència que poden tenir sobre la qualitat del sòlid adsorbent. Un cop determinada la qualitat dels diferents sòlids adsorbents s'avalua la seva capacitat per a l'eliminació de colorant i metalls en fase líquida. Els resultats obtinguts es comparen amb els obtinguts per un carbó actiu derivat de fangs i un carbó actiu comercial.

RESUMEN

El lodo biológico se produce en la plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales. El tratamiento y la gestión de los lodos es uno de los problemas más importantes en el campo del tratamiento de las aguas residuales. Esta situación se prevé que empeorará en un futuro

próximo debido a un incremento en el volumen de lodo producido asociado a una exigencia de niveles de depuración más altos y debido al aumento del número de depuradoras en servicio. Por otra parte, las limitaciones que presentan las opciones tradicionales de gestión de lodos, hace necesario buscar soluciones innovadoras efectivas para solucionar el problema que supone la gestión de los excedentes de lodos biológicos.

Los lodos biológicos son de naturaleza carbonosa y con un alto contenido en materia orgánica. Estas características permiten la conversión del lodo en un sólido adsorbente de tipo carbonoso. Esta conversión ofrece el doble beneficio de reducir el volumen de lodo que ha de ser gestionado y al mismo tiempo permite la producción de un sólido adsorbente con un coste inferior a la de los adsorbentes convencionales (carbones activos comerciales).

Hasta el momento, los tratamientos a alta temperatura han demostrado su efectividad para realizar el proceso de transformación de los excedentes de lodo biológico en un sólido adsorbente de tipo carbonoso. Como alternativa a estos procesos a alta temperatura, se propone un nuevo proceso de obtención de un sólido adsorbente a partir de lodos de temperatura, mediante un proceso a baja temperatura combinando el tratamiento por microondas con la adición de un reactivo químico (H_2SO_4).

La presente tesis analiza el tratamiento de los excedentes de lodos biológicos utilizando un tratamiento mediante microondas y la adición de ácido sulfúrico (H_2SO_4), al mismo tiempo analiza la posibilidad de utilizar los sólidos adsorbentes obtenidos para mejorar la calidad de las aguas residuales.

Parámetros de operación como pueden ser la cantidad de ácido sulfúrico adicionada al lodo, el nivel de potencia del horno microondas y el tiempo de tratamiento se modificarán para poder determinar la influencia que puedan tener sobre la calidad del sólido adsorbente. Una vez determinada la calidad de los distintos sólidos adsorbentes, se evalúa su capacidad para la eliminación de colorantes y metales en fase líquida. Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos al utilizar un carbón activo derivado de lodos y un carbón activo comercial.

ABSTRACT

The sewage sludge is produced by urban and industrial wastewater treatment plants. The treatment and disposal of sewage sludge is an expensive and environmentally sensitive problem growing world-wide. In recent years, sewage sludge is being generated in ever increasing amounts and meanwhile environmental quality standards are becoming more stringent. Furthermore, with some traditional disposal routes coming under pressure and others being phased out, it is necessary to seek cost-effective and innovative solutions to the problem incurred by sewage sludge disposal.

Sewage sludge is carbonaceous in nature and rich in organic materials. Hence it has the potential to be converted into a useful carbonaceous adsorbent material. This conversion could offer the combined benefits of reducing the volume of sewage sludge and producing a valuable adsorbent with lower cost than commercial activated carbons.

At the moment, the high temperature treatments have been show the feasibility of the conversion of sewage sludge in an activated carbon. As alternative to these high temperature treatments, a novel way of carbonaceous adsorbent preparation was attempted combining microwaves heating and the addition of chemical compounds.

The possibility of obtaining a carbonaceous adsorbent material from surplus biological sludge has been investigated. This present work analyze the treatment of the sewage sludge using microwave heating and the addition of a chemical reagent (H_2SO_4), and the applications of the sludge based microwave treated adsorbent to improving the quality of the wastewater.

Operational parameters such as the amount of H_2SO_4 added, the level power of microwave oven and the processing time were modified to ascertain their influence on the quality of carbonaceous adsorbent obtained. Once determined the quality of the different carbonaceous adsorbent obtained, these adsorbents were employed for dye and metal removal in liquid phase. The results obtained were compared with the adsorption capacity of a sludge based activated carbon and a commercial activated carbon.

INDEX

CAPÍTOL 1. ELS FANGS: PRODUCCIÓ, TRACTAMENT I ELIMINACIÓ	1
1.1 PRODUCCIÓ DEL FANG	1
1.2 TRACTAMENT DEL FANG	3
1.2.1 REDUCCIÓ DEL VOLUM	5
1.2.1.1 Deshidratació	7
1.2.2 ESTABILITZACIÓ DE LA MATÈRIA ORGÀNICA	8
1.2.2.1 Digestió	8
1.2.2.2 Estabilització amb calç	9
1.2.2.3 Tractament tèrmic	9
1.2.2.4 Compostatge	9
1.3 GESTIÓ DELS FANGS	10
1.3.1 TÈCNiques DE GESTIÓ CLÀSSiques DELS FANGS: DISPOSICIÓ EN ABOCADORS, APLICACIÓ AL SÒL I INCINERACIÓ	10
1.3.2 TÈCNiques ALTERNATIVES DE GESTIÓ DE FANGS	14
CAPÍTOL 2. LES MICROONES COM A TÈCNICA D'ESCALFAMENT: DESCRIPCIÓ I APLICACIÓ	19
2.1 ESCALFAMENT MITJANÇANT MICROONES	19
2.1.1 CARACTERÍSTiques DE L'ESCALFAMENT MITJANÇANT MICROONES	20
2.1.2 INTERACCIONS DE LES MICROONES AMB ELS MATERIALS	24
2.1.2.1 Propietats dels materials dielèctrics	25
2.1.3 SISTEMES D'ESCALFAMENT MITJANÇANT MICROONES	27
2.2 APLICACIONS DE L'ESCALFAMENT PER MICROONES	28
2.2.1 COMPARACIÓ ENTRE L'ESCALFAMENT MITJANÇANT MICROONES I ELS TRACTAMENTS TÈRMICS CONVENCIONALS	29
2.2.2 TRACTAMENT I PRODUCCIÓ DE SÒLIDS ADSORBENTS	30
2.2.2.1 Materials carbonosos: carbó actiu	31
2.2.2.2 Aplicacions al tractament de fangs residuals	32
CAPÍTOL 3. ADSORCIÓ I ADSORBENTS	35
3.1 MECANISMES D'ADSORCIÓ	36
3.2 EQUILIBRIS D'ADSORCIÓ	37

3.2.1	TIPUS D'ISOTERMES D'ADSORCIÓ.....	39
3.2.2	ADSORCIÓ MULTICOMPONENT I SELECTIVITAT.....	42
3.3	CINÈTICA D'ADSORCIÓ.....	43
3.4	PARÀMETRES DE CARACTERITZACIÓ DELS ADSORBENTS.....	44
3.4.1	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.....	45
3.4.2	DISTRIBUCIÓ DEL TAMANY DE PORUS.....	45
3.4.3	TEST D'ADSORCIÓ.....	46
3.4.4	DISTRIBUCIÓ DEL TAMANY DE PARTÍCULA.....	46
3.5	TIPUS D'ADSORBENTS.....	47
3.5.1	ADSORBENTS CONVENCIONALS.....	47
3.5.2	ADSORBENTS DE BAIX COST.....	50
3.5.3	FANGS BIOLÒGICS.....	57
CAPÍTOL 4. OBJECTIUS.....		63
CAPÍTOL 5. MATERIALS I MÈTODES.....		65
5.1	MATERIALS.....	65
5.1.1	REACTIUS.....	65
5.1.2	FANGS.....	66
5.1.3	CARBONS ACTIUS.....	67
5.1.4	COLORANTS.....	68
5.2	MÈTODES ANALÍTICS.....	70
5.2.1	DETERMINACIÓ DEL pH.....	70
5.2.2	DETERMINACIÓ DE LA CONDUCTIVITAT.....	70
5.2.3	DETERMINACIÓ DE SÒLIDS TOTALS.....	70
5.2.4	DETERMINACIÓ DE SÒLIDS VOLÀTILS.....	70
5.2.5	DETERMINACIÓ DE LA TEMPERATURA.....	71
5.2.6	DETERMINACIÓ DE LA DENSITAT APARENT.....	71
5.2.7	DETERMINACIÓ DE LA CAPACITAT D'INTERCANVI CATIÒNIC.....	71
5.2.8	DETERMINACIÓ DEL pH _{pzc}	71
5.2.9	DETERMINACIÓ DE LA CÀRREGA SUPERFICIAL.....	72

5.2.10	DETERMINACIÓ DE LA DQO.....	73
5.2.11	DETERMINACIÓ DE IODE.....	73
5.2.12	DETERMINACIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DE COLORANT.....	73
5.2.13	DETERMINACIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DE METALL.....	74
5.2.14	DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT EN METALL DEL FANG.....	75
5.2.15	ANÀLIS ELEMENTAL.....	75
5.3	PROCEDIMENTS EXPERIMENTALS.....	75
5.3.1	OBTENCIÓ D'ADSORBENTS DERIVATS DE FANGS.....	75
5.3.1.1	Obtenció dels adsorbents.....	75
5.3.1.2	Purificació dels adsorbents.....	76
5.3.1.3	Nomenclatura dels adsorbents.....	76
5.3.2	ADSORCIÓ EN FASE LÍQUIDA.....	76
5.3.2.1	Compostos estàndards.....	76
5.3.2.2	Adsorció de colorants.....	77
5.3.2.3	Adsorció de metalls.....	78
5.4	DISSENY EXPERIMENTAL.....	78
CAPÍTOL 6. PROCÉS D'OBTENCIÓ DEL SÒLID ADSORBENT.....		79
6.1	ANTECEDENTS.....	79
6.1.1	ORIGEN I TIPUS DE FANG.....	80
6.1.2	TIPUS D'AGENT ACTIVANT.....	81
6.1.3	SISTEMA DE TRACTAMENT.....	81
6.1.4	TIPUS D'AGENT PURIFICANT.....	83
6.2	EFFECTE DE LA POTÈNCIA APLICADA.....	84
6.2.1	ELIMINACIÓ DE LA HUMITAT.....	84
6.2.2	CARACTERÍSTIQUES FÍSICO-QUÍMIQUES DEL SÒLID.....	91
6.2.2.1	Característiques dels sòlids obtinguts en l'etapa de tractament per microones.....	91
6.2.2.2	Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de purificació.....	101
6.3	EFFECTE DEL TEMPS DE TRACTAMENT.....	112
6.3.1	CARACTERÍSTIQUES FÍSICO-QUÍMIQUES DEL SÒLID.....	112

6.3.1.1	Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de tractament per micrones.....	112
6.3.1.2	Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de purificació.....	117
6.4	EFFECTE DEL GRAU D'IMPREGNACIÓ.....	125
6.4.1	ELIMINACIÓ DE LA HUMITAT.....	126
6.4.2	CARACTERÍSTIQUES FÍSICO-QUÍMIQUES DEL SÒLID.....	130
6.4.2.1	Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de tractament per micrones.....	130
6.4.2.2	Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de purificació.....	136
CAPÍTOL 7. ADSORCIÓ EN FASE LÍQUIDA DE COLORANTS.....		143
7.1	L'ADSORCIÓ EN EL TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS AMB COLORANTS.....	143
7.2	CAPACITAT D'ADSORCIÓ: EFFECTE DE LA POTÈNCIA I DEL GRAU D'IMPREGNACIÓ.....	144
7.2.1	DISSENY D'EXPERIMENTS.....	146
7.2.2	EQUILIBRIS D'ADSORCIÓ: ISOTERMES D'ADSORCIÓ.....	148
7.2.3	ANÀLISI ESTADÍSTIC PER A LA DETERMINACIÓ DE LES VARIABLES SIGNIFICANTS.....	154
7.2.4	AVALUACIÓ DE LES CONDICIONS ÒPTIMES PER A L'OBTENCIÓ D'ADSORBENTS APLICATS A L'ELIMINACIÓ DE COLORANTS.....	161
7.3	EFFECTE DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL EN LA CAPACITAT D'ELIMINACIÓ DE COLORANTS.....	163
7.3.1	COMPORTAMENT ÀCID / BASE DELS SÒLIDS ADSORBENTS.....	164
7.3.2	EFICIÈNCIA DELS SÒLIDS ADSORBENTS EN L'ELIMINACIÓ DE COLORANTS: EFFECTE DEL pH.....	169
7.4	COMPARACIÓ DE LES PROPIETATS ADSORTIVES DE DIFERENTS SÒLIDS ADSORBENTS.....	172
7.4.1	PROPIETATS FÍSICO-QUÍMIQUES DELS ADSORBENTS.....	173
7.4.2	ANÀLISI COMPARATIU DE LES CAPACITATS D'ADSORCIÓ.....	177
7.4.3	ANÀLISI COMPARATIVA DE L'EFFECTE DEL pH EN LA CAPACITAT D'ADSORCIÓ.....	180
CAPÍTOL 8 . ADSORCIÓ EN FASE LÍQUIDA DE METALLS.....		183

8.1	L'ADSORCIÓ EN EL TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS AMB METALLS	183
8.2	ADSORCIÓ DE METALLS EN MTA	185
8.2.1	ISOTERMES D'ADSORCIÓ	185
8.2.1.1	Isoterma de Freundlich	186
8.2.1.2	Isoterma de Langmuir	189
8.3	ANÀLISI COMPARATIVA DE LES PROPIETATS ADSORTIVES DE DIFERENTS SÒLIDS ADSORBENTS	194
8.3.1	COMPARACIÓ DE LES PROPIETATS ADSORTIVES : MTA, SBAC i CAC	194
8.3.2	COMPARACIÓ DE LA CAPACITAT D'ADSORCIÓ DEL SÒLID ADSORBENT DERIVAT DE FANGS (MTA) AMB DADES BIBLIOGRÀFIQUES	197
CAPÍTOL 9: CONCLUSIONS		201
BIBLIOGRAFIA		207
ANNEXOS		233

Taules

Taula 1. Nivells de sequedat en diferents tractaments de deshidratació del fang	7
Taula 2. Resum de les diferents alternatives de gestió de fangs proposades a la bibliografia.....	15
Taula 3. Taula resum amb les avantatges i desavantatges que presenta la utilització de l'escalfament mitjançant microones	22
Taula 4. Equacions que descriuen l'equilibri isotèrmic d'adsorció per a un component pur	40
Taula 5. Resum de les referències bibliogràfiques seleccionades sobre l'obtenció d'adsorbents de baix cost a partir de residus industrials.....	51
Taula 6. Resum de les referències bibliogràfiques seleccionades sobre l'obtenció d'adsorbents de baix cost a partir de residus agrícoles.....	53
Taula 7. Resum de les referències bibliogràfiques seleccionades sobre l'obtenció d'adsorbents de baix cost a partir de precursors carbonosos.....	56
Taula 8. Resum de les referències bibliogràfiques seleccionades sobre la utilització dels fangs biològics com a adsorbents.....	57
Taula 9. Resum de les referències bibliogràfiques escollides sobre l'obtenció de sòlids adsorbents a partir de fangs biològics.....	58
Taula 10. Llistat de reactius utilitzats en els diferents experiments.....	65
Taula 11. Característiques del fang utilitzat per a la fabricació de l'adsorbent.....	67
Taula 12. Condicions de preparació dels carbó actiu derivat de fangs.....	68
Taula 13. Propietats dels diferents colorants.....	68
Taula 14. Longitud d'ona de màxima absorbància $\lambda_{\text{màx}}$ (nm), recta de regressió i concentració màxima de colorant mesurable $C_{\text{màx}}$	74
Taula 15. Condicions d'anàlisi per absorció atòmica per als metalls estudiats.....	74
Taula 16. Descripció dels factors i respostes escollides per a du a terme el disseny experimental D-Optimal.....	78
Taula 17. Resultats obtinguts a l'aplicar tractament convencional i per microones al fang deshidratat ($g_i=0$) i al fang deshidratat al qual se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.5$).....	82
Taula 18. Propietats dels diferents colorants comercials (CIBA-GEIGY).....	145
Taula 19. Descripció de les variables i els nivells del disseny central compost centrat en les cares (CCD).....	148
Taula 20. Paràmetres de l'equació de Langmuir ($x/M=K \cdot n_M / 1+KC$) per als diferents sistemes adsorbent-colorant.....	152
Taula 21. Paràmetres de l'equació de Freundlich ($x/M=K \cdot C_F^{1/n}$) per als diferents sistemes adsorbent-colorant.....	153
Taula 22. Matriu que descriu el disseny experimental dut a terme i capacitats d'adsorció màxima obtingudes per els diferents sistemes adsorbent-colorant.....	155
Taula 23. Resultats obtinguts al ajustar l'equació del disseny experimental per a cadascun dels colorants considerats.....	156
Taula 24. Comparació entre els valors de $Q_{\text{màx}}$ obtinguts experimentalment pels diferents sistemes adsorbent-colorant amb els valors de $Q_{\text{màx}}$ teòrics. (Potència =400 W).....	157

Taula 25. Condicions de l'etapa de tractament mitjançant microones: potència i grau d'impregnació que permeten obtenir el millor adsorbent per a cadascun dels colorants estudiats, així com els valors de capacitat d'adsorció màxim obtinguts a partir del model.....	161
Taula 26. Condicions del procés que permeten obtenir el millor adsorbent per els quatre colorants considerats, així com els resultats obtinguts al utilitzar la potència a la que li correspon el màxim valor de eficiència energètica.....	162
Taula 27. Energia consumida i cost econòmic en assecat un quilo de fang (humitat =82.81 %) al qual se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/g \text{ ST}$) en funció de la potència aplicada.(preu energia= 0.07952 €/kWh).....	163
Taula 28. Valors de pH _{pzc} dels sòlids adsorbents obtinguts al aplicar una potència de 400 W.....	166
Taula 29. Característiques de l'adsorbent tractat al microones derivat de fang (MTA); carbó actiu derivat de fangs (SBAC) i carbó actiu comercial (CAC).....	174
Taula 30. Composició química dels sòlids adsorbents MTA, SBAC i CAC.....	176
Taula 31. Paràmetres de l'equació de Freundlich ($X= K C_f^{1/n}$) pels diferents sistemes adsorbent-metall.....	188
Taula 32. Paràmetres de l'equació de Langmuir ($X=K n_m/1+KC$) per als diferents sistemes adsorbent-metall.....	191
Taula 33. Valors de $Q_{\text{màx}}$ (mmols/g ST) per els diferents sistemes adsorbent-metall en funció del grau d'impregnació del fang.....	192
Taula 34. Propietats dels quatre metalls estudiats, relacionades amb l'ordre d'afinitat adsorbent-metall.....	193
Taula 35. Valors de capacitat d'adsorció màxima per a diferents sistemes adsorbent-metall disponibles a la bibliografia.....	198

Figures

Figura 1. Esquema d'una planta depuradora amb digestió anaeròbia de fangs.....	2
Figura 2. Evolució del nombre de depuradores en servei (a) i de la quantitat de fangs generats per les mateixes (b) a Catalunya entre l'any 1995-2001	3
Figura 3. Esquema del procés de tractament de fangs	4
Figura 4. Evolució de la quantitat de fangs tractats externament a Catalunya entre 1995-2001	5
Figura 5. Balanç de matèria: aigua-sòlid	6
Figura 6. Evolució de les destinacions finals dels fangs generats en les depuradores de Catalunya entre 1995-2001	13
Figura 7. Evolució de les rutes d'eliminació de fangs a la Comunitat Europea fins el 2005.....	13
Figura 8. Espectre electromagnètic	20
Figura 9. Interacció entre les microones i els diferents tipus de materials.....	24
Figura 10. Configuració electrònica de la molècula d'aigua	25
Figura 11. Esquema de la rotació dipolar.....	25
Figura 12. Esquema dels diferents elements que componen un sistema d'escalfament mitjançant microones.....	27
Figura 13. Perfils típics de les isoterms d'adsorció.....	38

Figura 14. Esquema del transport de matèria en el procés d'adsorció.....	44
Figura 15. Esquema de funcionament de la planta de tractament d'aigües residuals de Cassà de la Selva i Llagostera.....	66
Figura 16. Estructura molecular del colorant Negre Sella (CI Direct Black 168).....	69
Figura 17. Estructura molecular del colorant Vermell Maxilón (CI Basic Red 46).....	70
Figura 18. Descripció esquemàtica del procés d'obtenció de l'adsorbent a partir dels excedents de fangs biològics i variables estudiades.....	80
Figura 19. Corbes típiques de contingut d'humitat (Corba 1) i de velocitat d'assecat (Corba 2), per un sòlid amb una humitat superficial uniforme.....	85
Figura 20. Corbes de pèrdua d'humitat i velocitat d'eliminació d'humitat pels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ tractats al microones utilitzant diferents potències.....	86
Figura 21. Evolució del temps de tractament en funció del nivell de potència aplicat pels dos sòlids amb diferents grau d'impregnació ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$).....	87
Figura 22. Evolució del contingut crític d'humitat en funció del nivell de potència aplicat pels dos sòlids amb diferent grau d'impregnació ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$).....	88
Figura 23. Evolució de la velocitat d'evaporació en funció del nivell de potència aplicat pels dos sòlids amb diferent grau d'impregnació ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$).....	89
Figura 24. Evolució de l'eficiència en funció del nivell de potència aplicat pels dos sòlids amb diferent grau d'impregnació ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$).....	90
Figura 25. Evolució del rendiment dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ en funció de la potència aplicada.....	92
Figura 26. Evolució del percentatge de cendres dels adsorbents obtinguts a partir de fangs ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$) tenint en compte la potència aplicada.....	94
Figura 27. Composició química dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ en funció del nivell de potència aplicat.....	95
Figura 28. Evolució de les relació C/ heteroàtom en funció del nivell de potència aplicat.....	96
Figura 29. Evolució de la DQO (a) i de la conductivitat (b) dels dos sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ quan es posen en contacte amb aigua en funció del nivell de potència aplicat.....	97
Figura 30. Evolució de la concentració de metalls dels dos sòlids ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$) en funció de la potència aplicada.....	99
Figura 31. Evolució de la temperatura al llarg del procés de tractament dels dos sòlids ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$) tractats a la potència de 400 W	100
Figura 32. Evolució del rendiment dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ un cop purificats en funció de la potència aplicada	103
Figura 33. Relació entre el valors de DQO obtinguts al posar el sòlid no purificat en contacte amb aigua i els valors de rendiment obtinguts durant l'etapa de purificació	103
Figura 34. Evolució del contingut de cendres del sòlid $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ un cop purificats en funció del nivell de potència aplicat.....	104
Figura 35. Evolució de la composició química dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ després de l'etapa de purificació tenint en compte la potència aplicada.....	105
Figura 36. Evolució de la relació C/heteroàtom pels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ després de l'etapa de purificació en funció de la potència aplicada.....	106

Figura 37. Evolució de la DQO(a) i de la conductivitat (b) dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST tractats al microones a diferents nivells de potència i purificats.....	107
Figura 38. Evolució de la concentració de metalls dels dos sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) purificats en funció de la potència aplicada.....	109
Figura 39. Evolució de la capacitat d'intercanvi catiònic dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST purificats en funció del nivell de potència aplicat.....	110
Figura 40. Evolució de la densitat dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST purificats en funció del nivell de potència aplicat.....	111
Figura 41. Evolució del rendiment dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST en funció del temps de tractament del fang a la potència de 400 W.....	113
Figura 42. Evolució del contingut en matèria inorgànica dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST en funció del temps de tractament del fang a la potència de 400 W.....	114
Figura 43. Evolució de la DQO i de la conductivitat dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST durant l'etapa de tractament per microones en funció del temps de tractament aplicat.....	115
Figura 44. Evolució del contingut de metalls en els sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST tractats a la potència de 400 W en funció del temps de tractament.....	116
Figura 45. Evolució del rendiment de purificació pels dos sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST en funció del temps de tractament a la potència de 400 W.....	117
Figura 46. Relació entre el rendiment de l'etapa de purificació i la DQO dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de tractament al microones en l'estudi de l'efecte del temps de tractament.....	118
Figura 47. Evolució del percentatge de cendres dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST en funció del temps de tractament a la potència de 400 W, així com la reducció de cendres respecte els sòlids no purificats.....	119
Figura 48. Evolució de la composició química dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament a la potència de 400 W.....	120
Figura 49. Evolució de la relació C/ heteroàtom pels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació en funció dels temps de tractament a la potència de 400 W.....	121
Figura 50. Evolució de la DQO (a) i de la conductivitat (b) dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST purificats en funció del temps de tractament a la potència de 400 W.....	122
Figura 51. Evolució del contingut de metalls en els sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament a la potència de 400 W.....	123
Figura 52. Evolució de la capacitat d'intercanvi dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament a la potència de 400 W.....	124
Figura 53. Evolució de la densitat dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament a la potència de 400 W.....	125
Figura 54. Corbes d'humitat i velocitat d'assecat pels diferents sòlids $g_i=0, 0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST tractats al microones a la potència de 400 W.....	127
Figura 55. Evolució del temps de tractament en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang treballant a la potència de 400 W.....	127
Figura 56. Evolució del punt crític d'humitat en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang, treballant a la potència de 400 W.....	128

Figura 57. Evolució de la velocitat d'evaporació en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang, treballant a la potència de 400 W.....	129
Figura 58. Evolució de l'eficiència del procés en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang, treballant a la potència de 400 W.....	129
Figura 59. Evolució del rendiment corresponent a l'etapa de tractament per microones en funció del grau d'impregnació (ml H ₂ SO ₄ /g ST) pel fang tractat a 400 W	131
Figura 60. Evolució del contingut de matèria inorgànica dels sòlids tractats al microones a la potència de 400 W en funció del grau d'impregnació	131
Figura 61. Efecte de la quantitat d'àcid sulfúric en la composició química del sòlid final obtingut utilitzant una potència de 400 W.....	132
Figura 62. Evolució de la DQO (a) i de la conductivitat (b) dels sòlids gi=0,0.06, 0.3 i 0.5 ml H ₂ SO ₄ /g ST tractats al microones a la potència de 400 W.....	134
Figura 63. Evolució de la concentració de metalls pels sòlids tractats ala potència de 400 W en funció del grau d'impregnació.....	135
Figura 64. Evolució del rendiment de l'etapa de purificació en funció del grau d'impregnació dels diferents sòlids tractats a la potència de 400 W.....	136
Figura 65. Evolució del contingut en matèria inorgànica en funció del grau d'impregnació dels diferents sòlids després de l'etapa de purificació tractats al a potència de 400 W.....	137
Figura 66. Evolució de la composició dels diferents sòlids purificats tractats a la potència de 400 W en funció del grau d'impregnació.....	138
Figura 67. Evolució de la DQO (a) i de la conductivitat (b) dels sòlids gi=0, 0.06, 0.3 i 0.5 ml H ₂ SO ₄ /g ST tractats al microones a la potència de 400 W i purificats.....	139
Figura 68. Evolució de la concentració de metalls pels sòlids tractats a la potència de 400 W i purificats en funció del grau d'impregnació.....	140
Figura 69. Evolució de la capacitat d'intercanvi catiònic en funció del grau d'impregnació dels sòlids purificats tractats a la potència de 400 W.....	141
Figura 70. Evolució de la densitat dels sòlids tractats a la potència de 400 W i purificats en funció del grau d'impregnació.....	142
Figura 71. Estructura molecular del colorant Vermell Maxilón.....	146
Figura 72. Estructura molecular del colorant Negre Sella.....	146
Figura 73. Descripció de les variables d'entrada i sortida considerades per a du a terme l'anàlisi estadístic de la capacitat d'adsorció màxima dels diferents sistemes adsorbent-colorant.....	147
Figura 74. Ajust de les dades experimentals a la isoterma de Freundlich i de Langmuir pels sistemes formats pels sòlids MTA_0.3_200, MTA_0.3_400 i MTA_0.3_800 i cadascun dels quatre colorants investigats.....	150
Figura 75. Superfície de resposta obtinguda a l'ajustar l'equació del model utilitzat en el disseny experimental pell colorant Vermell Maxilón.....	158
Figura 76. Superfície de resposta obtinguda a l'ajustar l'equació del model utilitzant en el disseny experimental pel colorant Marró Lanacron.....	158
Figura 77. Superfície de resposta obtinguda a l'ajustar l'equació del model utilitzat en el disseny experimental pel colorant Escarlata Solofenil.....	158

Figura 78. Superfície de resposta obtinguda a l'ajustar l'equació del model utilitzat en el disseny experimental pel colorant Negre Sella.....	159
Figura 79. Valoracions dels grups bàsics (a) i grups àcids (b) presents en la superfície dels diferents sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs tractats al microones a la potència de 400 W i als que se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric.....	165
Figura 80. Càrrega superficial dels sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric i tractats al microones a la potència de 400 W, en funció del pH. Força iònica: NaCl 0.01 N.....	166
Figura 81. Espectre d'IR dels sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs biològics als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric i tractats al microones a la potència de 400 W.....	168
Figura 82. Efecte del pH en la capacitat d'adsorció dels colorants dels diferents adsorbents obtinguts a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric i tractats a 400 W de potència.....	170
Figura 83. Esquema del procés d'obtenció del sòlid adsorbent obtingut a partir de fang i tractat al microones (MTA) i del procés d'obtenció del carbó actiu derivat de fangs (SBAC).....	173
Figura 84. Fotografies fetes amb el microscopi electrònic (SEM) pel sòlid MTA (A), el carbó actiu SBAC (B) i el carbó actiu comercial CAC (C).....	175
Figura 85. Càrrega superficial del carbó actiu comercial (CAC), el carbó actiu derivat de fangs (SBAC) i el sòlid adsorbent derivat de fangs tractats al microones (MTA).....	177
Figura 86. Valors màxims de capacitat d'adsorció ($Q_{m\grave{a}x}$) dels colorants Vermell Maxilón (a), Marró Lanacron (b), Escarlata Solofenil (c) i Negre Sella (d) obtinguts a partir de les isoterms d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents (MTA, SBAC, CAC).....	178
Figura 87. Efecte del pH en la capacitat d'adsorció dels colorants pels sòlids SBAC, CAC, MTA.....	181
Figura 88. Ajust de les dades dels diferents sistemes adsorbent-metall a l'isoterma de Freundlich.....	187
Figura 89. Ajust de les dades dels diferents sistemes adsorbent-metall a l'isoterma de Langmuir.....	190
Figura 90. Valors de capacitat d'adsorció màxima dels diferents adsorbents considerats: SBAC, CAC i MTA.....	196

CAPÍTOL 1. ELS FANGS: PRODUCCIÓ, TRACTAMENT I ELIMINACIÓ.

La posada en marxa del Pla de Sanejament i Depuració d'Aigües Residuals 1995-2005 suposà un pas important en quant a la protecció de la qualitat de l'aigua i els recursos hídrics del nostre país. Aquest avenç pel que respecta a la depuració de les aigües residuals planteja un problema de residus derivat de la mateixa com és la gestió dels fangs generats en les plantes depuradores. Actualment a la bibliografia es poden trobar un gran nombre d'estudis sobre aquest tema (Meeroff et al., 1999; Werther et al., 1999; Campbell, 2000; Englande et al., 2001; Oleskiewicz et al., 2002)

La gestió dels fangs ha evolucionat durant els últims cinquanta anys. Ha passat de ser una qüestió que no es tenia en compte a l'hora de dur a terme el tractament de les aigües residuals a ser una qüestió d'alta prioritat que representa per sobre del 50% del cost total de tractament de les aigües residuals, i algunes vegades, és de lluny una qüestió més important que el propi tractament de les aigües residuals (Campbell, 2000).

Fins al moment els fangs de depuradora han estat considerats com a subproductes, la sortida natural dels quals és la seva aplicació al sòl. La preocupació creixent per l'acumulació de substàncies contaminants, està provocant un ajust en els límits permesos per al seu ús agrícola i obligant a gestionar-lo com a residu sòlid.

El destí final del fang té molt a veure amb les mesures mediambientals vigents i amb les que s'adoptin en un futur pròxim. Per tant, és important buscar alternatives d'ús que minimitzin els riscos ambientals i que suposin un aprofitament de les seves qualitats.

En aquest Capítol 1, estructurat en tres apartats, s'aborda la problemàtica associada a la producció, tractament i eliminació dels fangs biològics. En el primer apartat es dona una visió general de la problemàtica dels fangs generats en el tractament de les aigües residuals. Seguidament es fa un recull de les diferents tècniques de tractament del fang per finalment dur a terme una revisió bibliogràfica de les diferents alternatives que existeixen actualment d'eliminació de fangs.

1.1 PRODUCCIÓ DEL FANG

El fang es produeix durant el tractament de les aigües residuals, tal i com es pot veure en la Figura 1, essent el subproducte en volum més important produït en aquest procés.

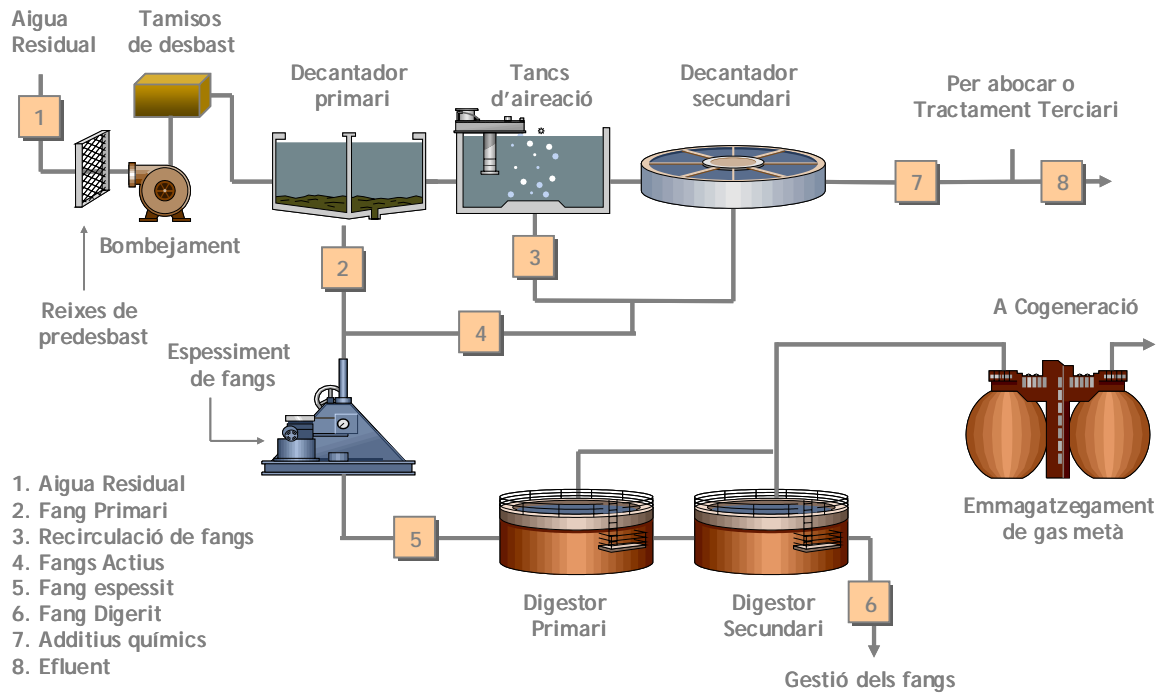


Figura 1. Esquema d'una planta depuradora amb digestió anaeròbia de fang.

El fang es troba normalment en forma d'una suspensió molt diluïda (corrents 2 i 4 de la Figura 1), la qual generalment conté entre 0.25-12% de sòlids (Werther *et al.*, 1999), depenent del tipus de procés utilitzat en el tractament de les aigües residuals. Degut a processos físics i químics, el fang tendeix a concentrar gran quantitat de substàncies responsables de les característiques ofensives (olor), patogèniques i tòxiques procedents de l'aigua residual a tractar (Werther *et al.*, 1999; Englande *et al.*, 2001). Això fa que el tractament i eliminació del fang sigui segurament un dels problemes ambientals més complexos associat al camp del tractament de les aigües residuals.

La producció de fang ha experimentat un ràpid increment en tots els països desenvolupats, i és d'esperar que aquest augment continuï. A la Comunitat Europea la progressiva aplicació de la Directiva 91/271/EEC de Tractament de les Aigües Residuals en tots els Estats Membres està incrementant la quantitat de fangs a eliminar. D'una producció anual de 5.5 milions de tones de matèria seca el 1992, a la Comunitat Europea es preveu que es produiran 9 milions de tones de matèria seca a finals del 2005 (Marmo, 2001).

La situació a Catalunya es similar a la de la Comunitat Europea. La Figura 2 mostra l'increment del nombre d'estacions depuradores en servei a Catalunya, així com l'evolució en la quantitat de fangs generats entre 1995-2001 (Generalitat de Catalunya, 2003).

Aquest increment en la producció de fangs està influenciat per l'augment del nombre de veïnats connectats a la xarxa de tractament d'aigües, l'increment en el control dels límits de contaminació dels efluent que poden descarregar en zones sensibles, així com el fet de disposar de tecnologies que permeten aconseguir més altes eficiències en el tractament de les aigües residuals.

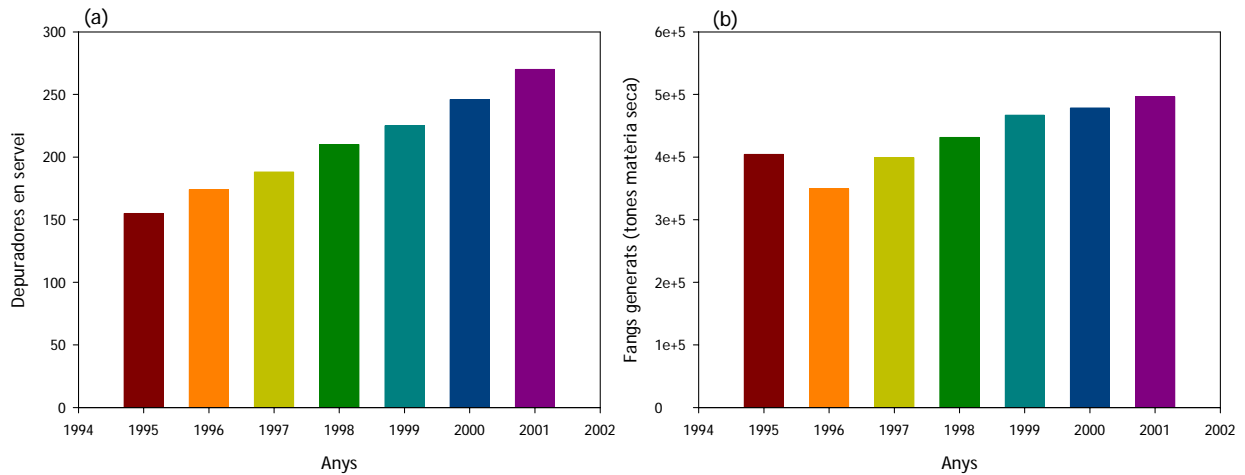


Figura 2. Evolució del nombre de depuradores en servei (a) i de la quantitat de fangs generats per les mateixes (b) a Catalunya entre l'any 1995-2001 (Generalitat de Catalunya (2003).

D'altra banda, degut a l'increment dels costos de transport i eliminació, s'han fet molts esforços per a reduir la quantitat de fang a eliminar reduint el contingut en aigua del fang. Aquesta reducció depèn de les limitacions de finançament, ambientals i tecnològiques d'una ciutat o país donat.

Com es pot veure, la lluita contra la contaminació necessita un enfocament global. Avui en dia, no és ambientalment correcte resoldre un problema de contaminació d'aigües creant un problema de residus. Això ha portat a molts països a avançar en el tractament dels fangs de depuradora, de tal manera que no es traslladi la contaminació d'un mitjà a un altre (aigua-residu), i es busqui el millor benefici econòmic i ambiental.

En el següent apartat es du a terme una descripció d'alguns dels processos de tractament de fangs més utilitzats avui en dia, normalment duts a terme en la mateixa planta de tractament d'aigües residuals abans d'enviar-los al seu destí final.

1.2 TRACTAMENT DEL FANG

Els fangs de depuradora es caracteritzen pel seu alt contingut en aigua, el que els dota, per una part d'un volum important i per altre li proporciona característiques mecàniques reduïdes, que fan més difícil el seu maneigament i abocament final. Per aquesta raó, el tractament dels fangs en la mateixa planta de tractament d'aigües residuals consisteix bàsicament en la reducció del seu volum mitjançant l'eliminació del seu contingut en aigua, així com la reducció de la seva fermentabilitat.

La Directiva 86/278/EEC que regula els fangs residuals, defineix el tractament que se li pot donar als fangs de la següent manera "qualsevol tractament biològic, químic o tèrmic, emmagatzematge durant un llarg període de temps o qualsevol altre procés que permeti reduir significativament la seva fermentabilitat i els riscos per la salut resultants del seu ús".

La quantitat de processos de tractament de fangs disponibles avui en dia és impressionant. L'elecció i cost del tractament dependrà molt de la localització i mida de la instal·lació (Oleszkiewicz *et al.*, 2002).

Existeixen cinc paràmetres que tenen una gran influència en l'elecció del procés de tractament del fang, paràmetres que solen estar regulats en funció del destí final del fang:

1. Contingut de sòlids totals (ST).
2. Contingut en patògens.
3. Concentració de compostos orgànics peril·losos.
4. Concentració de metalls.
5. Disponibilitat del sòl per a la seva eliminació, aquest és un paràmetre que no s'haurà de tenir en compte si la incineració o la producció d'un sòlid sec són escollits com a destí final del fang.

La Figura 3 mostra la majoria de processos de tractament de fang disponibles avui en dia

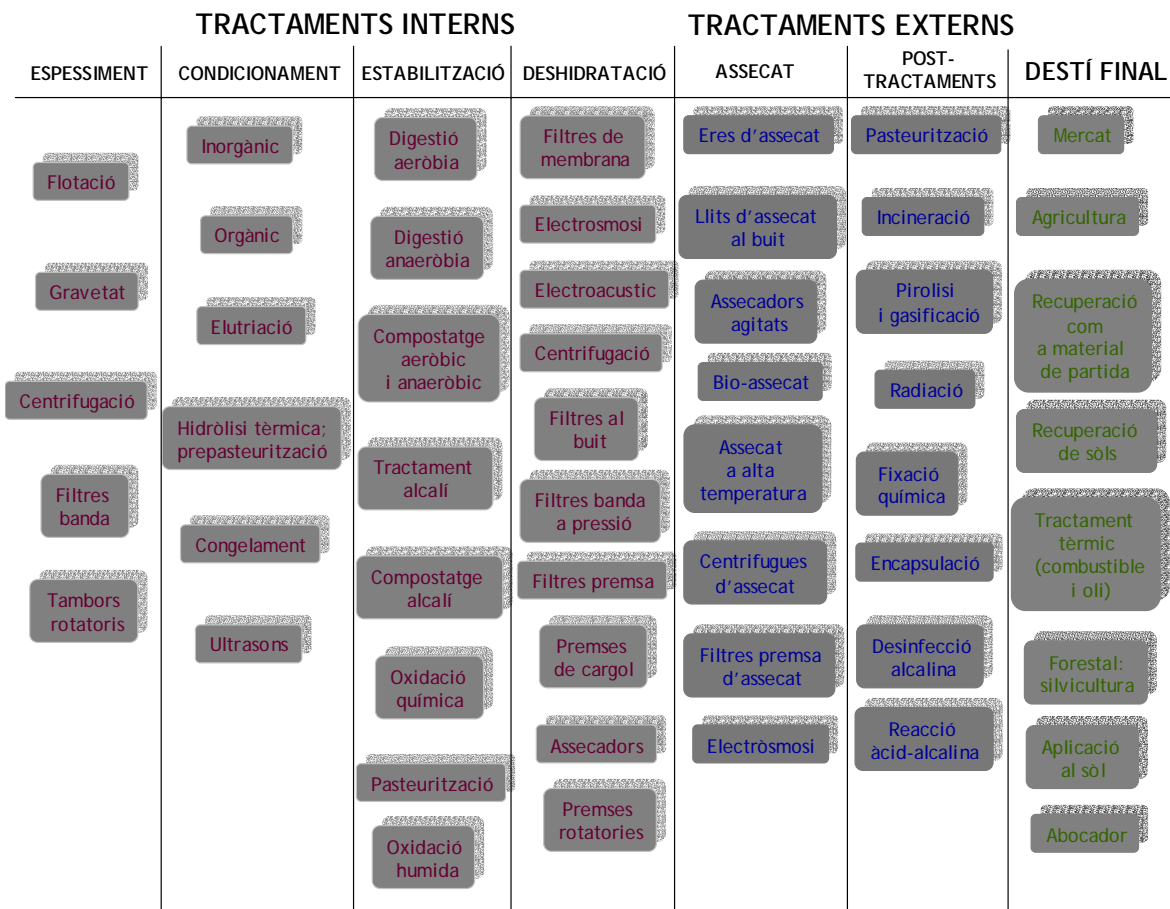


Figura 3. Esquema del procés de tractament de fangs. (Oleszkiewicz *et al.*, 2002)

Cal indicar que els diferents tipus de tractaments del fang (Figura 3) es troben classificats en tractament interns, referint-se als tractaments que es duen a terme en la mateixa planta de tractament d'aigües residuals, i tractament externs, els quals generalment es realitzen en plantes independents de la pròpia planta depuradora.

A la Figura 4 es mostra la evolució de la quantitat de fang tractat a Catalunya entre els anys 1995-2001, en instal·lacions independents a la pròpia planta de tractament d'aigües residuals, així com el tipus de tractament a que han estat sotmesos.

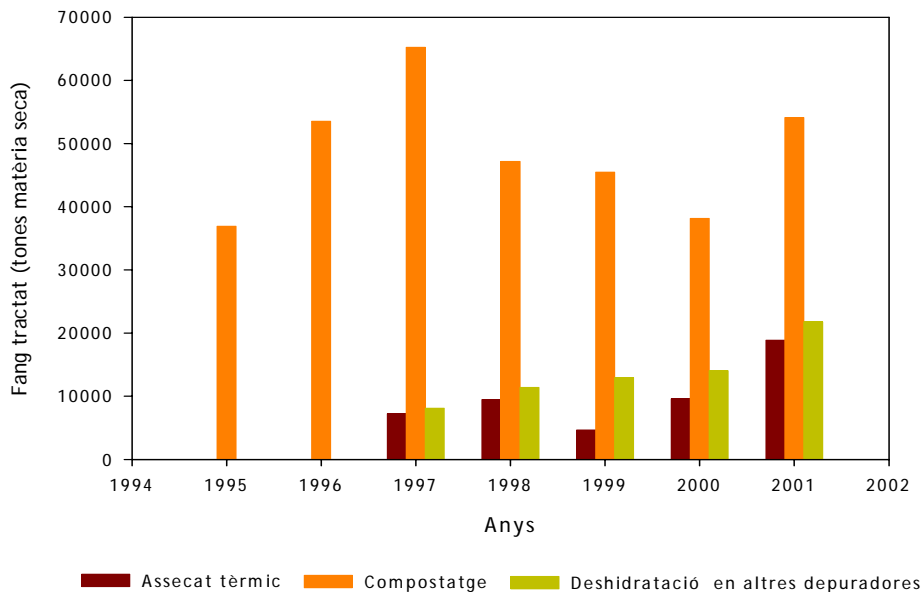


Figura 4. Evolució de la quantitat de fangs tractats externament a Catalunya entre el 1995-2001 (Generalitat de Catalunya, 2003)

1.2.1 REDUCCIÓ DEL VOLUM.

L'objectiu principal de les tècniques de tractament de fang és la reducció en el contingut d'humitat del fang i conseqüentment reduir el volum de fang que haurà de ser eliminat. La deshidratació del fang, per tant, és un pre-requisit abans de dur a terme qualsevol tipus de tractament al fang, així com per la seva manipulació, transport i eliminació.

L'aigua present en el fang està en diferents formes. Kiely, (1997) ha definit quatre formes diferents:

- Lliure, aigua no enllaçada que pot ser eliminada fàcilment mitjançant gravetat (essament), amb un increment del contingut de sòlids totals de 1 a 4-8%. Mitjançant l'essament es pot arribar a eliminar el 75% del contingut d'aigua dels fangs.
- Enllaçada, aigua capil·lar que pot ser eliminada mitjançant deshidratació mecànica. El contingut de sòlids totals després de la deshidratació es troba al voltant del 20%. Aquest procés permet eliminar el 95% de l'aigua present en el fang.

- Adsorbida, aigua col·loidal que pot ser eliminada mitjançant un procés de deshidratació mecànic després d'un condicionament previ del fang mitjançant l'addició de polímers. El contingut en sòlids totals assolit és del 22-35%. Existeixen instal·lacions de deshidratació mecànica que permeten obtenir fangs amb un contingut de matèria seca del 40-45% .
- Aigua intracel·lular, únicament pot ser eliminada després de trencar l'estructura cel·lular bé biològicament (compostatge), químicament (oxidació humida) o tèrmicament (assecat tèrmic, incineració). Mitjançant assecat tèrmic es pot obtenir un fang sec amb un contingut en aigua del 2-8 %.

A la Figura 5 es mostra un balanç del contingut en aigua del fang després de ser sotmès a espessiment, condicionament, deshidratació mecànica i assecat.

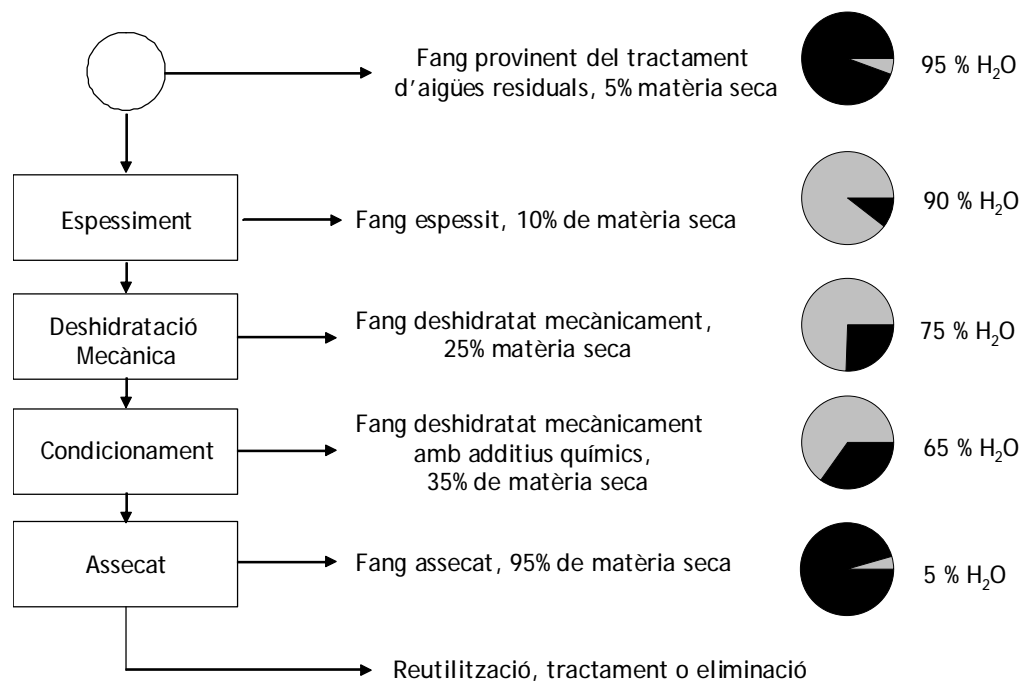


Figura 5. Balanç de matèria: aigua-sòlid (Werther *et al.*, 1999)

L'espessiment permet una reducció significativament del volum de fang. Per exemple, l'espessiment pot reduir un 50% el volum de fangs amb un contingut de sòlids del 3-6%. (Werther *et al.*, 1999). Després de l'espessiment, la deshidratació del fang s'hauria de dur a terme amb sistemes mecànics de deshidratació. Per millorar les propietats de deshidratació, el fang pot ser condicionat utilitzant additius químics o tractaments tèrmics. El condicionament químic té com a resultat la coagulació del fang i l'alliberament de l'aigua adsorbida. La quantitat de producte químic requerit és petita (8-10 mg/kg m.d) i no afecta la quantitat de fang produïda (Werther *et al.*, 1999). Generalment els productes químics addicionats són: clorur fèrric, calç, sulfat d'alumini i polímers orgànics, però es poden utilitzar productes alternatius com

les cendres del fang incinerat, partícules fines de fang o carbó com a additius per el condicionament del fang.

El contingut d'humitat associat al fang es troba en un 70-75% en forma d'aigua lliure, 20-25% en forma d'aigua col·loidal i 1 % d'aigua capil·lar i aigua intracel·lular. El tractament de deshidratació que s'utilitzi dependrà del tipus d'aigua que es vulgui eliminar (Kiely, 1997).

1.2.1.1 Deshidratació.

El nombre d'opcions per a la deshidratació de fangs és força important (Figura 3), si bé els més comunament utilitzats són els mètodes mecànics com la centrifugació, la filtració al buit i la filtració a pressió mitjançant filtres premsa o filtres banda. En aquest tipus de sistemes sol haver-hi una etapa prèvia de condicionament del fang.

En la Taula 1 es comparen el diferents nivells de sequedat que s'assoleixen amb els tractaments de deshidratació del fang més habituals. La combinació de més d'un d'aquests tractament permet assolir nivells de sequedat més alts. Els filtres premsa són els sistemes de deshidratació que permeten obtenir uns percentatges d'assecat del fang més elevats. Recentment la indústria ha desenvolupat una nova generació de maquinària que combina la deshidratació i la pressió, i altres que hi addicionen un procés d'assecat (Oleszkiewick *et al.*, 2002).

Taula 1. Nivells de sequedat en diferents tractaments de deshidratació del fang. (Metcalf & Eddy, 2003)

Sistema de deshidratació	Matèria seca (%)
Filtració al buit	20-30
Filtres premsa	> 35
Filtres banda	18-25
Centrifugació	18-25

Segons Andreasen *et al.* (1993), per a terme la correcta elecció del sistema de deshidratació, és necessari realitzar estudis en planta pilot que permetin comparar els rendiments dels diferents sistemes de deshidratació disponibles, degut a que no existeixen fangs típics. Per exemple, els fangs digerits necessiten dosis de polímer molt baixes. Les dosis de polímer són molt diferents pel mateix tipus de fang, però diferent sistema de deshidratació. Aquest mateix autor (Andreasen *et al.*, 1993) determina que les centrifugues a pressió o els filtres premsa a pressió únicament són factibles econòmicament on el cost del transport fa necessari l'obtenció d'un fang molt sec (ST>35%), sinó els sistemes més senzills de

deshidratació (TS>22%) són econòmicament més factibles. L'elecció del sistema de deshidratació també vindrà definit per la mida de la planta de tractament d'aigües residuals. Per plantes petites és necessari la utilització de mecanismes simples, amb molt poca supervisió i un fàcil manteniment, mentre que en plantes grans és necessari obtenir un fang molt sec i alhora amb un cost per tona baix.

1.2.2 ESTABILITZACIÓ DE LA MATÈRIA ORGÀNICA.

Els mètodes d'estabilització permeten reduir, inhibir o eliminar el potencial de putrefacció que tenen els fangs deguts a la presència de matèria orgànica. Alhora es redueixen els patògens i s'eliminen olors desagradables. Aquests mètodes poden canviar les característiques físiques i químiques del fang, i això pot tenir un efecte molt importat sobretot en una de les alternatives d'eliminació de fang: la incineració. Dins els processos d'estabilització, la digestió, l'estabilització amb calç i el tractament tèrmic són els tres mètodes més utilitzats en la majoria de plantes de tractament d'aigües residuals.

A la Unió Europea, el 50% de les plantes de tractament d'aigües residuals tenen digestió anaeròbia, el 18% digestió aeròbia i un 4% tenen estabilització amb calç, mentre un 24% de les plantes no disposen de cap mètode d'estabilització del fang (Hall *et al.*, 1994). La digestió és el mètode d'estabilització de fangs més popular a la Comunitat Europea. Mitjançant la digestió s'aconsegueix una reducció important de la quantitat de fang, seguint la Política de Gestió de Fangs de la CCE que té jerarquizades les prioritats en la gestió de fangs: evitar, reduir, reciclar, incinerar amb recuperació d'energia i aplicar al sòl (Davis, 1996).

1.2.2.1 Digestió.

La *digestió* implica una conversió parcial de la matèria orgànica en un gas i un residu estabilitzat amb l'ajuda de bacteris. Aquest procés es pot dur a terme en absència d'oxigen, *digestió anaeròbia*, o en presència d'oxigen, *digestió aeròbia*. Durant el procés de digestió els bacteris causants de malalties són eliminats.

La utilització de la digestió en el tractament de fangs generats en les plantes de tractament d'aigües residuals urbanes és molt estesa. La digestió en canvi no s'utilitza en el tractament de fangs industrials els quals poden presentar un alt contingut de substàncies no digeribles i/o productes químics que poden inhibir l'activitat microbiana que es du a terme en el procés de digestió (Wherther *et al.*, 1999). Els digestors també poden funcionar com a magatzems del fang per un període de temps curt.

L'estabilització mitjançant digestió, permet una disminució en la quantitat de fang, degut a què part de la matèria orgànica és alliberada en forma de CH₄ i CO₂. Això, però, redueix el valor calorífic d'aquest fang des d'uns 17.5 MJ/kg de matèria seca del fang sense tractar a uns 10.5 MJ/kg de matèria seca del fang digerit. En el cas de què el fang volgués ser incinerat, aquesta reducció en el valor calorífic del fang, fa que la digestió no sigui el millor mètode d'estabilització del fang.

Malgrat aquesta disminució del valor calorífic, alguns autors (Boyles *et al.*, 2001; Brown *et al.*, 2001; Krebs *et al.*, 2001), indiquen que la digestió prèvia del fang quan aquest vol ser incinerat té algunes avantatges que compensen aquesta disminució del valor calorífic com serien la reducció del volum de fang entorn al 50% i la millora en les seves propietats de deshidratació.

1.2.2.2 Estabilització amb calç.

L'estabilització i condicionament amb calç implica l'addició de calç al fang no tractat en quantitat suficient per assolir un pH de 12 o més elevat. Això proporciona un medi en el que els microorganismes no hi poden viure. D'aquesta manera, el fang no es torna putrefacte, no es produeixen olors i no representa un problema per la salut si el pH es manté a aquest nivell.

L'estabilització amb calç implica incrementar la quantitat de fang produïda i alhora disminuir el poder calorífic del fang. En el cas de l'aplicació al sòl d'aquest fang estabilitzat amb calç es produiria un increment del cost d'eliminació (Werther *et al.*, 1999)

1.2.2.3 Tractament tèrmic.

El tractament tèrmic també estabilitza i condiona el fang i és aplicable a fangs biològics que siguin difícils d'estabilitzar o condicionar per altres mètodes.

El tractament tèrmic implica dues etapes d'escalfament del fang, una primera que té lloc entre 30-75°C i una segona a temperatura molt més elevada entre 75°-190°C i a una pressió constant durant un període de temps curt. Aquest tractament provoca la coagulació dels sòlids, trenca les estructures cel·lulars i redueix l'afinitat per l'aigua dels fangs. Com a resultat, el fang és esterilitzat, pràcticament no fa olor i es pot deshidratar fàcilment mitjançant filtres al buit o filtres premsa fins assolir un 35-40% de contingut en matèria seca, sense necessitat d'additius.

L'estabilització i condicionament tèrmic provoca canvis insignificants en la quantitat de fang, però l'experiència en aplicacions a gran escala a demostrat que hi ha una eliminació de matèria orgànica, metalls pesats i NH₃ d'aquest tipus de fang.

1.2.2.4 Compostatge.

El compostatge és un procés pel qual la matèria orgànica present en el fang és descomposta per l'activitat aeròbica dels microorganismes donant un producte estable anomenat compost. El producte resultant no presenta problemes de caràcter sanitari, no emet males olors i té característiques similars als humus el que permet ser utilitzat com a condicionant del sòl.

En el procés de compostatge aproximadament d'entre el 20 i 30% dels sòlids volàtils es converteixen en diòxid de carboni i aigua. A més la calor alliberada durant el procés de degradació provoca un augment de la temperatura del sòlid aconseguint un producte final pràcticament exempt de patògens.

Els fangs han estat compostats utilitzant una gran diversitat de tecnologies. Inicialment, el compostatge va ser considerat per la comunitat ambiental com una tecnologia verda. A la pràctica, el nombre de problemes sorgits en les instal·lacions és força important. El control de les olors tant en la planta de tractament com en la zona d'emmagatzematge i maduració és un dels problemes principals.

1.3 GESTIÓ DELS FANGS.

Per tal de seleccionar la millor ruta d'eliminació del fang procedent d'una planta de tractament d'aigües residuals, s'ha de començar per identificar quines són les tècniques de gestió de fangs més segures i ambientalment més correctes. L'elecció d'una determinada ruta d'eliminació de fangs, condiciona alhora el tipus de tractament que haurà d'haver rebut el fang. A la pràctica, moltes plantes de tractament d'aigües residuals no tenen en compte aquestes interaccions existents entre el tipus de tractament del fang i la ruta d'eliminació escollida.

S'ha de tenir en compte que una gestió ineficaç en l'eliminació dels residus o en la seva recuperació podria tenir un impacte molt més gran sobre el medi que la situació original, ja que el procés de depuració implica una concentració de la contaminació que es traspasa de l'efluent al fang.

Actualment existeixen una gran varietat de tècniques de gestió dels fangs, però la majoria d'elles han tingut i tenen com a destinació final l'aplicació al sòl, la disposició en abocadors i la incineració (Werther *et al.*, 1999; Campbell 2000; Oleszkiewicz *et al.*, 2002). Fins el 1998, l'eliminació directa del fang al mar s'inclouïa dins d'aquestes tècniques de gestió de fangs (Werther *et al.*, 1999).

A continuació es farà una descripció de les tècniques de gestió clàssiques del fang: aplicació al sòl, disposició en abocadors i la incineració. Seguidament es farà un recull de diferents tècniques de gestió alternatives a les proposades anteriorment.

1.3.1 TÈCNIQUES DE GESTIÓ CLÀSSIQUES DELS FANGS: DISPOSICIÓ EN ABOCADORS, APLICACIÓ AL SÒL E INCINERACIÓ.

L'eliminació dels fangs en abocadors era considerada tradicionalment com l'alternativa més simple i barata per a l'eliminació dels fangs. Aquesta consideració va començar a ser seriosament qüestionada entre els anys 70 i 80 quan va començar a ser problemàtica la construcció i situació de nous abocadors. Actualment aquesta alternativa està patint una sèrie de restriccions per minimitzar els problemes d'estabilitat, emissió de gasos i olors, i contaminació de les aigües subterrànies associats a l'eliminació dels fangs en abocadors. En alguns països europeus, la legislació obliga que els productes que s'eliminen via abocador tinguin una sequedat superior al 35% i un contingut en matèria orgànica inferior al 5% (Campbell, 2000).

La disposició dels fangs en abocadors encara té lloc en un gran nombre de països desenvolupats. Aproximadament el 40% dels fangs produïts a Europa són eliminats en abocadors (Hall *et al.*, 1994)

Existeixen dos mètodes per a l'eliminació dels fangs en abocadors:

- *Co-disposició*. Els fangs poden ser eliminats conjuntament amb altres tipus de residu
- *Mono-disposició*. L'abocador s'utilitza exclusivament per a l'eliminació de fangs

En els últims anys s'ha considerat que la deposició dels fangs en abocadors és la pitjor de les alternatives, ja que a més de reduir la vida efectiva dels abocadors, és l'única alternativa que no implica la reutilització del fang. La disposició dels fangs en abocadors únicament es considera una tècnica de gestió de fangs adequada quan té lloc la recuperació del gas metà produït en l'abocador per a ser utilitzat com a combustible. S'ha de tenir en compte, però, que la utilització de gas metà com a combustible no és una pràctica gens habitual.

El nombre d'alternatives a la disposició dels fangs en abocadors és molt gran. Aquestes noves tècniques de gestió han sorgit degut a la dificultat que hi ha per trobar llocs on situar aquests abocadors i per el creixent interès en aprofitar el nutrients que contenen els fangs per tal d'aplicar-los com a fertilitzant en el sòl. Per això, la tècnica de gestió de fangs més utilitzada és l'aplicació del fang per al condicionament i fertilització del sòl. Els beneficis agrícoles i l'acceptació ambiental d'aquesta pràctica està molt ben documentada (Andreasen *et al.*, 2000; Mamais *et al.*, 2000; Snyman *et al.*, 2000).

L'aplicació als terrenys agrícoles del fang, permet la recuperació de compostos reciclables presents en els fangs per a la producció de diferents cultius. Els programes de reciclatge i reutilització de fangs no han estat creats únicament pels governs autonòmics i/o estatals per a disminuir els costos d'eliminació dels fangs, sinó que la seva aplicació permet la incorporació de nutrients i la millora de les característiques dels sòls. (Evans, 1989). Els fangs proporcionen a les plantes els nutrients essencials, el contingut d'humitat i la matèria orgànica necessària per a millorar les condicions físiques del sòl i augmentar-ne la productivitat.

L'aplicació incontrolada de fangs en l'agricultura pot incrementar la concentració de metalls pesats en el sòl agrícola, això pot tenir un efecte important sobre la producció agrícola i alhora aquests metalls poden ser transferits als humans mitjançant les plantes i els animals.

La Directiva 86/278/EEC de Tractament i Aplicació dels Fangs, encoratja la utilització dels fangs en la agricultura i regula la seva utilització per tal de prevenir els riscos associats a aquesta pràctica. Actualment s'està desenvolupant una nova Directiva Europea molt més restrictiva que la que existeix en aquests moments a Catalunya, per tal de regular la utilització del fang en l'agricultura. L'objectiu principal és donar suport a la utilització dels fangs en l'agricultura, però alhora assegurar que aquesta activitat està ben controlada i regulada (Sweet *et al.*, 2001).

En alguns casos l'aplicació al sòl no és una alternativa viable degut a (Campbell, 2000; Englande *et al.*, 2000):

- Poca disponibilitat de sòl en zones properes a la planta de tractament d'aigües residuals, en aquest casos el transport pot representar un problema econòmic important.
- Excés de residus orgànics que competeixen amb el fang per a la seva aplicació al sòl. A Catalunya un exemple clar d'aquest tipus de residu serien el purins.
- Elevada concentració de metalls pesats presents en el fang
- Incompatibilitat entre els usos del sòl i l'aprofitament dels llots com a fertilitzants

Entre 1960 i 1970 la incineració sorgeix com una alternativa a l'eliminació de fangs. L'energia és barata i abundant, i alhora la incineració dels fangs té una sèrie d'avantatges que no es troben en altres tècniques de gestió de fangs. Permet una reducció important del volum de fang produint una quantitat molt petita de cendres estabilitzades, que en volum correspondrien a un 10% del fang deshidratat. Alhora es produeix una destrucció tèrmica dels compostos orgànics tòxics presents en el fang.

El poder calorífic del fang sec és similar al del carbó marró. Aquest contingut d'energia del fang pot ser recuperat mitjançant la incineració (Werther *et al.*, 1999). Aquesta recuperació d'energia es basa en l'aprofitament del calor que té el flux de gas i pot ser utilitzat directament en el procés d'assecat del fang o bé per a generar vapor per a produir electricitat.

Al llarg dels anys, aquesta situació ha canviat radicalment. Els preus de l'energia han augmentat considerablement, i degut a qüestions com la producció de diòxines i furans durant la incineració, han empitjorat la imatge pública de la incineració.

Actualment a la Comunitat Europea el nivell de reutilització del fang es troba per sobre el 40% de la producció total de fang, tot i així, en alguns Estats Membres la disposició en abocadors i la incineració són les alternatives d'eliminació de fangs més utilitzades (Marmo, 2001; Spinosa, 2001). A Catalunya les dades corresponents al període 1995-2001 (Figura 6) indiquen que l'aplicació a l'agricultura del fang és l'opció més escollida, seguida de la deposició en abocadors (Generalitat de Catalunya, 2003).

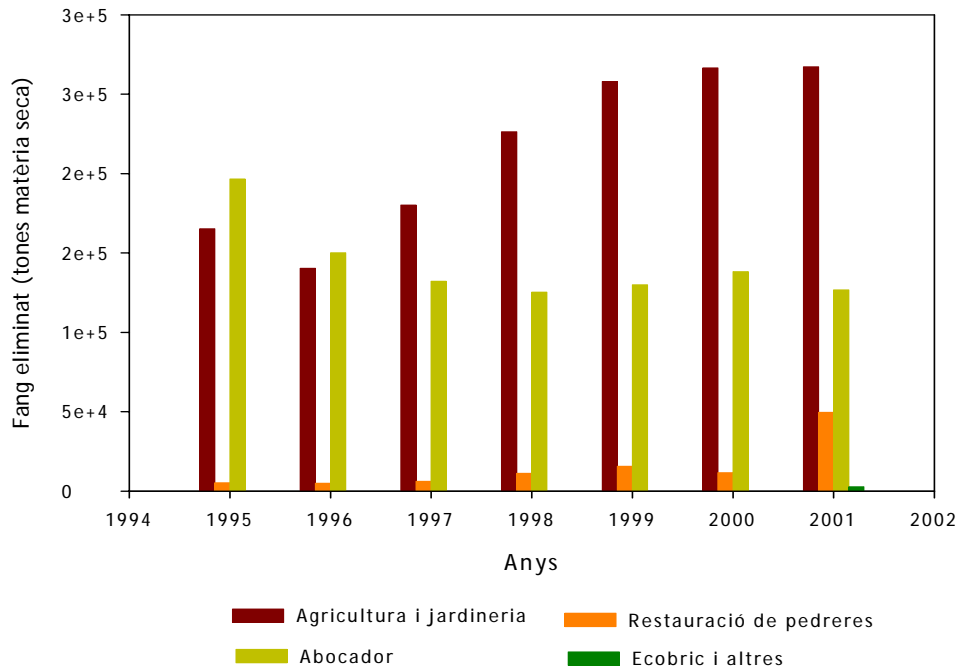


Figura 6. Evolució de les destinacions finals dels fangs generats en les depuradores de Catalunya entre 1995-2001 (Generalitat de Catalunya, 2003)

El pronòstic de la tendència de les diferents tècniques de gestió de fangs a la Comunitat Europea fins l'any 2005 es pot veure a la Figura 7.

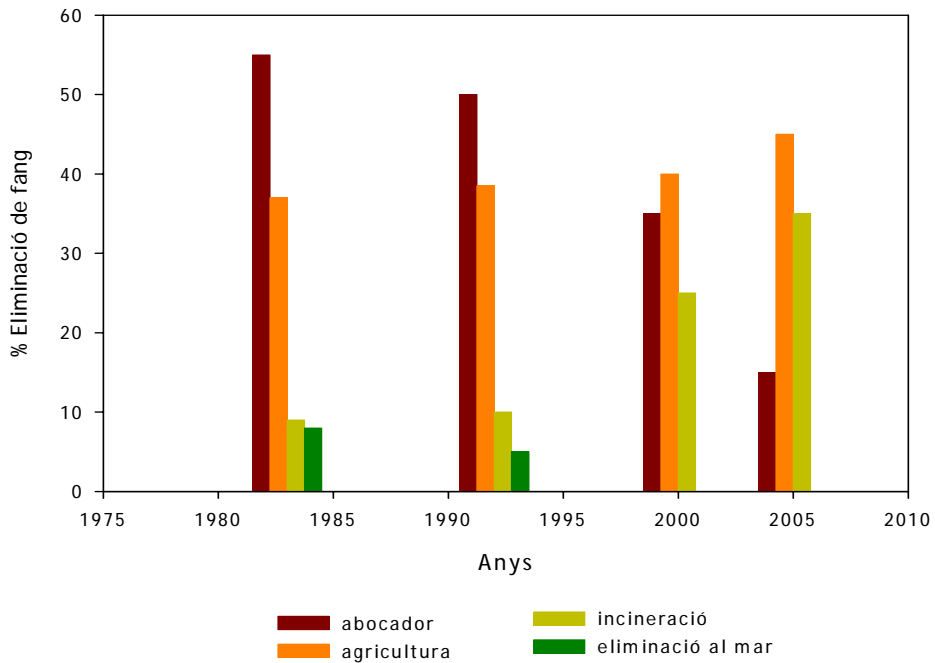


Figura 7. Evolució de les rutes d'eliminació de fangs a la Comunitat Europea fins el 2005 (Hall *et al.*, 1994)

La previsió indica que a l'any 2005, el reciclatge del fang en l'agricultura representarà el 45% del fang produït a la Comunitat Europea, el 35% del fang serà incinerat, mentre que la disposició en abocadors patirà una davallada important amb només el 17 % del fang produït eliminat per aquesta via.

Totes les previsions indiquen que la producció de fang continuarà incrementant. La major part de països, més aviat o més tard, hauran de buscar la solució més adequada per tal d'eliminar aquest fang produït en major quantitat. Amb l'augment de les restriccions en dues de les tècniques de gestió de fangs més habituals: disposició en abocadors i reciclatge del fang per aplicació a l'agricultura, ha incrementat l'interès en la incineració de fangs.

És evident, però, que s'han de buscar noves alternatives d'aprofitament de fangs. En l'apartat 1.3.2, es fa una descripció d'algunes d'aquestes noves alternatives la majoria de les quals encara es troben en procés d'investigació.

1.3.2 TÈCNIQUES ALTERNATIVES DE GESTIÓ DE FANGS.

A la bibliografia es poden trobar una àmplia varietat d'alternatives a les tècniques clàssiques de gestió dels fangs. A la Taula 2 es presenta un resum de les diferents alternatives, així com la fase en que es troben cadascuna d'elles.

Les aplicacions majoritàries dels fangs, tal i com queda reflectit en la Taula 2, són bàsicament tres:

- Obtenció d'*energia*
- Obtenció d'algun tipus de *producte*
- Obtenció i aplicació com a *sòlid adsorbent*

La conversió tèrmica, la gasificació i la piròlisi són tres tècniques aplicades a la gestió de fangs que permeten utilitzar l'energia que conté la biomassa.

En la conversió tèrmica, mitjançant l'utilització d'un solvent, la matèria orgànica que contenen els fangs pot ser transformada en un oli incinerable. Aquest procés es du a terme a pressió atmosfèrica i a unes temperatures d'operació d'entre 200-300°C (Millot *et al.*, 1989). Com a alternativa, Itoh *et al.*(1994), proposa la utilització de pressions altes en el rang de 10 MPa combinat amb altes temperatures.

La gasificació és un procés termoquímic que es realitza en presència de petites quantitats d'oxigen suficients perquè el sistema funcioni sense aportació d'energia externa. Les temperatures d'operació es troben entre 600-1500°C i mitjançant aquest procés es converteix el fang deshidratat en oli, material carbonitzat, diòxid de carboni i aigua residual. El material carbonós que representa el 10% del producte és enviat a abocador, mentre que les emissions gasoses són tractades i eliminades a l'atmosfera. L'oli produït té aproximadament un 90% del valor calorífic que té el gas-oil (Hunn, 1998; Campbell, 2000).

Taula 2. Resum de les diferents alternatives de gestió de fangs proposades a la bibliografia.

APLICACIÓ DELS FANGS		FASE	BIBLIOGRAFIA
Energia	Conversió tèrmica	Implementat	Millot <i>et al.</i> , 1989; Itoh <i>et al.</i> , 1994
	Gasificació	Implementat	Hunn, 1998; Campbell, 2000
	Piròlisi	Implementat	Takeda <i>et al.</i> , 1989; Abu-Orf <i>et al.</i> , 1995; Lu <i>et al.</i> , 1995; Conesa <i>et al.</i> , 1997
	Combustible	Implementat	Kahn <i>et al.</i> 1998; Leible <i>et al.</i> , 2002
Producte	Materials de la construcció	Implementat	Alleman <i>et al.</i> , 1990; Anderson <i>et al.</i> , 1996; Junta de Sanejament, 1996
	Subsòl de carreteres	Implementat	Takeda <i>et al.</i> , 1989; Azil <i>et al.</i> , 1990; Metcalf & Eddy, 2003
	Formigó	Implementat	Lisk, 1989; Tay <i>et al.</i> , 1998
	Biopesticides	Investigació	Schaveda <i>et al.</i> , 2000
	Acetat de calci i magnesi	Investigació	Palasantzas <i>et al.</i> , 1994
Adsorció	Biosorció	Investigació	Cheng <i>et al.</i> , 1975; Gould <i>et al.</i> , 1978; Sarzanini, 1983; Baron <i>et al.</i> , 1990; Artola <i>et al.</i> , 1992; Shaul <i>et al.</i> , 1994; Atkinson <i>et al.</i> , 1996; Haytoglu <i>et al.</i> , 2001
	Carbó actiu	Activació física	Beeckamns <i>et al.</i> , 1971; Nickerson <i>et al.</i> , 1975; Bosch <i>et al.</i> , 1976; Fasoli <i>et al.</i> 1976; Buekens <i>et al.</i> , 1987; Khalili <i>et al.</i> , 2000a
		Activació química	Kemmer <i>et al.</i> 1972; Chiang <i>et al.</i> , 1987; Jeyaseelan <i>et al.</i> , 1996 i 2000; Lu <i>et al.</i> , 1996; Martín <i>et al.</i> , 1996, 1998, 2003; Khalili <i>et al.</i> , 2000a i b; Tay <i>et al.</i> , 2001a i b; Bagreev <i>et al.</i> , 2001c i 2002
	Sòlid adsorbent	Investigació	Serra <i>et al.</i> 1999, 2000; Bagreev <i>et al.</i> , 2001 a i b; Bashkova <i>et al.</i> , 2001;

Una altre tècnica de reutilització del fang és la piròlisi. Aquest és un procés basat en la descomposició tèrmica de la matèria orgànica en absència d'oxigen. Al contrari que la incineració i la gasificació, aquesta no és una reacció d'oxidació (combustió) de la matèria, únicament de descomposició, produint una reducció important en el volum de gasos generats. Aquest no és un procés nou ja que el carbó és produït mitjançant aquest procés. Aquesta descomposició tèrmica genera tres subproductes: un

residu carbonós, un gas compostat principalment de CH₄, CO, H₂ i CO₂, i olis (Conesa *et al.*, 1997; Huau *et al.*, 2001)

Existeixen altres processos que produeixen olis utilitzant la piròlisi d'alúmina activada de fangs digerits, fangs assecat, o lípids del fang extrets amb toluè (Abu-Orf *et al.*, 1995). En tots els processos l'eficiència de conversió depèn de la mida de partícula del fang, de la temperatura i de la velocitat d'escalfament utilitzada en el procés (Takeda *et al.*, 1989).

Totes aquestes tècniques de conversió tèrmica poden oferir un grau alt de versatilitat a les estratègies de gestió de fangs, ja que són independents de la qualitat del fang, proporcionen una solució a problemes d'estacionalitat que presenten altres tècniques, produeixen un residu amb un volum mínim, i el producte obtingut és una font potencial de generació d'ingressos.

Kahn *et al.*(1998) i Leible *et al.*(2002), han investigat la utilització dels fangs com a combustible. Concretament, Kahn *et al.*(1998), els utilitza com a combustible en la producció de ciment. Aquesta indústria consumeix una gran quantitat d'energia que pot ser compensada pel baix cost dels fangs. A més, aquests fangs poden ser injectats en la cambra de gas per eliminar les emissions de NO_x, combinant l'energia tèrmica dels gasos exhaurits calents amb l'amoni que contenen els fangs per convertir els NO_x a N₂ (Kahn *et al.*, 1998).

La segona de les principals aplicacions dels fangs és la d'obtenció de diferents tipus de productes, tal i com mostra la Taula 2, una gran part dels productes obtinguts a partir de fangs són materials relacionats amb la construcció, un exemple clar és l'Ecobrick®. Aquest és un material ceràmic obtingut mitjançant la mescla d'argiles convencionals amb fangs residuals (Junta de Sanejament, 1996). La totxana obtinguda té propietats aïllants degut a l'elevada porositat que presenta. Aquesta porositat està associada a l'oxidació, durant el procés de cocció, de la matèria orgànica que contenen els fangs.

La fabricació de materials de la construcció a partir de fangs, implica una reducció important del volum de fangs per a ser eliminats i alhora un estalvi d'aigua i energia, així com una disminució en els costos de tractament dels fangs.

Els fangs amb una elevada concentració de metalls pesats també han estat utilitzats per a la producció de totxanes. Anderson *et al.*(1996) proposa la utilització de les cendres que provenen de la incineració dels fangs com a material substitutiu de l'argila en la fabricació de totxanes. Aquest procés millora les propietats ceràmiques i la resistència dels materials de construcció resultants. Aquest tipus de totxanes no alliberen els metalls que contenen, ni durant el procés de cocció ni degut a les diferents condicions climatològiques a les que poden estar sotmeses (Alleman *et al.*, 1990).

Els fangs deshidratats després de ser sotmesos a un procés de fixació químic han estat utilitzats com a material addicionat al subsòl de les carreteres (Azil *et al.*,1990). El procés de fixació química consisteix en combinar el fang tractat amb agents estabilitzants, com poden ser el ciment, silicats de sodi, calç, o algun reactiu químic que permeti encapsular les partícules de fang (Metcalf & Eddy, 2003). Els residus

finals de la incineració o d'altres processos tèrmics també han sigut utilitzats per a generar materials que puguin ser utilitzats com a sub-base en les carreteres, o també per a la producció d'agregats (Takeda *et al.*, 1989).

Les cendres que provenen de la incineració dels fangs conjuntament amb fangs deshidratats han sigut utilitzats en la producció de formigó de baix pes en aplicacions on la major part de propietats del material no tenen influència (Tay *et al.*, 1991). Lisk (1989), indica que el formigó fabricat a partir de fangs és adequat per a la construcció de parets, paviments i col·lectors.

Schadeva *et al.* (2000) han dut a terme investigacions per a la producció de biopesticides a partir de fangs. Els biopesticides basats en el bacteri *Bacillus thuringensis* són els agents controladors més abundants i abasten aproximadament el 90-95% del mercat. Aquest bacteri produeix una toxina que és molt específica i altament nociva per a les plagues. Per a la producció d'aquesta toxina, és necessària la utilització d'un substrat que proporcioni al bacteri els nutrients i les proteïnes necessàries per al seu desenvolupament. S'ha avaluat la possibilitat d'utilitzar substrats de baix cost, entre els quals es troben els fangs de depuradora. Els resultats obtinguts indiquen que aquests fangs són adequats per a la producció de *Bacillus thuringensis* sense que s'hagi d'afegir cap tipus de nutrient i les quantitats de toxina produïda són més elevades que les aconseguides en la producció comercial.

Palasantzas *et al.* (1994) han investigat la possibilitat de produir acetat de calci i magnesi utilitzant la matèria orgànica que conté el fang residual. Segons els autors, aquesta tecnologia pot suposar un 68% d'estalvi sobre els costos d'eliminació del fang.

Finalment, els fangs poden ser utilitzats en processos d'adsorció. I al mateix temps, diferents autors han investigat la possibilitat d'obtenir adsorbents a partir de fangs biològics, així com les seves possibles aplicacions.

La possibilitat d'utilitzar els fangs com a adsorbents sense sotmetre'ls a cap tipus de tractament ha sigut investigat per diferents autors (Cheng *et al.*, 1975; Gould *et al.*, 1978; Sarzanini *et al.*, 1983; Baron *et al.*, 1990; Shaul *et al.*, 1984; Artola *et al.*, 1992; Atkinson *et al.*, 1996; Haytoglu *et al.*, 2001). Els microorganismes poden acumular amb gran eficiència i principalment a la seva paret cel·lular, compostos que es troben en el seu medi extern, acumulació que és en general efectiva tant si es tracta de biomassa viva com morta. El procés de biosorció, o procés de separació de compostos en dissolució mitjançant material biològic, és una alternativa als processos convencionals per a l'adsorció i/o precipitació de contaminants.

L'aplicació de la biosorció a l'eliminació d'aquests compostos suposa d'una banda una reducció important del volum total de fangs generats durant el procés de tractament de les aigües residuals, a més del menor consum associat als reactius necessaris per tractaments físico-químics convencionals.

Una alternativa a totes les tècniques proposades fins al moment és la producció de carbó actiu a partir de fang. Fonamentalment, són dos els processos que s'utilitzen per convertir aquest material en carbó actiu: activació física i activació química.

Generalment l'activació física es du a terme a temperatures entre 800-1100°C i en presència d'oxigen, vapor d'aigua o diòxid de carboni, o també qualsevol barreja dels compostos anteriors. Aquesta alternativa ha estat objecte d'investigació per part de diferents autors (Beeckmans *et al.*, 1971; Nickerson *et al.*, 1975; Bosch *et al.*, 1976; Fasoli *et al.*, 1976; Buekens *et al.*, 1987; Khalili *et al.*, 2000a).

L'activació química es du a terme a temperatures normalment inferiors als 650°C i en presència d'un agent deshidratant. Industrialment, l'àcid fosfòric, el clorur de zinc i el sulfur de potassi són els reactius més emprats. Altres reactius com el tiocianat de potassi i l'àcid sulfúric, tot i que per la seva capacitat deshidratant resulten agents activant adequats, tenen una aplicació industrial més limitada. L'activació química ha estat investigada com a procés de producció de carbó actiu per part d'un gran nombre d'autors (Kemmer *et al.*, 1972; Chiang *et al.*, 1987; Jeyaseelan *et al.*, 1996 i 2000; Lu *et al.*, 1996; Martín *et al.*, 1996, 1998, 2003; Khalili *et al.*, 2000a i b; Tay *et al.*, 2001a i b; Bagreev *et al.*, 2001c, d i 2002). El tipus d'agent deshidratant utilitzat varia en funció de l'autor.

Des de 1994 el Laboratori d' Enginyeria Química i Ambiental (LEQUIA) de la Universitat de Girona centra part de la seva recerca en la revalorització de fangs transformant-los en carbó actiu (Martín, 1998). El procés desenvolupat es basa en l'activació química amb H₂SO₄ (proporció 1:1) a temperatures entre 500-700°C durant 30-60 min.

La producció de carbó actiu a partir de fangs biològics representa una alternativa a les formes tradicionals d'evacuació de fangs i suposa l'obtenció d'un material que podria ser aprofitat en les mateixes plantes de tractament d'aigües residuals.

El present treball s'emmarca dins aquesta idea original de transformació dels fangs biològics en un sòlid adsorbent. El procés de producció d'un adsorbent a partir dels fangs biològics consisteix en un tractament a baixa temperatura utilitzant microones amb addició d'H₂SO₄ (Serra *et al.*, 1999, 2000).

En el següent Capítol es du a terme una descripció del que són les microones, el procés d'escalfament mitjançant microones i les seves possibles aplicacions.

CAPÍTOL 2 . LES MICROONES COM A TÈCNICA D'ESCALFAMENT: DESCRIPCIÓ I APLICACIÓ.

L'assecat pot ser definit com a una operació simultània de transferència de calor i massa, en la qual l'activitat de l'aigua d'un material disminueix degut a l'eliminació per evaporació en forma de vapor d'aigua de pràcticament tota l'aigua present en el material (Karel, 1995).

Existeix un ampli ventall d'aplicacions de les tècniques d'escalfament la qual cosa implica la necessitat d'una millora continuada d'aquests sistemes. Les millores s'han centrat en la transferència d'energia, el temps, la uniformitat de l'escalfament i la qualitat del producte.

El desenvolupament de nous sistemes com: llits fluiditzats i llits brolladors, ha millorat els rendiments de transferència de calor i massa. En tots els casos la transferència de calor des de la font de calor a la superfície del material té lloc per convecció, mentre que la transferència des de la superfície al sí del material té lloc per conducció, fent que el procés d'escalfament sigui lent (Khraisheh et al., 1997).

Actualment l'alternativa als sistemes d'escalfament convencional, és la utilització de les microones. En aquests sistemes té lloc una ràpida transferència d'energia electromagnètica en forma de microones directament al si del material. D'aquesta manera s'elimina el pas de transferència de calor des de la superfície del material al seu interior (etapa més lenta en els sistemes d'escalfament convencional). Les avantatges que s'esperen a l'utilitzar aquesta tècnica d'escalfament són reduir els temps de tractament, obtenir un assecat uniforme i reduir els requeriments energètics.

Aquest Capítol 2 s'ha estructurat en dos grans apartats, el primer apartat és una introducció l'escalfament mitjançant microones, on s'explica el que són les microones i els mecanismes de funcionament en aquest tipus de sistema. El segon apartat està dedicat a les possibles aplicacions del tractament mitjançant microones.

2.1 ESCALFAMENT MITJANÇANT MICROONES

El concepte d'escalfament mitjançant microones com a procés industrial va ser concebut per primera vegada fa uns 40 anys. A partir de la Segona Guerra Mundial, amb l'arribada del magnetró, les aplicacions dels tractaments mitjançant microones van augmentar de forma considerable, a l'adonar-se que les microones tenien la capacitat de proporcionar un tractament del materials ràpid i energèticament eficient (Metaxas et al., 1993; Jones et al., 2002).

Avui en dia, les principals aplicacions dels tractaments mitjançant microones inclouen el tractament d'aliments (Yongsawatdigul, 1999), l'assecat de fusta (Oloyede *et al.*, 2000), el tractament de sòls (Kawala *et al.*, 1998; Di *et al.*, 2000), el tractament de residus (Wicks *et al.*, 2001), el tractament de gomes i plàstics (Lundlow-Palafox *et al.*, 2001; Wise *et al.*, 2001) i regeneració de productes (Price *et al.*, 1998a, 1998b)

Les microones són ones d'alta freqüència, ones electromagnètiques generades per magnetrons i klystrons i que estan compostades d'un camp elèctric i magnètic. De forma general, la radiació per microones és pot definir com qualsevol radiació electromagnètica en el rang de freqüència de les microones entre 300MHz-300GHz (Figura 8). Els forns microones domèstics i industrials generalment treballen a una freqüència de 2.45GHz, que correspon a una longitud d'ona de 12.2cm i una energia de 1.02×10^{-5} eV (Metaxas *et al.*, 1993; Jacob *et al.*, 1995).

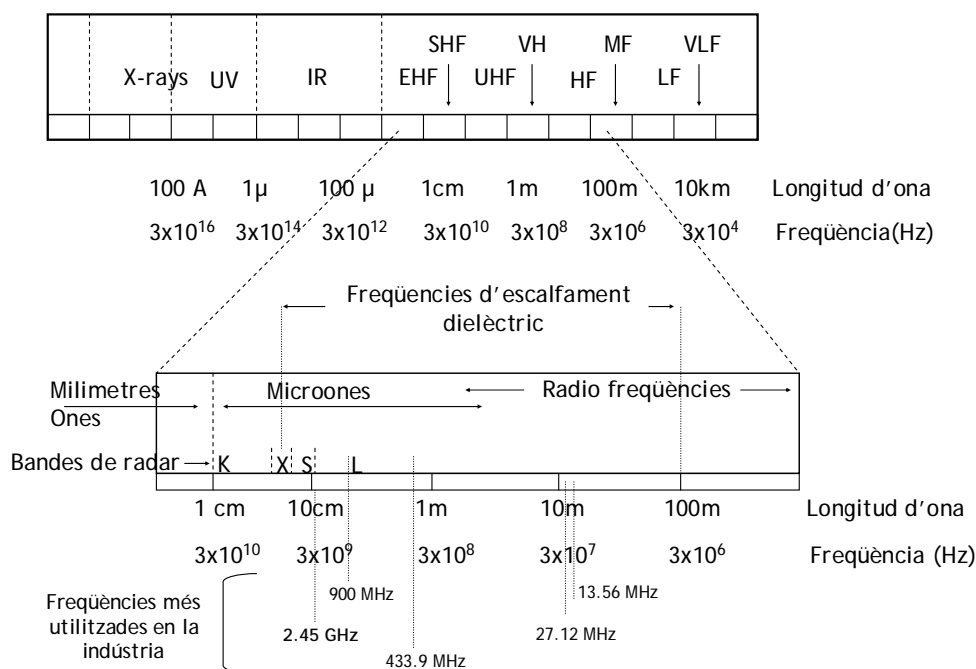


Figura 8. Espectre electromagnètic (Metaxas *et al.*, 1993)

2.1.1 CARACTERÍSTIQUES DE L'ESCALFAMENT MITJANÇANT MICROONES

L'escalfament mitjançant microones té unes característiques úniques. Si es compara amb les tècniques de tractament tèrmic convencional, l'escalfament mitjançant microones té una sèrie d'avantatges addicionals (Metaxas *et al.*, 1993; National Materials Advisory Board, 1994; Haque 1999; Jones *et al.*, 2002):

- Velocitats d'escalfament altes
- Contacte no directe entre la font d'escalfament i el material escalfat

- Transferència d'energia bàsicament per radiació, no per conducció - convecció.
- Es pot aconseguir un escalfament selectiu
- Un control més gran del procés d'escalfament i/o assecat
- Reducció de la mida del equip i dels residus produïts

Aquestes característiques, conjuntament o cadascuna per ella mateixa, proporcionen una sèrie d'oportunitats i beneficis que els mètodes de tractament tèrmic convencionals no poden proporcionar (Taula 3). L'escalfament mitjançant microones és una alternativa pel tractament d'una àmplia varietat de materials, incloent gomes, polímers, minerals, sòls, residus i productes químics (Metaxas *et al.*, 1993; National Materials Advisory Board, 1994; Haque 1999; Jones *et al.*, 2002; Osepchuck, 2002).

Tal i com és pot veure en la Taula 3, no tot són avantatges. La utilització de les microones en els processos d'assecat implica una sèrie de problemes i canvis que fins al moment no s'havien de tenir en consideració, i que en alguns casos dificulten el tractament d'alguns materials (National Materials Advisory Board, 1994). Per tal de solucionar els problemes que sorgeixen al tractar certs materials mitjançant microones, alguns autors (Metaxas *et al.*, 1993; Haque, 1999; Fox, 2001; Jones *et al.*, 2002), proposen la utilització de sistemes d'escalfament híbrids que combinen la utilització del tractament mitjançant microones i tractaments tèrmics convencionals.

A la bibliografia es poden trobar diferents estudis duts a terme utilitzant sistemes de tractament híbrids, combinant el tractament mitjançant microones conjuntament amb altres sistemes de tractament tèrmics (Yongsawatdigul, 1996; Fox, 2001)

En el següent apartat 2.1.2, es comenten els diferents tipus de materials que existeixen en funció del tipus d'interacció entre els materials i les microones.

Taula 3. Taula resum amb les avantatges i desavantatges que presenta la utilització de l'escalfament mitjançant microones

CARACTERÍSTIQUES		AVANTATGES	DESAVANTATGES
1. Radiació penetrant, escalfament volumètric	<ul style="list-style-type: none"> •Materials poden ser escalfats internament •Gradientis tèrmics reversibles •Temperatures baixes a la superfície •Resposta temperatura/potència instantània •Massa tèrmica baixa •L'aplicador pot estar allunyat de la font de potència 	<ul style="list-style-type: none"> •Potencial per escalfar grans zones de manera uniforme •Gradientis tèrmics afavoreixen la infiltració de vapors: Infiltracions a la matrus •Redueix l'efecte de les cantonades en l'assecat •Eliminació de gasos sense trencaments •Millora de la qualitat i del rendiment •Síntesi de materials •Automatització, control precís de la temperatura •Resposta ràpida al nivell de potència •Escalfament en ambients nets •Síntesi de materials •Acoblaments diferenciats 	<ul style="list-style-type: none"> •Els materials transparents a les microones dificulten l'escalfament •Zones calentes, trencaments •Grans gradientis tèrmics en materials amb baixa conductivitat tèrmica, •Escalfament no uniforme •Control de la temperatura interna •Plasmes •El disseny de nous equips requereix recipients per a la reacció especials
2. Distribucions de camp controlables	<ul style="list-style-type: none"> •Alta concentració d'energia •Nivells de potència optimitzats en front del temps •Les microones poden ser focalitzades, desfocalitzades 	<ul style="list-style-type: none"> •Escalfament precís de regions específiques •Automatització del procés, flexibilitat, estalvi d'energia •Síntesi de materials 	<ul style="list-style-type: none"> •Equipaments més cars i complexes •Requereix equipaments especialitzats

Taula 3. (Continuació)

	CARACTERÍSTIQUES	AVANTATGES	DESAVANTATGES
3. Pèrdues del dielèctric s'accelerem ràpidament per sobre la T_{crit}	<ul style="list-style-type: none"> Escalfament molt ràpid 	<ul style="list-style-type: none"> Processos ràpids Escalfament dels materials a $T > 2000^{\circ}\text{C}$ Possibilitat d'escalfar materials aïllants $> T_{crit}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Zones calentes Temperatura no uniforme Control del sobreescalfament tèrmic
4. Acoblament diferent en funció dels materials	<ul style="list-style-type: none"> Escalfament selectiu de les zones internes i superficials 	<ul style="list-style-type: none"> Escalfament de materials transparents a les microones, per addició d'altres tipus de materials Escalfament híbrid (zones actives) Síntesi de materials Zones d'escalfament selectives Control de reaccions químiques, oxidació, reducció, utilització de materials transparents a les microones Assecat; infiltracions a la matriu 	<ul style="list-style-type: none"> Reaccions amb impureses no esperades Contaminació amb aïllants o altres productes
5. Auto-limitant	<ul style="list-style-type: none"> L'escalfament selectiu pot parar-se (per autoregulació) després de que certs processos hagin tingut lloc 	<ul style="list-style-type: none"> Per sota la temperatura crítica T_{crit}, assecat pot ser controlat Acabament dels canvis en certes fases si el procés és autoregulat 	<ul style="list-style-type: none"> Desacoplament no desitjat durant l'escalfament de certs productes Dificultats per a mantenir la temperatura

2.1.2 INTERACCIONS DE LES MICROONES AMB ELS MATERIALS.

El procés d'escalfament mitjançant microones depèn fonamentalment de les interaccions entre les microones i els materials. El fenomen físic que és el responsable de l'escalfament de la majoria de materials a l'utilitzar microones és la *rotació dipolar*. Les microones causen un moviment molecular per migració de les espècies iòniques i/o rotació d'espècies dipolars.

Un dipol es pot definir com dues càrregues iguals però de signe oposat que es troben a una distància finita. Un exemple de dipol és l'estequiometria dels enllaços covalents d'una molècula d'aigua. Aquests enllaços proporcionen a l'aigua un moviment dipolar. Els dipols poden ser una característica natural del material dielèctric, però també poden ser induïts (Metaxas *et al.*, 1993; National Materials Advisory Board, 1994). La distorsió del núvol d'electrons al voltant d'una molècula o àtom no polar degut a la presència d'un camp elèctric extern pot induir un moviment dipolar temporal. Aquest moviment genera friccions en el sí del dielèctric i l'energia es dissipa en forma de calor.

Degut a les seves característiques, no tots els materials poden ser ràpidament escalfats per les microones. Quan un camp elèctric interacciona amb un material poden tenir lloc diferents respostes. D'aquesta manera els materials poden ser classificats en tres grups: *conductors*, *aïllants* i *absorbents* (National Materials Advisory Board, 1994). A la Figura 9 es pot veure el tipus d'interacció que existeix entre les microones i els diferents tipus de materials.

En un material *conductor*, els electrons es mouen lliurement dins el material com a resposta al camp elèctric aplicat, provocant com a resultat un corrent elèctric. Si el material és un superconductor, el flux d'electrons podria escalfar el material mitjançant un escalfament degut a la resistència. Tot i així, les microones poden ser reflexades en gran part des dels conductors metàl·lics, i per tant aquests conductors no són escalfats de manera eficient per les microones. Generalment aquests materials s'utilitzen per a conduir les microones. En el cas dels materials *aïllants*, els electrons no flueixen lliurement dins el material, però la reorientació o distorsió electrònica dels dipols induïts o permanents pot donar lloc a l'escalfament. Aquest tipus de material transparent a les microones s'utilitzen en els forns microones com a suport del material que ha de ser escalfat.

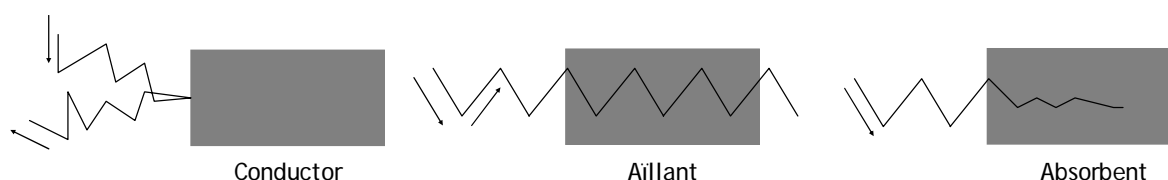


Figura 9. Interacció entre les microones i els diferents tipus de materials.

Els materials que adsorbeixen la radiació de les microones reben el nom de *materials dielèctrics*, per això en molts casos l'escalfament mitjançant microones, rep el nom d'*escalfament dielèctric*. Els materials dielèctrics es caracteritzen per tenir molt poca càrrega lliure, i per tant quan un camp elèctric interacciona amb el material hi ha molt pocs electrons que puguin moure's per l'interior del material, a més les molècules o àtoms que componen els materials dielèctrics es caracteritzen per tenir un moviment dipolar.

Un exemple clar de molècula dipolar és la molècula d'aigua. La rotació dipolar d'aquesta molècula és degut a que té uns extrems positius i negatius (Figura 10), és a dir, la molècula d'aigua és un dipol.

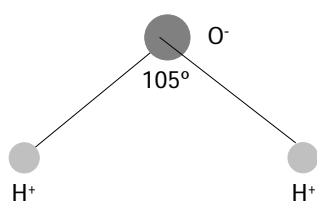


Figura 10. Configuració electrònica de la molècula d'aigua

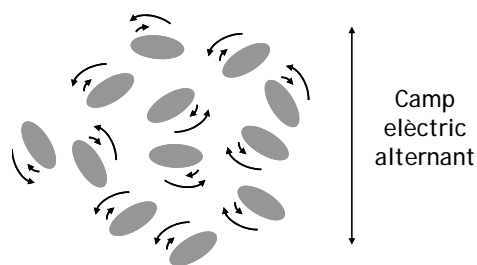


Figura 11. Esquema de la rotació dipolar

Quan el dipol es sotmès a la influència d'un camp electromagnètic (microones) que canvia ràpidament de direcció, els dipols intenten alinear els seus dipols en la direcció del camp electromagnètic, tal i com s'esquematitza en la Figura 11. El camp elèctric proporciona energia perquè la molècula d'aigua vagi rotant fins a alinear-se. En un principi les molècules d'aigua converteixen l'energia en energia cinètica i després es converteix en calor quan les molècules d'aigua es realineen degut al canvi en el camp elèctric i interactuen amb la resta de molècules (fricció). Quan el temps entre els canvis de direcció del camp elèctric és comparable amb la velocitat de pèrdua d'energia degut a l'escalfament, llavors es pot dir que la transferència d'energia és eficient.

Clark *et al.*, (2000) han intentat identificar de manera qualitativa i quantitativa els mecanismes de la interacció microones-material, desenvolupant un model que defineix de manera acurada el comportament del materials purs davant d'un camp elèctric. Els resultats experimentals obtinguts han confirmat l'eficàcia d'aquest model.

2.1.2.1 Propietats dels materials dielèctrics.

Les propietats dielèctriques són propietats elèctriques que tenen un interès fonamental en els tractament mitjançant microones. L'efectivitat de l'escalfament mitjançant microones està relacionat de forma directa amb aquestes propietats.

La interacció dels materials dielèctrics amb la radiació electromagnètica, corresponent al rang de les microones, dóna lloc a l'absorció d'energia .L'escalfament d'un material depèn en gran part del *factor de dissipació*. Aquest factor es defineix com la relació entre el factor de pèrdua i la constant dielèctrica del material, tal i com es pot veure en la Equació 1 (Metaxas *et al.*, 1993). El factor de dissipació també rep el nom de *tangent de pèrdua*($\tan \delta$).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad \text{Equació 1.}$$

La *constant dielèctrica* (ϵ') és una mesura de la capacitat del material de retardar el pas a través seu de l'energia de les microones. Mentre que el *factor de pèrdua* (ϵ'') és una mesura de la disponibilitat del material per a dissipar l'energia, en altres paraules, aquest factor representa la quantitat d'energia que es perd en el material i que es dissipa en forma de calor. En general, un material amb un factor de pèrdua alt pot ésser escalfat fàcilment mitjançant les microones. Aquest factor de pèrdua, depèn del temps de relaxació de les molècules que componen el material, i alhora aquest temps de relaxació depèn dels grups funcionals i el tamany de la molècula (Metaxas *et al.*, 1993; National Materials Advisory Board, 1994; Gabriel *et al.*, 1998). Generalment, les propietats dielèctriques del material estan relacionades amb la temperatura, el contingut d'humitat, la densitat i la granulometria del material (Metaxas *et al.*, 1993; National Materials Advisory Board, 1994; Khraisheh *et al.*, 1997, 2000).

El coneixement de les propietats dielèctriques millora la predicció de la disponibilitat dels diferents materials per a absorbir l'energia de les microones. La potència mitjana absorbida per un volum donat de material quan és escalfat dielèctricament ve donada per l'equació (Metaxas *et al.*, 1993):

$$P_{av} = \omega \epsilon_0 \epsilon_{eff}'' E_{rms}^2 V \quad \text{Equació 2.}$$

on P_{av} és la potència mitjana absorbida (W); ω és la freqüència angular del generador (rad/s); ϵ_0 és la permitivitat de l'espai lliure; ϵ_{eff}'' és el factor de pèrdua efectiu; E és la intensitat del camp elèctric (V/m) i V és el volum del material.

Un altre factor important en l'escalfament dielèctric és la profunditat de penetració de la radiació (Metaxas *et al.*, 1993; Di *et al.*, 2000; Oloyede *et al.*, 2000), perquè la distribució del camp elèctric dins el material és fonamental per l'escalfament uniforme del material. Les propietats dielèctriques del material influeixen clarament en la profunditat de penetració de la radiació. La profunditat de penetració per a materials amb factors de pèrdua baixos ($\epsilon'' \ll 1$) ve donada per l'equació (Metaxas *et al.*, 1993):

$$D_p = \frac{\lambda_0 \sqrt{\epsilon'}}{2\pi \epsilon_{eff}''} \quad \text{Equació 3.}$$

on D_p és la profunditat de penetració; λ_0 és la longitud d'ona de l'espai lliure; ϵ' és la constant dielèctrica i ϵ_{eff}'' és el factor de pèrdua efectiu.

No tots els materials tenen unes propietats dielèctriques homogènies. Els materials no homogenis (en termes de propietats dielèctriques) poden ser escalfats de forma no uniforme, és a dir, algunes parts del material s'escalfen més ràpidament que d'altres. Aquest fenomen rep el nom de *zona calenta* 'hotspot' o *fora de control* 'runaway' (Jones *et al.*, 2002; Haque 1999; Metaxas *et al.*, 1993; National Materials Advisory Board, 1994). L'efectivitat de l'escalfament mitjançant microones d'un material semiconductor depèn de la temperatura inicial. De fet a partir d'un valor de temperatura, anomenada *temperatura crítica* (T_c) qualsevol material aïllant pot arribar a ser escalfat mitjançant microones. L'extensió de l'escalfament mitjançant microones també depèn de la mida de la mostra. El disseny de la zona d'escalfament és un factor important per al control i/o utilització del fenomen anomenat de *zona calenta*.

En el següent apartat 2.1.3, es farà una descripció dels components principals d'un sistema d'escalfament mitjançant microones.

2.1.3 SISTEMES D'ESCALFAMENT MITJANÇANT MICROONES.

Els sistemes d'escalfament mitjançant microones estan composts per quatre elements principals: la font de potència, el magnetró, l'aplicador per a l'escalfament del material (el forn) i el transportador de les microones des del generador a l'aplicador. En la Figura 12 es pot veure un diagrama on es representen els diferents elements que componen un sistema d'escalfament mitjançant microones.

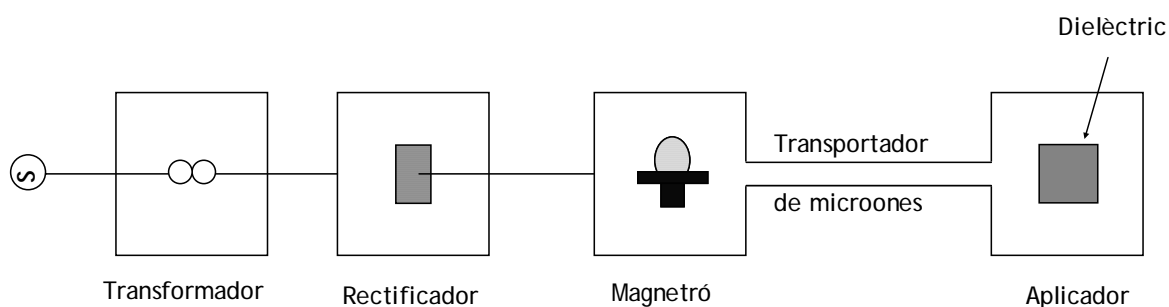


Figura 12. Esquema dels diferents elements que componen un sistema d'escalfament mitjançant microones (Haque, 1999).

Els sistemes d'escalfament mitjançant microones més utilitzats són els que treballen de forma discontinua. Un exemple molt clar d'aquest tipus de sistemes, són els forns microones que es

poden trobar en la majoria de cases. En aquest tipus de sistema el material que ha de ser escalfat s'introdueix dins l'aplicador metàl·lic (forn) i quan s'ha completat el procés d'escalfament aquest es retira de l'interior de l'aplicador. La font de microones es troba dins el mateix forn i conté un tub magnetró, un transformador, un transmissor, un estàrter i un controlador (Haque, 1999; Cresswell *et al.*, 2001; Osepchuck, 2002).

La part més important d'un sistema d'escalfament mitjançant microones, és la font generadora de microones. Els requeriments més importants que se li exigeixen a aquesta font són: eficiència, preu reduït, potència i fiabilitat. La font de microones més utilitzada en la majoria de forns microones és el *magnetró*. Generalment, un magnetró pot proporcionar una potència màxima d'entre 800-1000 W, treballant a una freqüència de 2.45 GHz amb una eficiència d'aproximadament el 70% (Osepchuck, 2002).

La majoria d'autors (Metaxas *et al.*, 1993; National Materials Advisory Board, 1994; Haque, 1999; Jones *et al.*, 2002; Osepchuck, 2002) estan d'acord en què el disseny del sistema d'escalfament mitjançant microones dependrà molt del tipus d'aplicació en què es vulgui utilitzar. El punts claus que s'han de considerar alhora de dur a terme el disseny d'un sistema d'escalfament per microones són: eficiència, distribució uniforme de la potència, i un bon funcionament del sistema dins el rang de condicions en que té lloc el procés.

En el següent apartat 2.2, es dur a terme un recull bibliogràfic de diferents aplicacions de l'escalfament mitjançant microones.

2.2 APLICACIONS DE L'ESCALFAMENT PER MICROONES

El camp d'aplicació de les microones és molt ampli. A la bibliografia es poden trobar diferents reculls sobre les aplicacions més importants de l'escalfament mitjançant microones (National Materials Advisory Board, 1994; Haque, 1999; Jones *et al.*, 2002). En tots ells, els autors coincideixen que els camps més importants d'aplicació de les microones són el tractament de minerals, residus, gomes, polímers i diferents productes químics. Existeix però també una gran quantitat de referències sobre el tractament d'aliments utilitzant microones (Yongsawatdigul, 1996; Khraisheh *et al.*, 1997).

Haque (1999), presenta un recull de la bibliografia disponible sobre els resultats obtinguts en l'aplicació de les microones en el tractament de minerals. Aquest autor indica que els resultats obtinguts fins al moment demostren que l'energia de les microones té un gran potencial en el tractament i recuperació de metalls, en operacions com l'escalfament, l'assecat, la reducció carbotèrmica dels òxids minerals, la lixiviació, la recuperació d'or, la regeneració de carbó actiu i el tractament de residus. Tot i aquest gran nombre d'aplicacions, també indica que el bon funcionament d'aquests processos dependrà en gran part d'un bon disseny del sistema de aplicació de les microones.

Un altre recull important de bibliografia referida a diferents aplicacions de les microones, és el presentat per National Materials Advisory Board (1994). En aquest recull a l'igual que l'anterior (Haque, 1999), presenta una sèrie d'exemples de diferents aplicacions de les microones. El més interessant d'aquest recull bibliogràfic és que es donen una sèrie de pautes sobre la recerca i desenvolupament que s'hauria de dur a terme per tal de millorar els processos de tractament que utilitzen microones.

Jones *et al.* (2002), du a terme un recull d'aplicacions en enginyeria ambiental, concretament en la recuperació de sòls contaminats, el tractament de residus, tractament de minerals i en la regeneració de carbons actius comercials. Aquest autor identifica les àrees en què l'aplicació de les microones pot tenir un desenvolupament comercial més important, i dóna diferents raons sobre el perquè les microones no han sigut implementades en altres àrees. La vitrificació de sòls contaminats, el tractament de fangs, recuperació de pols d'or i recuperació de pasta d'or en carbó són les àrees que Jones *et al.* (2002) indica com a factibles per a què puguin ser aplicades les microones.

En els següents apartats es fa un recull d'exemples més concrets de la utilització de les microones en diferents camps. La majoria de referències que es poden trobar a la bibliografia comparen els resultats que s'obtenen al utilitzar les microones amb els que s'obtidrien si s'utilitzés un tractament convencional.

2.2.1 COMPARACIÓ ENTRE L'ESCALFAMENT MITJANÇANT MICROONES I ELS TRACTAMENTS TÈRMICS CONVENCIONALS.

La influència de l'escalfament mitjançant microones en les propietats mecàniques de la fusta és estudiat per Oloyede (2000). Aquest utilitza diferents mètodes de tractament i els compara entre ells tenint en compte continguts d'humitat final i les propietats mecàniques de la fusta tractada. La fusta és tractada a temperatura ambient, en un forn elèctric a 50°C i 103°C i en un forn microones. Els resultats obtinguts indiquen que la utilització de les microones disminueix considerablement la resistència de la fusta. Tot i aquests resultats, depenent de l'aplicació final de la fusta la utilització de microones pot ser una bona alternativa a la utilització dels mètodes de tractament tèrmics convencionals.

Querol *et al.* (1997) sintetitza zeolites a partir de cendres volants mitjançant activació alcalina utilitzant un sistema d'escalfament convencional i un sistema amb microones. Aquests autors estudien l'efecte de diferents paràmetres en la síntesi d'aquests productes, i entre aquests paràmetres considera el sistema d'escalfament. Els resultats obtinguts indiquen que no hi ha diferències en les propietats de les zeolites obtingudes mitjançant els dos mètodes, però si que existeixen diferències significatives en els temps de processament. Com era d'esperar la utilització de les microones redueix de forma considerable aquest temps, de 24-48 hores a 30 minuts. Com a conclusió general, aquest autor indica que la síntesi industrial d'aquest producte s'hauria de dur a

terme utilitzant microones, tot i que no presenta cap avaluació dels costos associats als dos tipus de tractament: convencional i microones.

Els resultats obtinguts per Rajeshkumar *et al.*, (1998), que investiga l'efecte de diferents tècniques d'escalfament en el desenvolupament de la porositat de sílice gel, indiquen que el tractament mitjançant microones és la tècnica que presenta més bons resultats.

Fini, (1999) presenta una recopilació de diferents investigacions que s'han dut a terme en un dels camps d'aplicació de les microones: les reaccions químiques. La majoria d'investigacions han determinat que la utilització de les microones fa que les reaccions siguin més ràpides, més netes i amb un estalvi de temps important. Tot i així, les opinions dels diferents investigadors sobre l'efecte que tenen les microones en els sistemes químics són contraposades. Alguns investigadors pensen que aquest augment en la velocitat de la reacció pot ser degut a la manera de transferir l'energia dels reactius al solvent, si es compara amb els sistemes d'escalfament convencional, mentre que altres autors pensen que l'absorció de la radiació de les microones té algun efecte específic d'activació (no tèrmic) en les molècules dels reactius.

El tractament al buit mitjançant microones és una tècnica que ha sigut investigada per Yongsawatdigul (1996) per a ser utilitzada en el tractament d'aranyons i aquest es compara amb un sistema de tractament tèrmic convencional amb aire calent. Yongsawatdigul (1996) proposa la utilització de les microones com a mètode de tractament degut als problemes que presenta el tractament convencional. La utilització d'un tractament tèrmic convencional en el tractament dels aranyons disminueix la qualitat del producte un cop tractat, el consum d'energia és molt elevat i l'eficiència molt baixa. Els resultats obtinguts indiquen que el tractament al buit mitjançant microones és una alternativa factible per a ser utilitzada en el tractament d'aranyons.

Un altre autor (Fox, 2001) proposa la utilització d'un sistema de tractament híbrid, utilitzant microones i un sistema de tractament tèrmic convencional al buit. Aquest sistema s'aplica per al tractament de productes granulars. Es considera que les microones són la millor tècnica disponible per al tractament de productes quan es combina la seva utilització amb altres fonts d'energia. Els resultats obtinguts indiquen que el tractament òptim es pot aconseguir utilitzant les microones i el tractament al buit conjuntament o utilitzant-ne un després de l'altre.

2.2.2 TRACTAMENT I PRODUCCIÓ DE SÒLIDS ADSORBENTS.

Tal i com ja s'ha indicat en el Capítol 1, els fangs excedents de depuradora són utilitzats en aquest treball com a material de partida per a la producció d'un adsorbent mitjançant un tractament amb microones. Per aquesta raó, es comentarà en més detall la bibliografia disponible sobre la producció d'adsorbents i del tractament de residus, concretament de fangs residuals, mitjançant microones.

2.2.2.1 Materials carbonosos: carbó actiu.

La producció i tractament del carbó actiu és un dels camps en què s'han aplicat les microones. Menéndez *et al.* (1999) du a terme un estudi en el que compara la producció d'un carbó actiu modificat mitjançant un tractament tèrmic amb atmosfera inert (N_2) utilitzant microones i un forn elèctric com a fonts de calor. Els resultats obtinguts indiquen que la utilització de les dues tècniques produeix el mateix tipus de canvi en la textura i les propietats químiques del carbó actiu. La diferència es troba, com era d'esperar, en el temps de tractament. La utilització de microones redueix el temps de tractament de forma considerable de 3 hores a 5 minuts. En aquest estudi, Menéndez *et al.*, (1999) indica que les microones poden ser utilitzades per a l'eliminació de grups superficials oxigenats i com a conseqüència obtenir carbons actius bàsics. Anteriorment Gasner *et al.* (1986), havia dut a terme un estudi similar en el que comparava la piròlisi de un carbó bituminós utilitzant un forn microones i un forn convencional. L'ús de microones implica un augment del rendiment i una disminució dels temps de tractament. Tot i així, indica que seria necessari dur a terme alguns experiments per tal de determinar l'eficiència energètica i la viabilitat econòmica d'aquest procés.

Aquest resultat obtingut van portar a aquest mateix autor Menéndez *et al.*, (1999) a aplicar les microones en la modificació dels grups superficials presents en el carbó actiu. L'atmosfera utilitzada en el procés de tractament mitjançant microones determina el tipus de grups superficials que conté el carbó actiu. Amb atmosfera de N_2 , s'obté un carbó actiu sense grups oxigenats i com a conseqüència un carbó actiu més bàsic, mentre que quan el carbó es tracta amb aire s'obté un carbó actiu amb més presència de grups oxigenats i per tant més àcid. La utilització de les microones en aquest procés redueix el temps de tractament i per tant amb un període de temps reduït es pot passar de tenir un carbó actiu bàsic a un carbó actiu àcid.

Cuervo *et al.* (2003) també ha estudiat l'aplicació de les microones en el camp dels materials carbonosos. Aquest autor investiga l'efecte de les microones en la producció d'un carbó actiu obtingut a partir de fusta. Els resultats obtinguts indiquen que la utilització de les microones no té un efecte significatiu en el desenvolupament de la superfície específica del carbó actiu ni en els grups superficials que presenta el sòlid. Hirata *et al.* (2002) estudia l'adsorció de colorants en materials carbonosos produïts a partir de grans de cafè tractats mitjançant microones. Aquest procés es compara amb el procés d'obtenció d'un carbó actiu utilitzant un forn elèctric convencional i en atmosfera inert (N_2). La reducció del consum energètic i de la producció de CO_2 , són dues de les característiques que duen a aquest autor a escollir les microones com a procés de tractament per a la producció d'aquest material carbonós. Guo *et al.*, (2000) proposa un nou mètode d'obtenció de carbons actius utilitzant les microones conjuntament amb CO_2 com a agent activant. Aquest autor introdueix receptors de microones (CuO), per tal d'augmentar la temperatura superficial i reduir el temps de tractament. Els resultats indiquen que aquest mètode produeix carbons actius que poden ser utilitzats en l'adsorció de gasos.

2.2.2.2 Aplicacions al tractament de fangs residuals.

Una característica important del tractament de residus mitjançant microones, a part de les avantatges que té per ell mateix el tractament per microones (Taula 3), és la reducció del volum del residu generat. Per això, les microones han sigut investigades com a possible tractament dels fangs residuals, ja que com s'ha comentat en el Capítol 1, degut a les restriccions en l'aplicació d'aquest fang en l'agricultura una de les millors opcions és reduir-ne el volum. La reducció del volum del fang s'aconsegueix mitjançant la piròlisi d'aquest residu en oposició a la incineració, d'aquesta manera s'evita la formació de dioxines, furans i òxids de nitrogen.

Les microones poden ser utilitzades en qualsevol procés de tractament dels fangs. L' Electric Power Research Institute Centre for Materials Production (EPRI CMP, 2001) afirma que qualsevol operació que generi fangs que continguin oli, aigua i sòlids, poden ser tractats mitjançant microones. EPRI (2001) investiga la utilització de les microones per a la millora de la separació entre l'oli i l'aigua present en els fangs.

Diferents autors (Martin et al., 1999; Serra, 1999, 2001 i 2003) han investigat l' utilització de les microones combinat amb l'addició d'un reactiu químic, concretament l'àcid sulfúric (H_2SO_4) per a l'obtenció d'un sòlid adsorbent a partir de fangs biològics.

Serra (1999) du a terme un estudi on es compara el procés d'obtenció d'un sòlid adsorbent a partir de fang biològics mitjançant un sistema de tractament tèrmic convencional amb la utilització d'un tractament mitjançant microones. Aquest autor determina que el sistema de tractament mitjançant microones redueix els temps de tractament del fang, i al mateix temps s'obté un sòlid que presenta propietats adsorptives. Aquests sòlids adsorbents s'han aplicat en l'eliminació de compostos de diferent tamany molecular : fenol, iode, blau de metilè i àcid tànic. Martín *et al.* (1999) i Serra *et al.* (2001 i 2003) els han utilitzat també en l'eliminació de colorants.

Annadurai *et al.*, (2003) seguint el procés de tractament proposat per Martín *et al.*,(1999) utilitza les microones conjuntament amb l'activació química utilitzant H_2SO_4 per a l'obtenció d'un sòlid que s'aplica en la eliminació de colorants. Annadurai *et al.*, (2003) concretament estudia l'efecte que el temps d'assecat té sobre les característiques del sòlid i dur a terme un anàlisi del cost energètic de utilitzar microones en el procés d'assecat del fang. Aquest autor determina que el cost energètic està molt relacionat amb el procés de deshidratació del fang, és a dir amb el contingut d'aigua que presenti el fang. Per un fang amb un percentatge de sòlids del 10% pes/pes el cost és de 0.95 USD/kg de sòlid sec, mentre que si el percentatge de sòlids és del 60% pes/pes el cost és de 0.85 USD/kg de sòlid sec el 89% del qual està associat al procés de deshidratació.

Gan (2000) dur a terme una investigació en la què utilitza les microones per a tractar e immobilitzar els metalls presents en un fang residual industrial. L'efectivitat d'aquest procés amb microones és compara amb l'efectivitat d'utilitzar un sistema de tractament tèrmic convencional. Els resultats obtinguts mostren una reducció de la lixiviació del Cu^{2+} i el Pb^{2+} en un 27% i un 10.8%,

respectivament. El tractament mitjançant microones és més eficient pel que fa a velocitats d'assecat i consum energètic. En aquest estudi també s'ha avaluat la capacitat d'adsorció del sòlid obtingut després de tractar els fangs mitjançant microones. El sòlid obtingut presenta una elevada capacitat d'adsorció per a un dels colorants estudiats quan és comparada amb la capacitat d'adsorció d'un carbó actiu comercial. En el cas de l'altre colorant estudiat, els percentatges d'eliminació utilitzant el sòlid obtingut al tractar el fang al microones, són molt baixos. L'autor relaciona aquest comportament amb la càrrega superficial del sòlid.

Altres autors han utilitzat les microones per al tractament de fangs per tal d'obtenir un sòlid que pugui ser utilitzat com a adsorbent.

Menéndez *et al.*, (2002) descriu un nou mètode per a la piròlisi dels fangs residuals excedent de depuradora utilitzant microones. Aquest autor indica que si el fang és directament tractat al microones, el fang únicament és assecat. Al contrari, si en el fang se li addiciona una quantitat de fang ja sec per tal que actui com a captador de microones, s'aconsegueix un augment important de la temperatura, i com a conseqüència té lloc la piròlisi del fang.

CAPÍTOL 3. ADSORCIÓ I ADSORBENTS.

L'adsorció és un fenomen superficial que pot ser definit com l'increment de concentració d'un determinat component a la superfície o interfase entre dues fases. Aquestes fases poden ser qualsevol de les següents combinacions: líquid-líquid, líquid-sòlid, gas-líquid, i gas-sòlid. A la pràctica, per adsorció s'entén l'eliminació d'un o més components presents en una fase líquida o gas mitjançant un sòlid.

La fase sòlida que adsorbeix és l'anomenat adsorbent i qualsevol substància que sigui adsorbida s'anomena adsorbat (Noll et al., 1992).

Sota certes condicions, hi ha una apreciable millora en la concentració d'un component en particular i aquest efecte generalment depèn de l'extensió de l'àrea interfacial. Per aquesta raó, la majoria d'adsorbents industrials tenen grans àrees superficials específiques, generalment per sobre els 100 m²/g, i alhora amb una gran quantitat de porus (Rouquerol et al., 1999).

Diferents fenòmens que en l'actualitat estan associats a l'adsorció eren coneguts ja des de l'antiguitat. Les propietats adsorbents de materials com la sorra o el carbó de fusta ja eren utilitzades pels egipcis, grecs i romans (Rouquerol et al., 1999).

Durant les últimes dècades, l'adsorció ha guanyat importància com un procés de purificació o separació a escala industrial. En el camp de la separació de gasos, l'adsorció s'utilitza per a deshumidificar l'aire i altres gasos, per eliminar olors i impureses dels gasos industrials. També s'utilitza per a recuperar els vapors de dissolvents a partir de mescles diluïdes d'aire i altres gasos, i per a mescles d'hidrocarburs que poden contenir substàncies com el metà, etilè, età, propè, i propà. En el cas de la separació de líquids, l'adsorció s'aplica de forma més habitual, per a la separació de la humitat present en la benzina, la decolorització dels productes derivats del petroli, eliminació de gust i olor en les aigües i pel fraccionament de hidrocarburs aromàtics i parafines (Treybal, 1955).

Altres exemples de purificació són l'eliminació d'olor i color d'olis comestibles, decoloració en la indústria sucrera i l'eliminació d'hidrocarburs no desitjats en les refineries de petroli (Rouquerol et al., 1999). Com a mètode de separació, l'adsorció ha estat aplicada a recuperar alguns productes biològics així com metalls preciosos. A meitat dels anys 70 l'adsorció es va aplicar en la separació de mescles en dos o més corrents, com una alternativa al procés de destil·lació, energèticament car (Al Duri, 1996a)

Una altre aplicació recent és la immobilització d'enzims i cèl·lules microbianes per a dur terme reaccions bioquímiques, tal com modificació d'olis comestibles i tractaments d'aigües residuals per biosorció. En el camp del tractament d'aigües, l'adsorció ha resultat eficient en l'eliminació de compostos orgànics solubles que no són biodegradables o químicament estables (Noll et al., 1992; Al Duri, 1996a).

L'adsorció ha guanyat importància en l'eliminació del carboni orgànic total (TOC), especialment compostos orgànics que són química i biològicament estables. S'utilitza també per l'eliminació de trihalometalls (THMs) tòxics i els seus intermedis i per eliminar el clor. També s'aplica l'adsorció a l'eliminació de color de les aigües residuals de les indústries tèxtils.

La facilitat d'algunes substàncies poroses a adsorbir vapors en grans quantitats ja era coneguda des del segle XVIII, però l'aplicació a escala industrial ha anat millorat degut a l'avenç en el coneixement dels fonaments de l'adsorció. No obstant això, hi ha una part considerable del mecanisme d'adsorció que continua envoltat de nombroses incògnites. Això fa necessari continuar els estudis, per tal de poder establir relacions entre algunes de les variables del sistema i el rendiment de l'adsorbent.

La viabilitat econòmica de l'adsorció com a mètode de tractament depèn fonamentalment de la capacitat i velocitat del procés. Per capacitat s'entén la quantitat de solut que pot ser eliminat per un pes donat d'adsorbent. Aquesta afecta de manera molt significativa al cost total de la unitat d'adsorció, determinant la quantitat d'adsorbent requerida per una aplicació concreta, i per tant, el volum dels equips a emprar.

L'estat actual del coneixement sobre adsorció no permet predir les capacitats ni les característiques cinètiques d'un sistema, i és per tant necessari obtenir dades experimentals

Aquest Capítol 3 s'ha estructurat de manera similar a la dels dos capítols anteriors. Primer de tot es presenten els equilibris, la cinètica de l'adsorció i els paràmetres que caracteritzen els adsorbents. Tot seguit, es presenta una revisió bibliogràfica sobre els diferents tipus d'adsorbents, el procediment d'obtenció i les diferents aplicacions que poden tenir.

3.1 MECANISMES D'ADSORCIÓ.

L'adsorció des d'una solució a un sòlid té lloc com a resultat d'una de les dues propietats característiques d'un sistema dissolvent-solut-sòlid, o una combinació de les mateixes: l'adsorció pot ser una conseqüència del caràcter liofòbic del solut respecte el dissolvent o una afinat elevada del solut pel sòlid.

Per la majoria de sistemes trobats en el tractament d'aigües, l'adsorció té lloc per una acció combinada de les dues forces (Weber, 1979).

El grau de solubilitat d'una substància dissolta és un dels factors que determina la intensitat de la primera de les dues forces impulsores. En general, es pot anticipar una dependència inversa entre el grau d'adsorció d'un solut i la seva solubilitat en el dissolvent a partir del qual té lloc l'adsorció, que és la que es coneix com regla de Lundelius. La relació observada entre la solubilitat i l'adsorció pot explicar-se si es té en compte la interacció solut-dissolvent. Quan major és la solubilitat, més fort és l'enllaç solut-dissolvent i inferior el grau d'adsorció. Encara que hi ha molts sistemes que compleixen la regla de Lundelius, també es donen excepcions pel que cal considerar-la de naturalesa semiquantitativa.

La segona força impulsora primària per l'adsorció prové de l'afinitat específica del solut per un sòlid. En aquest context cal distingir entre els tres tipus principals d'adsorció: predominantment d'atracció elèctrica entre el solut i l'adsorbent, d'atracció de Van der Waals, o una atracció de naturalesa química (Rouquerol *et al.*, 1999).

L'adsorció del primer tipus implica un fenomen d'intercanvi iònic, i sovint es denomina *adsorció per intercanvi*. Tal com el seu nom indica, és un procés mitjançant el qual els ions d'una substància es concentren en una superfície com a resultat de l'atracció electrostàtica en els llocs carregats de la superfície.

S'anomena *adsorció física*, a l'adsorció que té lloc degut a forces de Van der Waals. Aquestes són forces intermoleculars febles, i per tant no hi ha intercanvi d'electrons entre l'adsorbat i l'adsorbent.

Quan l'adsorbat interacciona químicament amb l'adsorbent, hi ha una transferència d'electrons significativa, equivalent a la formació d'un enllaç químic entre l'adsorbat i la superfície de l'adsorbent. El fenomen rep el nom *d'adsorció química, adsorció activa o quimiosorció*. En l'adsorció química les interaccions són més fortes i més específiques que les forces físiques d'adsorció.

Tot i que conceptualment es distingeix entre aquests tipus d'adsorció, en molts casos es donen situacions intermèdies en la que no sempre és possible categoritzar un sistema de forma inequívoca (Noll *et al.*, 1992). De fet, la major part dels fenòmens d'adsorció són combinacions dels tres mecanismes.

3.2 EQUILIBRIS D'ADSORCIÓ.

Una vegada es posa en contacte l'adsorbent amb la fase líquida o gas que conté l'adsorbent, el procés d'adsorció continua fins que s'assoleix l'equilibri entre les concentracions d'adsorbat en la fase sòlida i en solució. L'equilibri indica el final del procés i per això reflecteix la capacitat o l'afinitat de l'adsorbent per un solut donat.

Per un sistema adsorbent-adsorbat donat, la concentració de les dues espècies i la temperatura, influiran en la capacitat d'adsorció del adsorbent per l'adsorbat. A la pràctica, la capacitat d'adsorció, normalment es presenta en forma d'isoterma d'adsorció. Aquesta representa la capacitat d'adsorció a una temperatura donada. De fet variacions normals de temperatura tenen efectes petits en els processos d'adsorció en fase líquida (Weber, 1979)

L'isoterma d'adsorció és la relació d'equilibri que s'estableix entre la concentració d'adsorbat en la fase fluida i la concentració en les partícules d'adsorbent a una temperatura donada (McCabe *et al.*, 1991)

Les isoterms d'adsorció descriuen les relacions d'equilibri entre l'adsorbent i l'adsorbat. Aquestes donen informació quantitativa sobre el procés d'adsorció i la capacitat dels llocs d'adsorció de l'adsorbent.

Poden donar-se diferents relacions isotèrmiques d'adsorció, és a dir, entre la capacitat d'adsorció (mg solut/ g adsorbent) i la concentració residual de solut en la solució, tal com es pot veure a la Figura 13.

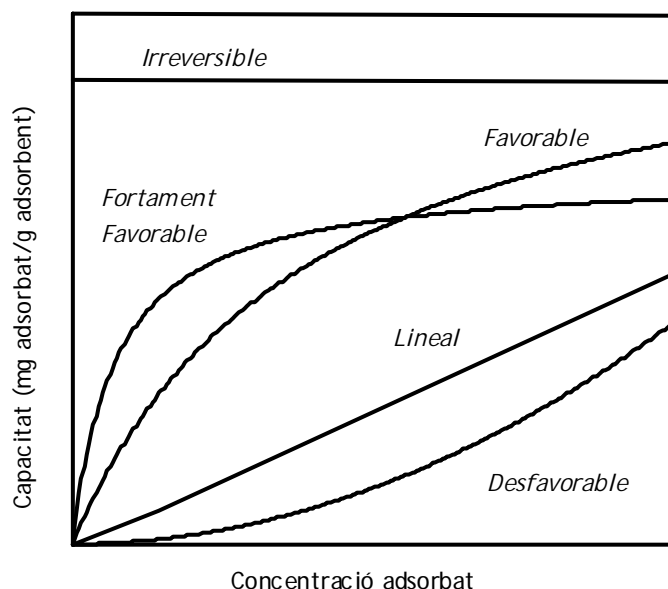


Figura 13. Perfils típics de les isoterms d'adsorció

La relació més corrent s'obté per aquells sistemes en què l'adsorció des de la solució dona lloc a la formació d'una capa simple de molècules d'adsorbat sobre la superfície del sòlid. En general, la quantitat de material adsorbit per pes unitari d'adsorbent augmentarà en augmentar la concentració fins arribar a un valor màxim, aquest valor màxim rep el nom de capacitat màxima d'adsorció o saturació.

Les corbes convexes es coneixen com a isoterms favorables, doncs suposen l'obtenció d'una càrrega d'adsorbat força alta en fase sòlida en equilibri amb una concentració d'aquesta substància prou baixa en el fluid. El cas extrem d'isoterma favorable, és el que s'anomena isoterma d'adsorció irreversible (encara que en realitat no ho sigui). Aquest tipus d'isoterma d'adsorció representa sistemes en els que la quantitat d'adsorbat retinguda en fase sòlida és independent de la concentració d'aquest en el fluid, fins i tot a concentracions molt baixes. El cas oposat a d'adsorció favorable és el representat per les corbes còncaves conegudes com a isoterms desfavorables. Afortunadament, aquesta darrera forma d'isoterma és molt poc freqüent (McCabe *et al.*, 1991).

Totes aquestes formes representen sistemes on l'adsorció té lloc en una sola capa de molècules sobre l'adsorbent. Les isoterms d'adsorció de compostos en dissolució segueixen aquests tipus d'isoterma encara que, en determinades condicions, es pot trobar també adsorció

més enllà d'una monocapa. Quan això es dona, el perfil és el d'una isoterma fortament favorable que un cop assolida la capacitat màxima, presenta un altre augment de capacitat fins arribar a una altra zona plana (Faust *et al.*, 1987).

En el següent apartat, és mostren algunes de les isoterms d'adsorció més utilitzades per descriure els sistemes adsorbent-adsorbat.

3.2.1 TIPUS D'ISOTERMES D'ADSORCIÓ.

Existeixen un gran nombre d'expressions matemàtiques per descriure l'equilibri isotèrmic d'adsorció, cadascuna amb un nivell de complexitat diferent, i que van des de les expressions empíriques fins a les teòriques que tenen com a base assumptió de tipus cinètic i termodinàmic.

Els estudis d'adsorció que van portar al plantejament d'aquestes expressions matemàtiques es van dur a terme principalment en sistemes de tractament de gasos. L'aplicació d'aquestes expressions a l'adsorció de components d'una dissolució s'ha demostrat també vàlida en la majoria de casos (Coulson *et al.*, 1991)

L'expressió més simplificada per a la isoterma d'adsorció correspon al cas d'*isoterma lineal*. A concentracions molt baixes d'adsorbat en la fase líquida les molècules adsorbides es troben molt separades sobre la superfície de l'adsorbent, de manera que cap d'elles no interaccionarà ni influirà en l'adsorció de les altres. En aquest cas és lícit assumir que la concentració d'adsorbat en una fase és directament proporcional a la concentració en l'altra (Taula 4, equació A). K és una constant coneguda amb el nom de coeficient de Henry per a sistemes d'adsorció gas-líquid. Quan es parla d'adsorció es coneix amb el mateix nom, amb el benentès que en aquest cas relaciona concentracions d'adsorbat en fase líquida (o gas) i en fase sòlida. Pocs sistemes es comporten seguint aquest model, únicament s'observa en sistemes molts diluïts.

A concentracions d'adsorbat més elevades, el nombre de molècules adsorbides augmenta ràpidament fins al punt que l'adsorció és veu obstaculitzada pel poc espai lliure que queda a la superfície de l'adsorbent. A partir d'aquest moment, l'adsorció esdevé proporcional tant a la concentració d'adsorbat en el si del fluid, com a la superfície d'adsorbent buida accessible. La *isoterma de Langmuir* (Taula 4, equació B), fou proposada al 1914 sota el supòsit anterior, considerant, a més a més, un equilibri dinàmic d'adsorció. És a dir, alhora que unes molècules d'adsorbat es van unint a la superfície del sòlid se'n desorbeixen d'altres de manera que l'equilibri s'assoleix en igualar-se les velocitats dels dos processos. Les velocitats d'adsorció i desorció es consideren proporcionals a la quantitat d'àrea superficial ocupada i lliure respectivament, essent la constant d'equilibri la constant K de la Llei de Henry (Knaebel, 1995).

Taula 4. Equacions que descriuen l'equilibri isotèrmic d'adsorció per a un component pur

Tipus d'isoterma	Equació matemàtica
A. Lley de Henry	$\frac{x}{M} = K_H \cdot C$
B. Langmuir	$\frac{x}{M} = \frac{K \cdot n_M \cdot C}{1 + K \cdot C}$
C. Freundlich	$\frac{x}{M} = K_F \cdot C^{1/n}$
D. Redlich-Peterson	$\frac{x}{M} = \frac{K \cdot n_M \cdot C}{1 + K \cdot C^B}$
E. Langmuir-Freundlich	$\frac{x}{M} = \frac{A \cdot n_M \cdot C}{1 + A \cdot C}$
F. Brunauer-Emmet-Teller	$\frac{x}{M} = \frac{K \cdot n_M \cdot C_r}{M(1 + (K - 1) \cdot C_r) \cdot (1 - C_r)}$
G. Isotherma Jaeger i Erdős	$\frac{x}{M} = \frac{A \cdot n_M \cdot C^B}{1 + A \cdot C^B}$
x/M	Capacitat (mg adsorbat/ g adsorbent)
n _M	Capacitat de monocapa (eq. A-D) o capacitat màxima (eq. E-F)
K _H	Coefficient de la llei de Henry
K	Constant empírica relacionada amb la capacitat d'adsorció de l'adsorbent front un determinat solut
C	Concentració a l'equilibri
C _r	Concentració reduïda (C _{equilibri} / C _{satració})
1/n, K _f , A, B	Paràmetres empírics

A banda de les consideracions cinètiques, l'equació de Langmuir es deriva a més d'una altre sèrie d'assumpcions (Faust *et al.*, 1987): la superfície de l'adsorbent té llocs d'adsorció homogenis energèticament idèntics, només es possible l'adsorció d'una capa de molècules d'adsorbat (adsorció monocapa) i les molècules adsorbides ho fan en llocs fixes i no es desplacen sobre la superfície de l'adsorbent.

L'equació de la isoterma de Langmuir fou desenvolupada per descriure sistemes en els quals tenia lloc l'adsorció química en llocs específics de la superfície d'un adsorbent (Noll *et al.*, 1992), pel que no permet ajustar bé un elevat nombre de sistemes d'adsorció física (McCabe *et al.*, 1991).

Quan el terme $K \cdot C \gg 1$, és a dir, per concentracions altes, la isoterma resultant és el tipus fortament favorable (Figura), mentre que a baixes concentracions d'adsorbat, o $K \cdot C \ll 1$, la isoterma de Langmuir convergeix amb la Llei de Henry (McCabe *et al.*, 1991) pel que dona una relació lineal.

La **isoterma de Freundlich** (Taula 4, equació C), és probablement l'equació més utilitzada donat que condueix generalment a un bon ajust, en especial per l'adsorció a partir de líquids malgrat presentar algunes limitacions. Segons la seva expressió corresponent, la quantitat adsorbida augmenta en augmentar la concentració, pel que l'ajust per sistemes amb una cobertura superficial elevada no és bo i a concentracions baixes no convergeix amb la Llei de Henry, el que provocarà una desviació per sistemes diluïts.

La isoterma de Freundlich si bé en el seu origen fou de naturalesa empírica, ha estat també deduïda a partir de consideracions termodinàmiques, en base les següents assumpcions: no hi ha canvi en la configuració de les molècules un cop adsorbides, hi ha una absència completa d'adsorció química i superfície heterogènia amb adsorció seguint Langmuir en cada tipus de centre actiu.

La isoterma de Freundlich sol ser utilitzada per determinar la capacitat adsorptiva segons procediments estandaritzats (ASTM, 1980). Alhora, és la que recomanen els fabricants de carbó actiu per ajustar les dades durant el procés de disseny (Chemviron, 2000). Amb freqüència, l'equació de Freundlich també és útil quan s'ignora la identitat real del solut com succeeix en l'adsorció de substàncies amb color en materials com solucions de sucre i olis minerals o vegetals, mesurant la concentració mitjançant anàlisis no específiques (Treybal, 1988).

La **isoterma de Redlich- Peterson** (Taula 4, equació D), és una equació més general que les dues comentades anteriorment, doncs assumeix l'adsorció en superfícies heterogènies més enllà d'una sola capa de molècules d'adsorbent retengudes i, alhora, té un rerefons termodinàmic que li dona convergència amb la Llei de Henry a baixes concentracions d'adsorbat (Mckay, 1996).

Tot i ser una equació apta per a descriure un gran nombre de sistemes, no és massa utilitzada, bàsicament a causa de la dificultat que representa l'ajust de tres paràmetres, K , n_m i B (Knaebel, 1995). El mateix succeeix amb la **isoterma de Langmuir-Freundlich** (Taula 4, equació E). Aquesta isoterma intenta aprofitar el bon ajust generalment aconseguit amb la isoterma de Freundlich, donant consistència termodinàmica a l'equació proposada.

Com passava amb l'isoterma de Langmuir, tant la isoterma de Freundlich com la de Redlich-Peterson corresponen a perfils d'isotermes fortament favorables (Figura 13).

S'han proposat moltes altres equacions per a isotermes que descriuen els equilibris d'adsorció partint d'assumpcions similars a les anteriors i d'altres, més complexes, que impliquen el coneixement del tipus de porus de l'adsorbent i el càlcul dels seus diàmetres. D'aquestes altres

expressions val la pena comentar-ne dues, sobretot una d'elles a causa de l'àmplia aplicació que ha tingut. Es tracta de la *isoterma de Brunauer, Emmet i Teller* més coneguda per *isoterma BET* (Taula 4, equació F). Tal i com passava amb la isoterma de Langmuir, la BET es basa en el fet que una molècula adsorbida es pot moure sobre la superfície de l'adsorbent i en la no existència d'interacció entre molècules adjacents unides a la superfície de l'adsorbent. D'altra banda, el model d'isoterma de BET admet l'existència de vàries capes d'adsorbat encara que assumeixi que la superfície buida o associada a una monocapa, bicapa, etc..., és constant per unes condicions d'equilibri determinades. En aquest cas, cada molècula adsorbida serveix de lloc per a una segona capa i així successivament (McKay, 1996).

La *isoterma de Jaeder i Erdös* (Taula 4, equació G), pretén resumir en una equació general les expressions de les diferents isoterms proposades fins el moment (McKay, 1996). Diferents autors han proposat isoterms basades en diferents supòsits, però totes elles són simplificacions de la isoterma de Jaeder i Erdös (McKay, 1996).

Cap de les isoterms comentades, es pot aplicar de manera universal, com tampoc es pot predir quina s'aplicarà a un cas en particular. Les isoterms més simples com les de Langmuir i Freundlich presenten un bon ajust de les dades i suposen una simplificació considerable del problema, donat que les isoterms més elaborades requereixen obtenir més tipus de dades (Knaebel, 1995).

3.2.2 Adsorció multicomponent i selectivitat.

En l'aplicació de l'adsorció a la purificació de les aigües i aigües residuals, el material que ha d'adsorbir-se serà sovint una barreja de diferents compostos. Aquests poden conjuntament incrementar l'adsorció, actuar de manera relativament independent o interferir-se mútuament. En el cas de que els diferents compostos s'interfereixin entre ells, es pot predir que té lloc la inhibició mútua de la seva capacitat d'adsorció, si es compleix que: l'adsorció és reduïda a una simple o poques capes moleculars, les afinitats d'adsorció dels soluts no difereixen substancialment i finalment no existeixen interaccions específiques entre els soluts que donin lloc a un augment de l'adsorció.

La presència de diferents compostos en solució, en absència dels factors anteriorment esmentats, fa que l'àrea superficial disponible disminueixi en augmentar la presència d'espècies adsorbides. Per tant, el sistema evoluciona fins arribar a una nova situació d'equilibri adsorció-desorció per cada una d'elles, reduint així l'afinitat de l'adsorbent (Al Duri, 1996b).

Pel sistema multicomponent es defineix la selectivitat o factor de separació com la relació de la capacitat d'un adsorbent per dos components a una concentració donada (Knaebel, 1995). La selectivitat, equivalent a la volatilitat relativa en destil·lació, mostra la preferència d'un adsorbent per un compost A sobre un altre B i ve donada per (Equació 4):

$$\alpha = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$$

Equació 4

on x i y representen la composició en el fluid i en el sòlid respectivament.

La modelització de sistemes multicomponents és una extensió no trivial de l'adsorció d'un component pur. La presència simultània de diferents compostos indueix efectes que donen com a resultat una desviació del comportament esperat segons els sistemes individuals. La descripció de l'equilibri en sistemes multicomponents es basa en la disponibilitat de les dades d'equilibri per cada un dels components individuals presents (Al Duri, 1996b).

La modelització de sistemes multicomponents de naturalesa desconeguda és evidentment una complicació addicional. En el cas de les aigües residuals, l'elevat nombre de compostos de naturalesa diversa present en baixa concentració fa inviable una caracterització exhaustiva. L'aproximació adoptada és la de determinar la concentració de matèria orgànica mitjançant una anàlisi no específica com podria ser la Demanda Biològica d'Oxigen (DBO), la Demanda Química d'Oxigen (DQO) o la determinació del Carboni Orgànic Total (TOC), essent les dues últimes mesures les preferibles (EPA, 1973).

3.3 CINÈTICA D'ADSORCIÓ.

La velocitat amb la què substàncies dissoltes són eliminades de les solucions aquoses pels sòlids adsorbents és un factor molt important que condiciona l'aplicació d'aquest procés.

El procés d'adsorció es du a terme mitjançant tres etapes consecutives, tal i com mostra la Figura 14:

1. **Transport de matèria extern:** transport del solut des del si del fluid fins a la superfície externa de l'adsorbent.
2. **Difusió interna :** transport de l'adsorbat cap a l'interior de la partícula a través dels porus de la partícula.
3. **Adsorció :** les molècules en els porus són adsorbides des de la solució a la fase sòlida. Aquest pas és relativament més ràpid comparat amb els dos primers; per això l'equilibri s'assumeix entre aquestes dues fases.

Per un procés en el qual la velocitat global ve controlada per una reacció estrictament d'adsorció o per la difusió, la variació de la velocitat hauria de ser directament proporcional a la concentració de solut.

Pels processos en què la velocitat controlant és el transport de matèria extern (Etap 1, Figura 14), és d'esperar que la velocitat augmenti amb la inversa del diàmetre de les partícules adsorbents per una concentració donada d'adsorbat i adsorbent. Al mateix temps quan més turbulència en la fase fluid, menor resistència a aquest transport de matèria.

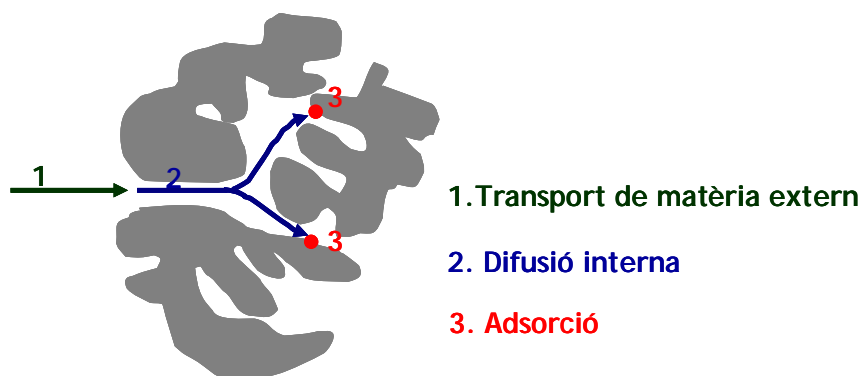


Figura 14. Esquema del transport de matèria en el procés d'adsorció

Pel contrari, segons les expressions matemàtiques que descriuen el transport del solut cap a l'interior de la partícula, la velocitat de difusió interna variarà amb l'invers del tamany de la partícula elevat a alguna potència. El tamany molecular de l'adsorbat també té importància ja que està relacionat amb l'adsorció en sòlids porosos si és la difusió interna l'etapa controlant de la velocitat d'adsorció. Per tant, el procés tindrà lloc tant més ràpidament quan menor sigui la molècula d'adsorbat. Cal considerar però que només es pot generalitzar aquesta dependència per una classe química particular (Weber, 1979).

Les etapes que són normalment més lentes, i per tant les que limiten la velocitat del procés global d'adsorció, són el transport de matèria extern (1) i la difusió interna (2) (Noll *et al.*, 1992).

La variació de la velocitat amb el tamany de partícula constitueix un mètode útil per caracteritzar el mecanisme que controla la velocitat per un sistema donat. La consideració del tamany de partícula també és important per obtenir la utilització òptima d'un adsorbent en operacions de tractament i condicionarà el tipus de sistema utilitzat per realitzar una aplicació donada.

3.4 PARÀMETRES DE CARACTERITZACIÓ DELS ADSORBENTS

La caracterització dels adsorbents mitjançant la determinació de la seva superfície específica, la porositat i les carregues superficials, permet el desenvolupament de nous adsorbents d'alta qualitat. Les propietats de l'adsorbent es veuen afectades per les condicions en què es du a terme el procés d'obtenció de l'adsorbent. Aquesta relació entre la qualitat de l'adsorbent i el seu procés d'obtenció permetrà el desenvolupament i l'aplicació dels processos d'adsorció en nombrosos camps (Allen, 1996).

En els següents apartats es fa una breu descripció dels paràmetres utilitzats per a la caracterització dels adsorbents.

3.4.1 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.

Donat que l'adsorció és un procés superficial, s'assumeix en general que un material amb una àrea superficial total gran tindrà una major capacitat adsorptiva (Norit, 1998). L'àrea superficial específica pot definir-se com la porció de l'àrea total que està disponible per l'adsorció. Així doncs, un sòlid serà més efectiu com adsorbent quan més finament dividit estigui i major sigui la seva porositat.

El mètode més comú de mesurar l'àrea superficial específica és el procediment descrit per Brunnauer, Emmet i Teller al 1938 (Rouquerol *et al.*, 1999) i que es coneix amb el nom de mètode de BET. Aquest utilitza l'adsorció d'una substància amb densitat i dimensions conegudes, com el nitrogen prop del seu punt d'ebullició, per determinar l'àrea superficial específica del sòlid. En general els bons adsorbents presenten àrees superfícials 100-1000 m²/g (Brady *et al.*, 1996).

Hi ha certa controvèrsia en la utilitat d'aquesta mesura com a indicador de la capacitat d'un adsorbent. Així, segons alguns autors, la mesura de l'àrea superficial es correlaciona bé amb la capacitat d'adsorció (Knaebel, 1995) mentre que segons altres fonts, els resultats numèrics que s'obtenen tenen una significació pràctica limitada donat que en una aplicació real, les molècules d'adsorbat són massa grans per arribar a la superfície dels porus més petits (Ullmann's, 1988).

3.4.2 DISTRIBUCIÓ DEL TAMANY DE PORUS.

Donat el diferent paper que juguen els porus en l'adsorció segons el seu tamany, la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1984) suggereixen la següent classificació segons el seu diàmetre :

- *Microporus (< 2 nm)* : Els microporus juguen un paper dominant en la capacitat d'adsorció de les molècules que són prou petites per penetrar. El transport en aquests porus pot ser limitat per problemes estèrics, donant lloc a separacions selectives.
- *Mesoporus (2-50 nm)* : Els mesoporus contribueixen a la capacitat d'adsorció d'un adsorbent donat, però la seva funció principal és la de donar accés als porus més petits o microporus.
- *Macroporus (> 50 nm)* : Els macroporus constitueixen una via d'accés cap a l'interior de la partícula permeten que les molècules d'adsorbat difonguin amb un mínim de resistència difusional. En general, el sistema de macroporus contribueix molt poc a l'àrea superficial total i a la capacitat adsorptiva. Un percentatge elevat de volum macroporós constitueix en molts casos un desavantatge important donada la pèrdua de volum.

La distribució del tamany de porus d'un adsorbent pot mesurar-se per l'adsorció-desorció d'un gas inert pel que fa al volum microporós i mesoporós mentre que el desplaçament de mercuri s'utilitza per determinar els macroporus (Gregg *et al.*, 1967; Jankowska *et al.*, 1991).

Idealment, l'adsorbent hauria de tenir un elevat nombre de porus amb un tamany lleugerament superior al tamany de les molècules d'adsorbat. Porus de tamany inferior no seran accessibles i porus de tamany força superior contribueixen poc a l'àrea superficial. Alguns tipus de

sòlids s'utilitzen indistintament per l'adsorció en fase vapor i en fase líquida, si bé els adsorbents amb major tamany de porus són preferibles en el cas dels líquids (McCabe *et al.*, 1991).

La majoria d'aplicacions en fase líquida impliquen l'adsorció de compostos d'elevat pes molecular que són, degut al seu tamany, exclosos del sistema de microporus. Per adsorbats amb pesos moleculars entre 300-100.000 g/mol com els que es troben en aplicacions a fase líquida correspondria un diàmetre de porus òptim entre 1-8 nm (Norit, 1998).

3.4.3 TEST D'ADSORCIÓ.

Existeixen una sèrie de mètodes molt més simples que els anteriors que permeten relacionar l'àrea superficial específica efectiva amb el tamany molecular del adsorbat.

Així, la quantitat de Blau de Metilè i Molasses adsorbida es considera proporcional a l'àrea superficial associada a la presència de porus amb diàmetre superior a 1.5 i 2.8 nm respectivament.

Però, és sens dubte l'adsorció de iode la mesura en fase líquida que més aplicació ha tingut com a indicador de la superfície d'un sòlid. S'assumeix que a una concentració residual de iode 0.02 N aquest s'adsorbeix formant una monocapa de molècules sobre la superfície del adsorbent, i la quantitat de iode adsorbida per gram d'adsorbent en aquestes condicions és l'anomenat Nombre de Iode o "Iodine Number" (Jankowska *et al.*, 1991). Serà possible doncs, determinar la superfície del sòlid a través d'aquesta mesura considerant que l'àrea que ocupa una molècula de iode és de $23.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ (Gregg *et al.*, 1967). L'àrea superficial calculada seguint aquest procediment es considera com a paràmetre indicador de la superfície disponible per l'adsorció de molècules amb un diàmetre superior a 1 nm.

3.4.4 DISTRIBUCIÓ DEL TAMANY DE PARTÍCULA.

El tamany de partícula es considera en general que afecta la velocitat d'adsorció però no la capacitat. La superfície externa constitueix una fracció molt petita de l'àrea superficial total i donat que l'adsorció està relacionada amb l'àrea superficial, un pes donat d'adsorbent guanya poca capacitat d'adsorció en ser reduït a un tamany de partícula inferior.

Els adsorbents es classifiquen segons el seu tamany de partícula.

- *Adsorbents granulars.* Aquells que tenen un tamany de partícula superior a un tamís nº 50 segons la designació de la ASTM (1987), que corresponen a partícules amb un diàmetre superior a 0.3 mm.
- *Adsorbents en pols.* Aquells que tenen un diàmetre de partícula inferior a 0.3 mm.

Sovint els adsorbents es separen en diferents fraccions segons el tamany de partícula i es designen segons la malla a través de la que passen i segons en la que queden retinguts. Així un adsorbent 8x30 té un tamany de partícula inferior a l'obertura del tamís nº 8 i superior a la del nº 30. Aquesta designació correspondrien diàmetres de partícula entre 2.36 mm i 0.6 mm i es donaria com a diàmetre mitjà de partícula la mitjana aritmètica d'aquest dos valors (EPA, 1973).

3.5 TIPUS D'ADSORBENTS.

La viabilitat de l'adsorció com a mètode de tractament passa per una correcta selecció de l'adsorbent. Es considera que els atributs més importants d'un adsorbent són la capacitat i les característiques cinètiques del sistema, però també caldrà considerar el seu cost i el potencial de regeneració. Rarament un adsorbent serà òptim en tots aquests aspectes (Knaebel, 1995).

La capacitat, o quantitat de solut adsorbit per pes d'adsorbent, és sens dubte l'atribut més important d'un adsorbent i donat que l'adsorció és un fenomen superficial, aquest requeriment limita la condició de bons adsorbents a sòlids amb una estructura porosa molt desenvolupada. Donat l'elevat cost dels adsorbents, quan les aplicacions impliquen un elevat consum i per tal de que la seva aplicació sigui econòmicament viable, es requereix regenerar els adsorbents, és a dir, aplicar tractaments que permetin restaurar la seva capacitat d'adsorció.

La dificultat de realitzar aquest procés depèn de si es tracta d'adsorció física o adsorció química. L'adsorció física és un procés reversible i l'eliminació de l'adsorbat de la superfície pot aconseguir-se per escalfament. En contrast, la regeneració en el cas de l'adsorció química és un problema més complex degut a les forces que intervenen en el procés són més fortes, implicant enllaços covalents o iònics entre les molècules d'adsorbat i l'adsorbent.

En opinió d'alguns autors (Metcalf & Eddy, 1991; Pollar *et al.*, 1992), la producció dels adsorbents a partir de residus o la seva aplicació directa com adsorbents obviarà la necessitat de regeneració

Molts minerals i nombrosos compostos inorgànics han estat provats com a adsorbents. Alguns han trobat aplicació, malgrat ser adsorbents pobres, donat el seu baix cost. D'altres han demostrat ser excel·lents adsorbents. Entre els sòlids de naturalesa inorgànica que tenen aplicació a escala industrial es troben compostos naturals processats tals com la terra de fuller i la bentonita, o sintètics com l'alúmina activada, la sílica gel o el carbó d'ossos. Els compostos de naturalesa orgànica aplicats industrialment són el carbó actiu, l'adsorbent d'ús més generalitzat, la torba i les resines polimèriques (Ullmann's, 1988; Kirk-Othmer, 1991).

En el següent apartat es dur a terme una descripció dels adsorbents convencionals d'ús més generalitzat, així com adsorbents de baix cost.

3.5.1 ADSORBENTS CONVENCIONALS.

3.5.1.1 Carbó actiu.

El terme carbó actiu és utilitzat per incloure un ampli rang de materials carbonosos els quals presenten un alt grau de porositat i una àrea superficial interna extensa (Bansal *et al.*, 1988). Els carbons actius poden ser preparats a partir d'una gran quantitat de materials de partida que continguin carboni com fusta (majoritàriament pi, 130.000 tones any), antracita i carbó bituminos

(100.000 tones any), lignita (50.000 tones any), torba (50.000 tones any) i clova de coco (35.000 tones any). Materials de partida alternatius tals com pinyols d'olives i clova d'ametlla representen unes 10.000 tones any (Holden, 1982; Bansal *et al.*, 1988). El contingut en carboni d'aquests precursors es troba en un rang d'entre 40-60 % w/w amb una densitat d'entre 0.40-1.45 g cm⁻³. La producció de carbó actiu és una operació en dues etapes i involucra la carbonització del material de partida per sota 800°C en absència d'oxigen seguit, per regla general, per l'activació a temperatures elevades utilitzant un oxidant (vapor, diòxid de carboni o aire) i en alguns casos un catalitzador químic. La relació de temperatura i el temps durant la carbonització i activació són alguns dels paràmetres que afectaran a l'estructura porosa final, l'àrea superficial i la química del carbó produït (Rodríguez-Reinoso, 1986; Wigmans, 1989). Els carbons comercials tenen una àrea superficial típica d'entre 400-1600 m² g⁻¹. Mentre els carbons comercials són produïts principalment a partir de fusta de pi i carbó, s'han proposat nombrosos materials de partida alternatius. En realitat s'està començant a donar molta importància a la preparació de carbons a partir de materials localment disponibles per utilitzar principalment en el tractament d'aigües i aigües residuals en països poc desenvolupats on disposar de carbó actiu es sovint difícil (Khare *et al.*, 1988). La majoria d'adsorbents poden ser utilitzats en lloc dels materials comercials amb avantatges econòmiques importants.

3.5.1.2 Terra de Fuller

La terra de fuller és argila natural, principalment constituïda per sillicats d'alumini i magnesi. Una anàlisi típica seria: SiO₂ 55%, Al₂O₃ 14%, MgO 7%, Fe₂O₃ 4%, CaO 3%, matèries alcalines 2%, matèria volàtil 15% (Kirk-Othmer, 1991).

Aquest material tal com s'extreu de les mines és de naturalesa tova i plàstica. Conté al voltant d'un 50% d'humitat i cal processar-lo perquè sigui adequat com a adsorbent. Així el material es tritura en un procés en dues etapes obtenint partícules amb un tamany mitjà de 2.5 cm i és llavors assecat fins al grau d'humitat desitjat en forns rotatoris a 150-400°C. Finalment, la terra seca es redueix al tamany de partícula desitjat ja sigui per comercialitzar el producte en forma granular o en pols. La regeneració de la terra de fuller granular es fa escalfant en forns de diferents tipus a temperatures d'aproximadament 500°C mentre que si s'utilitza en pols no és normalment regenerada.

3.5.1.3 Bentonita.

És una argila natural tractada amb àcid, composta principalment de SiO₂ (56%) i Al₂O₃ (14%) essent la resta d'altres òxids. Sense el tractament amb àcid, no presenten cap poder d'adsorció i es per això que també s'anomena argila activada. Per la seva activació, sobre una suspensió fina, s'afegeix un àcid mineral normalment sulfúric o clorhídric. El temps de contacte varia des de 2 fins a 6 hores depenent de l'àcid utilitzat. L'argila és llavors separada de l'àcid per filtració, rentada amb aigua i assecada. L'argila activada no es troba disponible comercialment en forma granular.

No es regenera, i es per tant descartada després d'una sola aplicació. Donat el cost de l'activació, el seu preu resulta molt superior al de la terra de fuller (Kirk-Othmer, 1991).

3.5.1.4 Alúmina activada.

Aquest adsorbent s'obté, tant en forma granular com en pols, per escalfament de l'òxid d'alumini mono- o trihidratat, és a dir $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on $n=1$ o 3 , a temperatures de fins a 400°C (Allen, 1996). La formació del material porós s'aconsegueix per deshidratació normalment fins a obtenir $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Aquest adsorbent presenta superfícies específiques entre $200\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ i s'utilitza principalment com a suport per catalitzador i dessecant (Knaebel, 1995).

3.5.1.5 Carbó d'ossos o carbó animal.

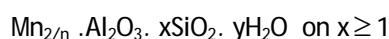
És el resultat de la carbonització d'ossos en absència d'aire. Abans de carbonitzar els ossos, els greixos i la matèria cartilaginosa són recuperats mitjançant la seva extracció amb dissolvents. La carbonització es du a terme a $600\text{-}900^\circ\text{C}$ durant 8 hores, amb uns rendiments al voltant del 60%. Després de la carbonització, el producte es refreda, tritura i es tamisa. La composició és molt variable, però com a mitjana conté $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 75%, CaCO_3 6% , C 10% i N 1%. Es troben també petites quantitats d'òxids de Ca i Fe i sulfat de calci, entre altres. La regeneració té lloc mitjançant un rentat amb aigua calenta i escalfament amb absència d'aire a $540\text{-}650^\circ\text{C}$ per eliminar les substàncies orgàniques encara presents després del rentat amb aigua (Kirk-Othmer, 1991).

3.5.1.6 Sílica gel.

És un producte molt dur i porós que comercialment es troba tant en forma granular com en pols i presenta superfícies específiques de $300\text{-}900 \text{ m}^2/\text{g}$ (Knaebel, 1995). Es prepara a partir del precipitat en forma de gel que s'obté per tractament àcid d'una solució de silicat de sodi. El seu contingut en humitat abans d'utilitzar-se varia entre el 4 i el 7%. S'utilitza principalment per la deshidratació d'aire i altres gasos encara que també ha trobat aplicació en operacions de decoloració (Allen, 1996). Si s'utilitza com a agent dessecant, pot regenerar-se per evaporació de l'aigua adsorbida (Treybal, 1988).

3.5.1.7 Tamisos moleculars.

Són cristalls de zeolites sintètics, porosos, aluminosilcats metàl·lics amb una fórmula general :



El diàmetre dels porus es controla per la composició del cristall i regula el tamany de les molècules que poden entrar o ser excloses. Per tant, els tamisos poden separar d'acord amb el tamany molecular i el grau d'insaturació. Es poden aconseguir industrialment amb tamany de porus nominals que van de 3 a 10 Å. Aquests tipus tenen forma de lleties, perles o en pols. S'utilitzen

per la deshidratació de gasos i líquids i per una gran varietat de processos. Es regeneren per escalfament o elució (Treybal, 1988).

3.5.1.8 Polímers i resines.

Els més usats són els copolímers inerts de poliestirè i divinilbenzè, de forma esfèrica i de gran volum de porus. Presenten superfícies específiques entre 5-800 m²/g i diàmetres de porus que van des de 20-2000 Å o de 3-2000 Å si són activats. El seu cost es deu vegades superior a altres adsorbents comercials (Knaebel, 1995). Puziy *et al.*, (2002) proposa el copolímer estirè-divinilbenze com a precursor per a l'obtenció d'un adsorbent. Aquest copolímer és activat amb H₃PO₄ a diferents temperatures (400-1000°C) i pot ser utilitzat en l'eliminació de metalls en aigües residuals.

3.5.1.9 Torba.

La torba és una barreja àcida de productes vegetals descomposats que conté principalment lignita, cel·lulosa i àcids húmics. Es troba en dipòsits de fàcil accés, és abundant i barat (Allen, 1996).

Els constituents de la torba, principalment la lignita, presenten grups funcionals polars tals com alcohol, aldehyd, cetona, àcid, fenol i èster. Donada la naturalesa polar del material té especial afinitat per l'adsorció de metalls o compostos orgànics polars (Noyes, 1994; Allen *et al.*, 1997; Brown *et al.*, 2000), encara que per aquest propòsit la torba té una eficàcia inferior als carbons actius i les resines d'intercanvi iònic (Ullmann's, 1988).

3.5.2 ADSORBENTS DE BAIX COST.

La recerca d'alternatives de baix cost als adsorbents convencionals ha estat motivada per l'augment en l'aplicació de l'adsorció com a mètode en el tractament d'aigües.

El carbó actiu és un adsorbent industrial molt car, i el seu aprovisionament resulta a vegades problemàtic. Alguns residus carbonosos i de tipus mineral són considerats com alternatives de baix cost al carbó actiu. Una revisió crítica d'aquests materials ha mostrat que encara que presenten àrees superficials més baixes que les dels carbons actius comercials, cada adsorbent presenta una eliminació selectiva de certs contaminants en el tractament d'aigües residuals. A més, contribueixen a una estratègia de reducció de residus (Pollard *et al.*, 1991).

Alguns d'aquests materials són subproductes d'agricultura o de la indústria i la seva reutilització com a adsorbent contribueix a la reutilització i recuperació de residus. A continuació es presenta un recull de bibliografia relacionada amb els adsorbents de baix cost.

3.5.2.1 Residus industrials

Degut a la gran quantitat de referències bibliogràfiques disponibles a la literatura, a la Taula 5 es resumeixen les referències seleccionades. Totes aquestes referències són treballs d'investigació basats en l'obtenció d'adsorbents de baix cost a partir de residus industrials, així com les seves possibles aplicacions.

Majoritàriament, tal i com es pot veure en la Taula 5, és necessari un tractament dels residus industrials per tal de poder-los utilitzar com a sòlids adsorbents. Fonamentalment, són dos els processos que s'utilitzen per a tractar aquests residus: activació física i activació química, ambdós tipus de tractament es caracteritzen per realitzar-se a temperatures elevades. De tots els residus industrials seleccionats, únicament els fangs amb crom i la brossa s'han utilitzat sense ser sotmesos a cap tipus de tractament.

De forma majoritària els residus industrials seleccionats s'han aplicat en l'eliminació de colorants, metall i compostos fenòlics. Destacar el cas dels residus de pneumàtic, els quals presenten uns valors d'àrea superficial força elevada si es comparen amb els altres residus industrials i han estat aplicats en l'eliminació d'urani (Mahramanlioglu, 2003).

Taula 5. Resum de les referències bibliogràfiques seleccionades sobre l'obtenció d'adsorbents de baix cost a partir de residus industrials

Tipus de residu	Tractament	Aplicació	Superfície específica (m ² /g)	Referència bibliogràfica
Sòlids en suspensió	SÍ	Eliminació compostos fenòlics i colorants		Pollard <i>et al.</i> , (1992); Srivastava <i>et al.</i> (1995)
Fangs amb crom	NO	Eliminació de colorants		Lee <i>et al.</i> , (1996); Chaudary <i>et al.</i> , (2002)
Residus de crom	SÍ	Tractament aigües residuals de la indústria del cuir	108	Pollard <i>et al.</i> , (1992)
Fangs indústria paperera		Eliminació de metalls pesants	744-1278	Khalili <i>et al.</i> , (2000)
			2.64	Ulmanu <i>et al.</i> , (2003)
Residus de quitrà	SÍ	Eliminació de fenol	53.6-165	Gree (1998)
Terra blanquejat esgotat	SÍ	Eliminació de fenol	30-300	Pollard <i>et al.</i> , (1991)
	SÍ	Eliminació de colorants		Lee <i>et al.</i> , (1996)

Taula 5 (continuació)

Tipus de residu	Tractament	Aplicació	Superfície específica (m ² /g)	Referència bibliogràfica
Residus de pneumàtic	SÍ	Eliminació de colorants	320-1260	Pollard <i>et al.</i> , (1992)
	SÍ	Eliminació d'urani	805	Mahramanlioglu, (2003)
	SÍ	Eliminació de fenol i colorants	737-1119	Ariyadejwanich <i>et al.</i> , (2003)
Brossa	NO	Eliminació de metalls pesants		Grimes <i>et al.</i> , (1999)
	SÍ	Eliminació dioxines	74-607	Nagano <i>et al.</i> , (2000)
Llot vermell	SÍ	Eliminació de Cr ⁶⁺ i PO ₄ ³⁻	249	Pradhan <i>et al.</i> , (1998 i 1999)
	SÍ	Eliminació de metalls pesants	40-173	Cooper <i>et al.</i> , (2002)
Residus de petroli	SÍ			Pollard <i>et al.</i> (1992)
	SI	Eliminació de colorants		Al-Qodah, (2000)
	SÍ		2.1-1303	Daguerre <i>et al.</i> , (2002)
Llana		Eliminació de colorants		Pollard <i>et al.</i> , (1992)
Micel.lis fongs/diatomees		Tractament d'aigües residuals		
Residus de diari	SÍ	Eliminació de iode i blau de metilè	1000	Shimada <i>et al.</i> , (1999)

3.5.2.2 Residus agrícoles

De la mateixa manera que en l'apartat anterior (apartat 3.5.2.1), a la Taula 6 es resumeixen les referències bibliogràfiques seleccionades. En aquest cas s'investiga la obtenció d'adsorbents de baix cost a partir de residus agrícoles.

El nombre de referències bibliogràfiques existents sobre la utilització de residus agrícoles com a adsorbents de baix cost és molt més extensa que en el cas dels residus industrials. Tal i com es pot veure en la Taula 6, una gran part dels residus agrícoles investigats com a possibles adsorbents de baix cost són els pinyols i les cloves de diferents fruits. També hi ha un nombre d'investigacions força importants basades en la utilització de residus de fusta per a l'obtenció d'adsorbents.

Altres residus com poden ser el cabells i els residus de vaca també s'han investigat com a possibles precursors per a l'obtenció d'un sòlid adsorbent (McKay *et al.*, 1999; Dhar *et al.*, 2000).

Taula 6. Resum de les referències bibliogràfiques seleccionades sobre l'obtenció d'adsorbents de baix cost a partir de residus agrícoles

Tipus de residu	Tractament	Aplicació	Superfície específica (m ² /g)	Referència bibliogràfica
Pinyols de préssec	Sí	Eliminació de CH ₄	334-1634	Molina-Sabio <i>et al.</i> , (1995)
			1260-1560	MacDonald <i>et al.</i> , (1996)
Ossos de fruites	Sí	Eliminació de metalls		Ferro-García <i>et al.</i> , (1989)
Pinyols d'albercoc	Sí			Genceli <i>et al.</i> , (2002)
Pinyols d'oliva	Sí	Eliminació compostos orgànics, metalls i colorants	90-1550	Pollard <i>et al.</i> , (1992)
			25-350	Guo <i>et al.</i> (2000)
Residus sòlids d'oliva	Sí	Tractament de les aigües residuals industrials		Gharaibeh <i>et al.</i> (1998)
			880-2928	Ainoeche <i>et al.</i> (2000)
			2-1768	Moreno-Castilla <i>et al.</i> (2001)
Nous de tamarino	Sí	Eliminació de compostos fenòlics	218-2810	Pollard <i>et al.</i> , (1992)
Nous angleses, negres i macadamies	Sí	Eliminació de compostos orgànics i coure	991-1693	Toles <i>et al.</i> , (1998)
Nous llises, clofolles d'ametlla	Sí	Eliminació de compostos orgànics i metalls	500-1561	Johns <i>et al.</i> , (1998 i 1999); Wartelle <i>et al.</i> , (2000)
Clofolles de cacahuet		Eliminació de compostos orgànics i metalls pesants	38-721	Johns <i>et al.</i> , (1998)
Clofolles de diferents fruits secs	Sí	Eliminació de metalls	80-1200	Chamarty <i>et al.</i> , (2001); Wartelle <i>et al.</i> (2001); Hayashi <i>et al.</i> , (2002);
Clofolles de llavor de soja				Dastgherib <i>et al.</i> , (2002)
Clova i fibra de coco	Sí	Eliminació de Cr ⁶⁺	800-1200	Pollard <i>et al.</i> , (1991 i 1992)
Pellofa d'arròs	Sí	Eliminació de colorants i metalls pesants	482-788	Pollard <i>et al.</i> , (1992)
		Eliminació d'hidrocarburs clorats	44	Imagawa <i>et al.</i> , (2000)
				McKay <i>et al.</i> , (1996 i 1999); Juang <i>et al.</i> 1997; Ahmedna <i>et al.</i> , 1997

Taula 6. (continuació)

Tipus de residu	Tractament	Aplicació	Superfície específica (m ² /g)	Referència bibliogràfica
Canya de sucre	Sí	Eliminació de iode i blau de metilè	1035	Lutz <i>et al.</i> , (1998)
Panotxes de palmeres	Sí		23-1078	Pollard <i>et al.</i> (1991)
Panotxes de blat de moro	Sí	Eliminació de fenol, iode i blau de metilè	39-960	El-Hendawy <i>et al.</i> , (2001)
Polpa de poma	Sí		3-1022	Suarez-García <i>et al.</i> , (2001)
Palla d'arròs				Wafwoyo <i>et al.</i> (1999)
Palla, llana	Sí			Knaebel, (1995)
Sucre de canya				Wartelle <i>et al.</i> (2000); Dasthgheib <i>et al.</i> (2002)
Troncs d'olivers	Sí		867-1884	Hussein <i>et al.</i> , (2001)
Residus de fusta	Sí	Eliminació de colorants		McKay, (1987)
		Eliminació de 4-nitrofenol	469-854	Pollard <i>et al.</i> , (1992)
Estelles de yute i escorça de pi	Sí	Tractament d'aigües residuals industrials		
Escorces	Sí	Eliminació de metalls i colorants		McKay <i>et al.</i> , (1999); Bailey <i>et al.</i> , (1999)
Fusta de pi	Sí	Eliminació de colorants i lindanes	426-902	Tseng <i>et al.</i> , (2003); Ratola <i>et al.</i> , (2003)
Fusta	Sí		950-1780	Benadi <i>et al.</i> , (2000)
			0-1266	Solum <i>et al.</i> , (19959)
Fulles d'arbre	Sí	Eliminació de mercuri	365-735	Ranganathan, (2003)
Fibres de lli	Sí	Eliminació de metalls	19	Cox <i>et al.</i> , (1999 i 2000)
Excrements de vaca	Sí	Eliminació de Cr ⁶⁺		Dhar <i>et al.</i> , (2000)
Cabells	Sí	Eliminació de colorants		McKay <i>et al.</i> , (1999)
Resines polimèriques	Sí	Eliminació de compostos fenòlics	750-900	Pollard <i>et al.</i> , (1992)

Tot i que no es disposa d'informació referent als tractaments a que han sigut sotmesos per a tots els residus agrícoles. Les referències de la Taula 6 indiquen que de forma general, per a l'aplicació d'aquest tipus de residu es necessari sotmetre'ls a algun tipus de tractament. Remarcant que al igual que en el cas dels residus industrials els tractaments majoritaris són l'activació física o química a alta temperatura del residu.

Els valors d'àrea superficial que presenten els sòlids adsorbent obtinguts a partir dels residus agrícoles són força elevats. Ainoeche *et al.* (2000) ha estudiat els residus sòlids d'oliva tractats amb CO₂, obtenint adsorbents amb uns valors de superfície específica d'entre 880 i 2928 m²/g. Pollard *et al.*, (1992) obté valors de superfície específica similar (218-2810 m²/g) al tractar les nous de Tamarino amb diferents reactius químic (Na₂CO₃, Na₂SO₄, H₂SO₄, CaCO₃).

Les aplicacions dels sòlids adsorbents obtinguts a partir de residus agrícoles són molt similars a les que s'investigaven en el cas dels residus industrials (apartat 3.5.2.1). Principalment s'han aplicat per a l'eliminació de colorants i metalls. Alguns dels residus també s'han utilitzat en l'eliminació de compostos fenòlics i de CH₄.

3.5.2.3 Precursors carbonosos.

A la Taula 7, es resumeixen les referències bibliogràfiques relacionades amb la obtenció de adsorbents de baix cost a partir de residus de tipus carbonós.

A diferència dels residus industrials i agrícoles, la majoria de precursors carbonosos que apareixen en la Taula 7 no són considerats residus, sinó que són productes que es troben directament a la natura. La quitina per exemple es un derivat de la cel·lulosa que es troba de forma natural; la lignita és un membre de la família de sòlids combustibles i sovint s'anomena carbó marró. El mateix succeeix en el cas de la torba, el carbó bituminós i la bentonita.

Alguns d'aquests precursors carbonosos presenten propietats adsorptives per ells mateixos, això ha fet que alguns d'aquests sòlids hagin estat investigats sense sotmetre'ls a cap tipus de tractament. El poder d'adsorció de la lignita sense tractar s'ha avaluat en l'adsorció de colorants bàsics (Allen *et al.*, 1989 i 1997). La lignita tractada amb un 50% d'H₂SO₄ a 100°C ha aconseguit reduccions de fins el 60% de COD en aigües residuals d'escorxadors (Allen *et al.*, 1995 i 1997).

La bentonita natural també s'ha utilitzat sense tractar per a l'eliminació de metalls pesants (Ullman *et al.*, 2003), el valor d'àrea superficial és força reduït, 63.52 m²/g.

La resta de precursors carbonosos (Taula 7) han estat sotmesos a algun tipus de tractament abans de ser aplicats. De la mateixa manera que en el cas dels residus industrials i agrícoles, els tipus de tractament són l'activació física i química.

La majoria de sòlids adsorbents obtinguts a partir dels precursors carbonosos presenten valors d'àrea superficial inferiors als obtinguts pels sòlids adsorbents derivats dels residus industrials i agrícoles. Indicar que els valors d'àrea superficial més elevats s'obtenen en el cas de les cendres volants, 1490 m²/g (Mohan *et al.*, 2002), el carbó bituminós, 1203 m²/g (Ahmadpour *et al.*, 1996) i la lignita, 1266 m²/g (Toles *et al.*, 1996).

Les aplicacions d'aquests sòlids adsorbents derivats de precursors carbonosos són majoritàriament l'eliminació de colorant i metalls. La quitina i la bentonita natural també s'han utilitzat en l'adsorció de pesticides (Dakar *et al.*, 1981; Gonzalez-Pradas *et al.*, 1996).

Taula 7. Resum de les referències bibliogràfiques seleccionades sobre l'obtenció d'adsorbents de baix cost a partir de precursors carbonosos.

Tipus de residu	Tractament	Aplicació	Superfície específica (m ² /g)	Referència bibliogràfica
Quitina	SÍ	Eliminació de metalls	60	Maruca <i>et al.</i> (1982); Park <i>et al.</i> (1983); Bailey <i>et al.</i> , (1999); Juang <i>et al.</i> , (2002)
		Eliminació de colorants		Allen, (1996); Juang <i>et al.</i> , (1997); Annadurai <i>et al.</i> , (1999)
		Eliminació de pesticides		Dakar <i>et al.</i> , (1981)
Lignita	NO/SÍ	Eliminació de colorants		Allen <i>et al.</i> , (1989 i 1997);
		Eliminació de metalls		Allen <i>et al.</i> , (1995 i 1997)
			0-1266	Toles <i>et al.</i> , (19969)
Residus combustió de fuel	SÍ	Eliminació de metalls	630	Srivastava <i>et al.</i> (1987)
Residus de petroli	SÍ	Eliminació de metalls		Pokonova <i>et al.</i> , (2001 i 2002)
Torba		Eliminació de colorants		Nawar <i>et al.</i> , (1989)
Carbó bituminós	SÍ		299-1203	Ahmadpour <i>et al.</i> , (1996)
			500	Tseng <i>et al.</i> , (1998)
		Eliminació de fenol	206-634	Tseng <i>et al.</i> , (1999)
		Eliminació de SO ₂	4.8-965	Davini (2002)
Bentonita natural	SÍ	Eliminació de paraquat		Gonzalez-Pradas <i>et al.</i> , (1996)
	NO	Eliminació de metalls	63.52	Ulmanu <i>et al.</i> , (2003)
Cendres volants	SÍ	Eliminació de Ga		Chegrouche <i>et al.</i> , (2002)
	SÍ			Ferrariolo <i>et al.</i> , (1990)
	SÍ	Eliminació de fenol	440	Kumar <i>et al.</i> , (1987); Gupta <i>et al.</i> , (1990 i 1991)
	SÍ	Eliminació de colorants	1490	Mohan <i>et al.</i> , (2002)
	SÍ	Eliminació de metalls		Bayat <i>et al.</i> , (2002)
Terra de fuller	SÍ	Adsorció de compostos orgànics	133	Kalapusha <i>et al.</i> , (1984); Korc Zack <i>et al.</i> , (1989); Pollard <i>et al.</i> , (1990 i 1991)
Sòls contaminats	SÍ	Adsorbents de compostos fenòlics	23-41	Fowler <i>et al.</i> (2000)

També han estat objecte d'estudi per part de diferents autors, la utilització com a adsorbent de baix cost dels fangs biològics excedents de depuradora. Al ser els fangs biològics el material de

partida utilitzat per du a terme aquest estudi es creu necessari dedicar un apartat a la recerca que s'ha fet fins el moment en aquest camp.

3.5.3 FANGS BIÒLOGICS.

En el apartat 1.3 del Capítol 1, referit a les diferents tècniques de gestió de fangs, ja s'esmentava la possibilitat d'utilitzar els fangs excedents de les plantes de tractament d'aigües residuals com a adsorbents.

La utilització dels fangs biològics com a adsorbents, és pot dur a terme per dues vies molt diferenciades. La primera via consisteix en la utilització directa del fang biològic sense sotmetre'l a cap mena de tractament, en aquest cas parlariem de *biosorció* Mentre que la segona via consisteix en la utilització del fang després d'haver-lo sotmès a un tractament previ, en aquest cas parlariem d'*adsorció*.

La biosorció de metalls i colorants mitjançant la utilització de fangs biològics ha estat objecte d'estudi per part de diferents autors. A la literatura existeixen un gran nombre de referències bibliogràfiques sobre aquest tema (Taula 8).

Taula 8. Resum de les referències bibliogràfiques escollides sobre la utilització directa dels fangs biològics com adsorbents.

Aplicació	Referència bibliogràfica
Eliminació de metalls	Fristoe <i>et al.</i> ; (1983); Zarnovsky <i>et al.</i> , (1993); Zoubolis <i>et al.</i> , (1995); Artola <i>et al.</i> , (1997, 2000, 2001); Atkinson <i>et al.</i> , (1992, 1998); Haytoglu <i>et al.</i> , (2001); Lee <i>et al.</i> , (2001); Lister <i>et al.</i> , (2001); Hammami <i>et al.</i> (2003); Ulmanu <i>et al.</i> , (2003)
Eliminació de colorants	Gaitan <i>et al.</i> , (1996); Lanmin <i>et al.</i> , (1998); Chu <i>et al.</i> , (2002a, 2002b); Jain <i>et al.</i> , (2003); Netpradi <i>et al.</i> , (2003)

L'eliminació de Coure (Cu), Cadmi (Cd), Zenc (Zn) i Níquel (Ni), centra la major part de les investigacions dutes a terme en el camp de l'eliminació de metalls utilitzant fangs biològics els quals no han estat sotmesos a cap tipus de tractament.

Diferents tipus de fang han estat utilitzats per a ser aplicats en l'eliminació de metalls. La major part d'autors investiga la capacitat d'adsorció dels fangs biològics en sistemes multicomponents i les possibles interferències que hi poden haver entre els diferents metalls. Els resultats obtinguts pels diferents autors difereixen en funció del sistema fang-metall estudiat. Artola *et al.* (1997, 2000 i 2001) i Hammami *et al.* (2003) obtenen resultats similars al estudiar la capacitat d'un fang digerit anaeròbiament i un sistema de fangs actius, respectivament, per a l'eliminació de Cu, Cd, Zn i Ní, en el primer dels casos i de Cu, Cd i Zn en el segon dels casos. Ambdós autors determinen que el Cu és el metall que presenta una major capacitat d'adsorbir-se seguit del Cd i el Zn.

Els fangs biològics procedents del tractament d'aigües residuals s'han utilitzat també en l'eliminació de colorants i compostos orgànics. L'efectivitat dels fangs biològics per a ser aplicats en l'eliminació de colorants difereix en funció de l'autor. Un gran nombre d'autors (Gaitan *et al.*, 1996; Lanmin *et al.*, 1998; Chu *et al.*, 2002a i 2002b; Netpradi *et al.*, 2003) han utilitzat els fangs biològics de manera efectiva per a l'eliminació de colorants. Contràriament, Jain *et al.*, (2003) investiga l'utilitat de dos tipus de fang com a adsorbent de colorants aniónics, i determina que el fang no és un adsorbent efectiu per a ser utilitzat en l'eliminació d'aquest tipus de colorants.

L'obtenció d'adsorbents carbonosos a partir de fang és una alternativa a la utilització directa del fang biològic com a adsorbent (Taula 9). El procés d'obtenció d'aquests adsorbents en alguns casos únicament consisteix en assecat el fang a uns 105°C, mentre que en altres casos l'objectiu final és la obtenció de carbó actiu, i per tant el procés d'obtenció es complica considerablement.

Taula 9. Resum de les referències bibliogràfiques escollides sobre l'obtenció de sòlids adsorbents a partir de fangs biològics.

Tipus de tractament	Aplicació	Referència bibliogràfica
Assecat a 105°C	Eliminació de compostos fenòlics	Aksu <i>et al.</i> , (1998)
	Eliminació de fenol i níquel	Aksu <i>et al.</i> , (2001)
	Eliminació de Cr(VI) i níquel (II)	Aksu <i>et al.</i> , (2002)
	Eliminació de colorants	Aksu, (2001) Calvo <i>et al.</i> , (2001); Otero <i>et al.</i> , (2003)
Piròlisi		Bosch <i>et al.</i> , (1976); Buekens <i>et al.</i> , (1987); Lu, (1996); Martín <i>et al.</i> , (1996,1999, 2002); Khalili <i>et al.</i> , (2000); Tay <i>et al.</i> , (2001);
	Eliminació de colorants	Graham <i>et al.</i> , (2001); Martín <i>et al.</i> , (2003)
	Eliminació d'H ₂ S	Jeyasselan <i>et al.</i> , (1999); Bagreev <i>et al.</i> (2001); Ros <i>et al.</i> ,(2003)
	Eliminació de metalls	Jeyasselan <i>et al.</i> , (2000)
Tractament amb microones	Eliminació de matèria orgànica	Martín <i>et al.</i> ,(2003) (in press)
	Eliminació de colorants	Serra, (1999); Menéndez <i>et al.</i> , (2002) Martín <i>et al.</i> , (1999); Serra <i>et al.</i> , (2001, 2003); Annadurai <i>et al.</i> (2003)

El fang biològic únicament assecat a la temperatura de 105°C s'ha utilitzat en l'eliminació de colorants, metalls i compostos fenòlics. Els resultats obtinguts per els diferents autors indiquen que el fang sec pot ser utilitzat de manera efectiva per a l'eliminació d'aquest tipus de compostos.

Tal i com s'ha comentat en el apartat 3 del Capítol 1, una de les possibilitats de reutilització del fang procedent de les plantes de tractament d'aigües residuals és la seva transformació en carbó actiu.

Els primers estudis sobre aquest tema són els realitzats per Bosch *et al.*(1976) i consistien en la transformació de fangs en carbó actiu mitjançant la seva activació física en vapor d'aigua a 800°C. Una patent registrada l'any 1976 per Hercules Incorporated, descriu la preparació d'un material carbonós a partir de fangs mitjançant tractament amb àcid sulfúric. El mètode patentat proposa l'addició de l'àcid sulfúric en una proporció al 50% en pes, basat en el contingut de sòlids totals presents en el fang i posterior escalfament de la barreja resultant a una temperatura entre 150-350°C.

No és fins l'any 1987 que es torna a publicar un treball de recerca sobre aquest tema (Buekens *et al.*, 1987), tot i que el procediment per obtenir carbó actiu a partir de fangs és molt semblant al proposat anteriorment per Bosch *et al.*(1976).

L'any 1996 apareixen publicats dos nous estudis. Per una banda, Lu (1996), descriu la preparació de carbó actiu mitjançant activació química i activació física. En l'activació física el fang és sotmès a piròlisi durant un període variables d'entre 2-3 hores a temperatures al voltant de 400-600°C i posteriorment activat a 900°C en presència de CO₂, obtenint resultats poc satisfactoris a criteri dels propis autors. L'activació química del fang la realitzen barrejant aquest amb quantitats variables de clorur de zinc i mantenint la mescla a 850°C durant dues hores.

L'altre treball publicat aquest mateix any, és el de Martín *et al.* (1996) realitzat al Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (UdG) en el qual s'utilitzen ZnCl₂ i H₂SO₄ com a agents activants en el procés de pirolització del fang per a la obtenció de carbó actiu. El sòlid que presentava unes millors característiques com a adsorbent era l'obtingut a partir de l'activació amb H₂SO₄. Seguint aquest mateix estudi, Martín *et al.*, (1999, 2002), va publicar un altre treball en el que estudiava l'efecte de diferents paràmetres operacionals en la qualitat del carbó actiu obtingut. La quantitat de H₂SO₄ addicionada, la temperatura i el temps d'activació van ser els paràmetres estudiats, determinant que el sòlid obtingut a un temperatura d'activació de 700°C durant 30 min en presència de 0.5 cm³ H₂SO₄/g sòlid sec en el fang, és el que presenta una major capacitat d'adsorció respecte el iode i l'àcid tànnic. Posteriorment aquest mateix autor (Martín *et al.*, 2003) ha estudiat l'aplicació d'aquests carbons actius obtinguts a partir de fang en l'eliminació de colorants. Els resultats indiquen que per tres dels quatre colorants estudiats el carbó actiu obtingut a partir de fangs presenta capacitat d'adsorció superiors a les del carbó actiu comercial.

En els últims anys les publicacions relacionades amb la producció de carbó actiu a partir de fangs biològics han augmentat considerablement (Jeyaseelan *et al.*, 2000; Khalili *et al.*, 2000; Bagreev *et al.*, 2001a; Bashkova *et al.*, 2001; Calvo *et al.*, 2001; Graham *et al.*, 2001; Tay *et al.*, 2001;) ja que aquesta opció representa una alternativa de revalorització d'aquest subproducte. Les aplicacions del carbó actiu obtingut a partir de fangs, són bàsicament les mateixes que s'han

comentat fins el moment: eliminació de metalls, eliminació de compostos orgànics i colorants, i en la eliminació de gasos i olors.

Bagreev *et al.* (2001b), utilitza el carbó actiu obtingut a partir de fangs per a la eliminació de H₂S. L'adsorbent és obtingut per carbonització a 950°C. El rang de valors de capacitat d'adsorció que presenta aquest sòlid és força ampli (8.2-104.5 mg/g). Aquest autor determina que els adsorbents derivats de fang són eficients en l'eliminació de H₂S fins que l'entrada dels porus és bloquejada pel sofre producte de la reacció d'oxidació del H₂S. Jeyasselan *et al.*, (1996), també ha estudiat la viabilitat d'utilitzar un adsorbent obtingut a partir de fangs biològics per a la eliminació de olors, concretament H₂S. En aquest cas el fang es pirolitzat a 650°C durant dues hores en atmosfera de N₂, utilitzant com agent activant ZnCl₂. Els resultats obtinguts indiquen que aquest carbó actiu elimina un 25% més de H₂S que un carbó actiu comercial amb el que s'ha comparat. Ros *et al.*, (2003), també ha investigat l'eliminació d'H₂S utilitzant un carbó actiu obtingut a partir de fangs excedents d'una planta de tractament d'aigües residuals. Aquest autor ha comparat la capacitat d'adsorció d'una sèrie de sòlids adsorbents obtinguts sota diferents condicions experimentals amb un carbó actiu comercial dissenyat especialment per a l'adsorció d'H₂S. Les capacitats d'adsorció assolides pels sòlids adsorbents derivats de fang, representen aproximadament un 30% de la capacitat d'adsorció del carbó comercial.

Tay *et al.*, 2001, investiga l'optimització del procés d'obtenció d'un carbó actiu a partir de fangs amb l'addició de clova de coco. Aquest autor investiga l'efecte de la concentració d'agent activant (ZnCl₂), la temperatura d'activació, el temps d'activació i la velocitat d'escalfament en la piròlisi.

Continuant amb el treball dut a terme per Martín *et al.* (1999, 2002 i 2003), el treball desenvolupat en la present memòria es centra en el procés d'obtenció d'un adsorbent a partir de fangs biològics. Aquest procés consta d'una etapa de tractament del fang mitjançant microones amb l'addició opcional de H₂SO₄. Els resultats preliminars obtinguts (Serra *et al.*, 2001 i 2003) indiquen que aquest sòlid adsorbent pot ser utilitzat de forma factible en l'eliminació de colorants. Presentant percentatges d'eliminació superiors a la dels carbons actius comercials amb els que ha estat comparat.

Tal i com s'ha comentat en l'apartat 2.2.2 del Capítol 2, altres autors han avaluat la possibilitat d'utilitzar microones en el procés d'obtenció d'un adsorbent a partir de fangs biològics.

Annadurai *et al.*, (2003) seguint un procediment similar al descrit per Martín *et al.* (1999), obté un sòlid adsorbent que aplica en l'eliminació de colorants. Aquest autor obté percentatges d'eliminació d'entre el 63-80% en funció del tractament al que s'ha sotmès el fang.

Un altre autor (Menéndez *et al.*, 2002) utilitza les microones en el procés de pirolització del fang per a l'obtenció d'un carbó actiu. A diferència dels altre autors (Martín *et al.*, 1999; Serra *et al.*, 2001; Annadurai *et al.*, 2003), en aquest cas per tal d'assolir la temperatura necessària per que

tingui lloc el procés de piròlisi, aquest autor addiciona una quantitat de fang sec amb el fang biològic sense assecat, per tal de que actui com a receptor de les microones. En aquest cas no s'ha descrit cap aplicació del sòlid. Menéndez *et al.*, (1999) ha dut a terme un estudi en el que compara la possibilitat de produir un carbó actiu utilitzant un forn elèctric convencional i un forn microones. Els resultats que obté indiquen que les característiques del sòlid produït a l'utilitzar els dos sistemes de tractament no varien significativament, però el temps de producció disminueixen considerablement quan s'utilitza el forn microones com a sistema de tractament.

CAPÍTOL 4. OBJECTIUS

L'augment del nombre d'estacions depuradores d'aigües residuals porta implícit un creixement de la producció de fangs resultant dels tractaments de depuració. Per tant, és evident la necessitat de plantejar noves alternatives de valorització d'aquest residu.

L'objectiu de la present tesi és, per una banda estudiar el procés de transformació dels excedents de fangs biològics en un sòlid adsorbent mitjançant un tractament a baixa temperatura, aquest procés combina el tractament per microones i l'addició d'un reactiu químic (H_2SO_4). I, per altra banda, estudiar el comportament del sòlid adsorbent derivat de fangs en diferents aplicacions en fase líquida front a un carbó actiu obtingut a partir de fangs mitjançant activació química amb àcid sulfúric a alta temperatura i amb un carbó actiu comercial. Aquest doble objectiu implica l'estudi dels següent punts:

- Estudi de la influència de les condicions del procés d'obtenció d'un sòlid adsorbent a partir dels excedents de fangs biològics mitjançant un tractament per microones combinat amb l'addició d'àcid sulfúric com a reactiu químic en la qualitat dels sòlids adsorbents obtinguts. La qualitat dels diferents sòlids adsorbents s'avalua en funció de la seva aplicabilitat en fase líquida.
- Determinació de l'eficiència dels sòlids adsorbents obtinguts sota diferents condicions experimentals per a l'eliminació de quatre colorants i quatre metalls en fase líquida.
- Avaluació de les condicions òptimes del procés de tractament dels excedents de fangs biològics per a l'obtenció del millor adsorbent per a cadascun dels colorants i metalls estudiats.
- Comparació de la qualitat dels adsorbents derivats de fangs biològics obtinguts mitjançant un tractament a baixa temperatura en relació a dos carbons actius: un carbó actiu derivat de fangs obtingut mitjançant activació química a alta temperatura utilitzant àcid sulfúric com a agent activant, i un carbó actiu comercial.

CAPÍTOL 5 . MATERIALS I MÈTODES

5.1 MATERIALS

5.1.1 REACTIUS.

A la Taula 10 es mostren els reactius emprats i el seu origen.

Taula 10. Llistat de reactius utilitzats en els diferents experiments.

Reactiu	Forma química	Subministrador	Qualitat
4-aminoantipirina	$C_{11}H_{13}N_3O$	Aldrich	PA ⁽¹⁾
Àcid clorhídric	HCl	Panreac	PA
Àcid sulfúric	H_2SO_4 96%	Panreac	PA
Àcid tànic		Panreac	PRS ⁽²⁾
Amoníac	NH_3	Panreac	PA
Blau metilè	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$	Panreac	PA
Clorur amònic	NH_4Cl	Panreac	PA
Clorur de cadmi	$CdCl_2 \cdot 5H_2O$	Panreac	PRS
Clorur de coure	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Panreac	PRS
Clorur de níquel	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	PRS
Clorur de zinc	$ZnCl_2$	Panreac	PRS
Fenoftaleïna	$C_{36}H_{24}FeN_6O_4S$	Panreac	PA
Fenol	C_6H_6O	Panreac	PA
Ferroïna		Panreac	PRS
Hexacianoferrat de potassi	$K_3Fe(CN)_6$	Aldrich	PA
Hidroxid sòdic	NaOH	Panreac	PA
Iodat de potassi	KIO_3	Panreac	PA
Iode	I_2	Panreac	PRS
Iodur de potassi	KI	Panreac	PA
Midó	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Panreac	PA

Taula 10. (continuació)

Reactiu	Forma química	Subministrador	Qualitat
Sulfat de mercuri	HgSO ₄	Panreac	PRS
Sulfat de plata	Ag ₂ SO ₄	Panreac	PRS
Sulfat ferros amònic	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Panreac	PRS

(¹) PA: per anàlisi (²) PRS: puríssim

5.1.2 FANGS.

Els fangs constitueixen la matèria primera utilitzada per a l'obtenció dels adsorbents. Els fangs utilitzats són fangs deshidratats mitjançant centrifugació de l'EDAR que tracta les aigües dels municipis de Cassà de la Selva i Llagostera. L'esquema de funcionament d'aquesta planta de tractament d'aigües residuals es mostra en la Figura 15.

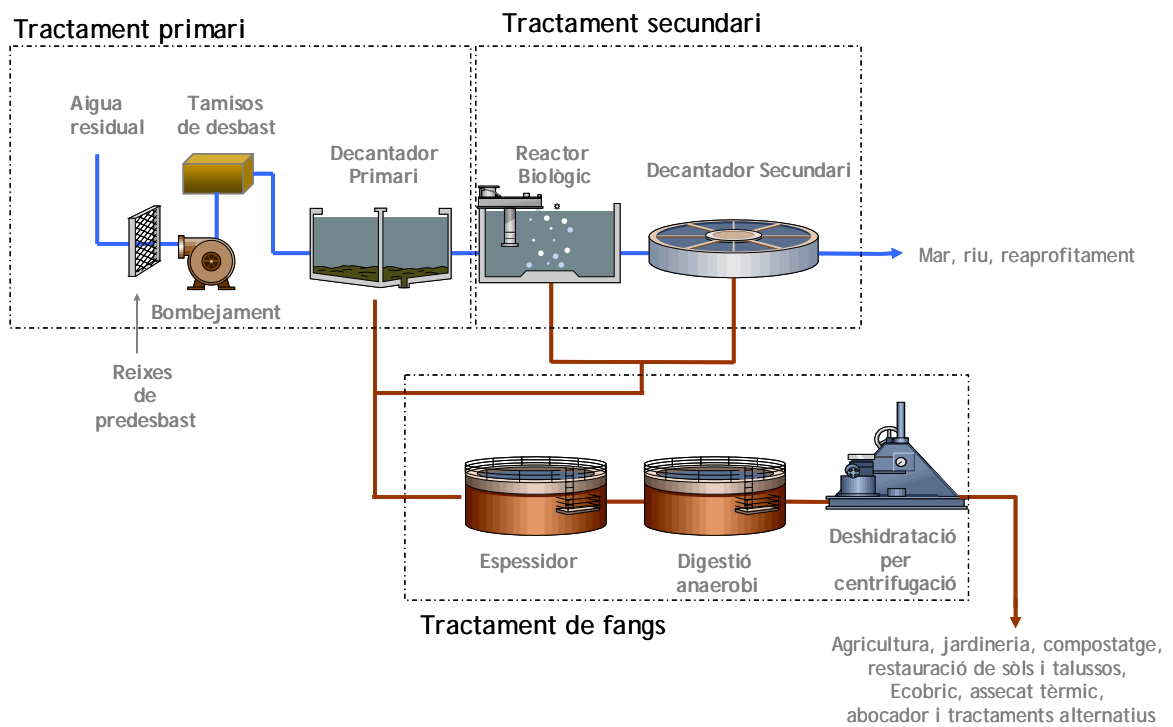


Figura 15. Esquema de funcionament de la planta de tractament d'aigües residuals de Cassà de la Selva i Llagostera.

Les característiques del fang procedent d'aquesta planta es resumeixen a la Taula 11.

Taula 11. Característiques del fang utilitzat per a la fabricació del adsorbent.

Característiques		
Procedència del fang	EDAR de Cassà de la Selva	
Tipus de fang	Deshidratat per centrifugació	
Aspecte	Pastós	
ST (% en pes) ⁽¹⁾	14.5-20.7 %	
SV (% en pes de ST) ⁽²⁾	18-27%	
Anàlisi elemental (% en pes)	C	57.6%
	H	8.5%
	N	9.25%
	S	0.5%
	O ⁽³⁾	24%
Metalls (mg/g)	Cd	0.0292
	Cr	0.138
	Cu	0.5306
	Ni	0.7487
	Pb	0.3516
	Zn	2.2585

⁽¹⁾ ST: sòlids totals ⁽²⁾ SV: sòlids volàtils ⁽³⁾ per diferència

5.1.3 CARBONS ACTIUS.

Carbó Chemwiron GW.

El carbó actiu Chemwiron GW és un carbó actiu en pols desenvolupat per la Calgon Carbon Corporation. Aquest carbó actiu està fabricat a partir de carbó bituminós a altes temperatures per activació amb vapor d'aigua. S'utilitza per a l'eliminació del gust i olor, herbicides i pesticides i d'altres compostos químics orgànics solubles tal com fenols, colorants i triahalometans.

Carbó actiu derivat de fangs.

El carbó actiu (SBAC) és un carbó actiu desenvolupat pel Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (LEQUIA) de la Universitat de Girona (Martín, 1998). Aquest carbó actiu està fabricat a partir d'excedents de fangs de depuradora a alta temperatura per activació química amb H₂SO₄. Es

caracteritza per tenir una porositat majoritàriament mesoporosa i una concentració important de grups superficials. S'ha estudiat la seva aplicació en l'eliminació de colorants i metalls (Martín et al., 1999, 2002), així com la viabilitat d'addicionar aquest carbó actiu en un reactor biològic (PACT) per a millorar la eliminació de matèria orgànica i fenol (Martín et al., 2003) Les condicions de preparació d'aquest carbó actiu és detallen en la següent Taula 12.

Taula 12. Condicions de preparació del carbó actiu derivat de fangs.

Material de partida	Grau d'impregnació (ml H ₂ SO ₄ /g ST)	Temperatura (°C)	Velocitat escalfament (°C/min)	Temps (min)	Atmosfera
Fang aeròbic digerit	0.5	700	15	30	N ₂

5.1.4 COLORANTS.

Els colorants utilitzats en aquest estudi han estat subministrats per CIBA-GEIGY SA. A la Taula 13 es poden veure les principals característiques d'aquests colorants.

Taula 13. Propietats dels diferents colorants.

Colorant	Colour Index C.I.	Tipus	Grups sulfònics (SO ₃ ⁻)	Grups azo (N=N)
Escarlata Solofenil BNL-200	Direct Red 89	Aniònic	4	2
Marró Lanacron S-GR 150	Acid Brown 283	Aniònic	1	1
Negre Sella Sòlid FS	Direct Black 168	Aniònic	3	3
Vermell Maxilón grl-01 150	Basic Red 46	Catiónic	0	1

Escarlata Solofenil BNL 200

L'Escarlata Solofenil BNL 200 és un colorant de tipus directe (C.I. Direct Red 89) , que presenta una molècula amb quatre grups solubilitzants (anions) i dos grups azo (N=N) (Taula 13). La substantivitat és la propietat que regeix el comportament dels colorants directe envers les fibres a tenyir, normalment cel·lulosa (fibra hidrofílica amb grups alcohol). Aquesta propietat ve determinada per l'afinitat que presenten els colorants a l'hora d'ésser adsorbits per la cel·lulosa, i per la seva resistència a la desorció. El mecanisme d'adsorció en fibres de cel·lulosa s'explica, actualment, mitjançant la formació de ponts d'hidrogen entre els grups OH⁻ de la cel·lulosa i els àtoms d'hidrogen i oxigen del colorant.

Marró Lanacron S-GR 150

El colorant Marró Lanacron S-GR 150 pertany al tipus de colorant premetal·litzat 2:1 (C.I. Acid Brown 283), i conté un grup solubilitzant iònic i un grup azo (Taula 13). La seva molècula és asimètrica amb difícil solvatació del catió metàl·lic, el que permet que l'adsorció sigui predominant sobre l'afinitat per la fase aquosa. Està construït per un àtom metàl·lic al qual s'uneixen dues molècules de colorant, formant un complex de coordinació amb afinitat per les fibres proteiques i poliamídiques com serien la llana, el niló o la seda.

Negre Sella Sòlid FS

El colorant Negre Sella (CI Direct Black 168) pertany al grup de colorants de tipus àcid, ja que és necessari un medi aquós àcid per poder tenyir la fibra, normalment d'origen animal (pell) o fibra sintètica poliamídica (niló). El colorant Negre Sella FS presenta tres grups solubilitzants (anionics) i tres grups azo (N=N) (Taula 13). Els colorants àcids solen ser compostos d'elevat pes molecular i estructura química complexa. Presenten gran afinitat per la fibra com a conseqüència del seu elevat pes molecular. Es fixen a un rang de pH 5-7, mitjançant l'enllaç entre els grups anionics del colorant i els grups bàsics de la fibra.

L'estructura molecular del colorant Negre Sella (Evans *et al.*, 2000) es mostra a la Figura 16.

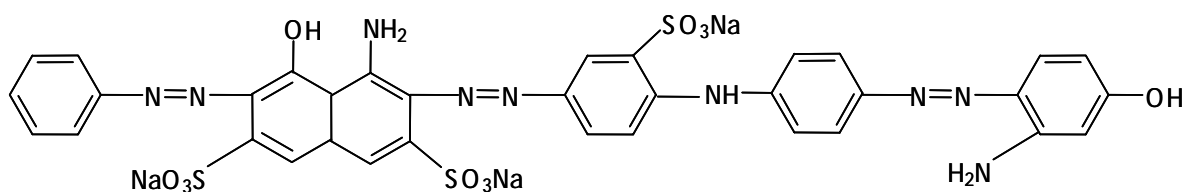


Figura 16. Estructura molecular del colorant Negre Sella (CI Direct Black 168)

Vermell Maxilón GRL-01 150

El colorant Vermell Maxilón GRL-01 150 és un colorant de tipus bàsic (C.I. Basic Red 46) amb càrrega del catió deslocalitzada. És per tant, catiònic, monoazo i sense cap grup solubilitzant anioniu, tal i com es pot veure en la Taula 13. Aquest tipus de colorant presenta afinitat pels grups àcids de la fibra i per aquest motiu tenyeixen fàcilment fibres acríliques (amb grups àcids del tipus sulfònic i carboxil), fibres d'origen animal (de forma directe) i determinats tipus de polièster (amb grups anionics).

L'estructura molecular del colorant Vermell Maxilón va ser trobada a la bibliografia (Greenwood *et al.*, 1988) i es mostra a la Figura 17.

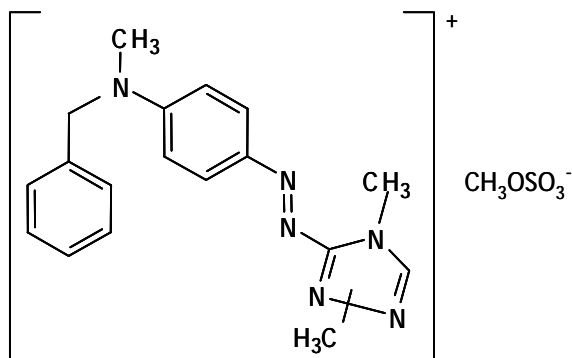


Figura 17. Estructura molecular del colorant Vermell Maxilón (CI Basic Red 46)

5.2 MÈTODES ANALÍTICS.

5.2.1 DETERMINACIÓ DEL pH.

Es mesura el pH mitjançant un elèctrode de vidre connectat a un pHmetre CRISON micropH2000. La sensibilitat del aparell és de 0.01 unitats de pH.

5.2.2 DETERMINACIÓ DE LA CONDUCTIVITAT.

Es mesura la conductivitat mitjançant un elèctrode de vidre connectat a un conductímetre 524 CRISON. La sensibilitat del aparell és de $0.1\mu\text{S}$.

5.2.3 DETERMINACIÓ DE SÒLIDS TOTALS.

Es segueix el mètode proposat per Standard Methods (APHA, 1992). Per la determinació del contingut en sòlids totals, es pesa una quantitat d'aproximadament 200 mg de mostra, es deixa durant 24 hores a l'estufa i es torna a pesar. La diferència de pes entre una i altre pesada és el contingut en aigua del sòlid.

5.2.4 DETERMINACIÓ DE SÒLIDS VOLÀTILS.

Es segueix el mètode proposat per Standard Methods (APHA, 1992). Per determinar els sòlids volàtils, es pren la càpsula amb la mostra assecada a l'estufa i es posa a la mufla a 550°C durant 45 minuts per fer la calcinació. D'aquí es passa al dessecador i, transcorreguts 30 minuts, es pesa. La diferència de pes entre la càpsula buida i la càpsula a la sortida de la mufla seran els sòlids inerts o cendres de la mostra, la diferència entre les cendres i els sòlids totals seran els sòlids volàtils.

5.2.5 DETERMINACIÓ DE LA TEMPERATURA.

La mesura de la temperatura en els fangs durant el tractament per microones es realitza seguint el mètode proposat per Di *et al.*, (2000). Després d'un període de temps durant el qual la mostra ha estat irradiada mitjançant energia de les microones, la mostra es treu de l'interior del microones i mitjançant un termòmetre Testo 720, es mesura la temperatura. El termòmetre es situa al centre de la mostra de fang, i s'anota la temperatura cada 10 segons durant un període de 3-5 minuts. Els valors de temperatura mesurats durant aquest període de temps es representaran en front del temps. La temperatura de la mostra es determinarà per extrapolaració al temps zero.

Aquest procediment de mesura de la temperatura es repetirà cada 5 minuts al llarg de tot el procés d'assecat.

5.2.6 DETERMINACIÓ DE LA DENSITAT APARENT.

En la determinació de la densitat aparent s'utilitza el mètode proposat per Ahmedna *et al.*, (1997). S'utilitza una proveta de 10 ml prèviament tarada, a la qual s'hi addiciona el sòlid completament sec, del qual es vol determinar la densitat. El sòlid es addicionat fins a obtenir un volum de 10 ml, es pesa de nou la proveta. La densitat aparent del sòlid es calcularà dividint el pes del sòlid pel volum que ocupa (10 ml).

5.2.7 DETERMINACIÓ DE LA CAPACITAT D'INTERCANVI CATIÒNIC.

En la mesura de la capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) es segueix la metodologia proposada per l'ASTM (Cox *et al.*, 1999). Es pesen 0.6 g de sòlid i es dipositen en un erlenmeyer de 100 ml, s'hi addicionen 50 ml d'HCl 0.5 M i es posa a agitar durant 1 h. Es filtra i es renta el sòlid amb aigua destil·lada fins que a l'addicionar 3 ml d'AgNO₃ al 1% a una mostra de 10 ml de les aigües de rentat no apareix precipitat. Posar el sòlid rentat en un erlenmeyer de 100 ml, s'hi addicionen 50 ml d'acetat de bari 0.25 M i es posa a agitar durant 1 h. Es filtra i es renta tres vegades amb volums de 50 ml d'aigua destil·lada. Finalment es valora el filtrat i les aigües de rentat amb NaOH 0.1 M, utilitzant fenoftaleïna com a indicador.

5.2.8 DETERMINACIÓ DEL pH_{pzc} .

En la mesura del pH_{pzc} s'utilitza el mètode "pH drift" descrit per Lopez-Ramon *et al.*, (1999). Es prepara una solució de NaCl 0.01 M, es bombolleja N₂ a través de la solució de NaCl per tal d'estabilitzar el pH i impedir la dissolució de CO₂ en la mostra. Seguidament es preparen diferents erlenmeyers on s'hi addicionen 50 ml de la solució de NaCl 0.01 M i es posen a agitar. S'ajusta el pH en un rang d'entre 2-11, mitjançant l'addició de HCl (0.1 M, 1 M). Un cop ajustat el pH, s'addicionen 0.15 g del sòlid del qual es vol determinar el pH_{pzc} a cadascun dels diferents erlenmeyers. Es deixen agitant durant 48 hores i es mesura el pH final de cada mostra.

Aquest pH es representa en front del pH inicial. El pH inicial serà el pH al qual haurem d'ajustat les dissolucions de NaCl dels erlenmeyers. Alhora es representarà la línia pH inicial = pH final. El punt en el qual la corba que representa les dades talla la línia corresponent a pH inicial = pH final ens donarà el pH_{pzc} del sòlid corresponent (Annex 1)

5.2.9 DETERMINACIÓ DE LA CÀRREGA SUPERFICIAL.

La valoració dels sòlids es dur a terme seguint un procediment estàndard (Puziy *et al.*, 2002). Els reactius necessaris per tal de dur a terme la valoració dels colorants són NaCl (0.1N i 0.0N), HCl 0.01 N i NaOH 0.01N. Es bombolleja amb N_2 la solució del electrolit (NaCl 0.01N o 0.1N) abans d'utilitzar-lo per dur a terme les valoracions, fins a obtenir un pH més o menys constant de 7. Es pesen en un erlenmeyer 0.4 g del sòlid a valorar. Addicionar-hi 100 ml de l'electrolit prèviament desgassificat. Es posa a agitar durant 1 hora. Es valora aquesta suspensió addicionant 0.5 ml d'agent valorant (HCl 0.01 N, NaOH 0.01N) mantenint amb agitació el sòlid, deixant entre addició i addició un temps de 5 minuts. Transcorregut aquest temps, s'atura l'agitació i es mesura el pH del sistema abans de la nova addició d'àcid o base. La valoració s'aturarà quan el pH es mantingui més o menys constant. Les corbes de valoració ens permetran calcular el nombre de grups àcids i bàsics dels diferents sòlids.

A partir de les corbes de valoració és dur a terme la determinació de la càrrega superficial, utilitzant el mètode proposat per Martín *et al.*, (2003). La càrrega superficial relativa (σ_0 , en C/g), és determinarà per diferència entre les corbes de valoració del sòlid i la corba de valoració del blanc. El blanc correspon a una mostra a la que no se li ha addicionat sòlid.

La equació que ens permetrà dur a terme el càlcul de la càrrega superficial relativa és l'Equació 5.

$$\sigma_0 = \frac{\Delta v M F}{[MTA]V} \quad \text{Equació 5}$$

on Δv (l) és la diferència entre els volums de agent valorant utilitzat per la solució de sòlid adsorbent i del blanc a un pH donat, M és la molaritat de l'agent valorant (mol/l), F és la constant de Faraday (96490 C/mol), [MTA] és la concentració (g/l) de sòlid adsorbent i V és el volum d'electrolit (l). Un cop determinada la càrrega superficial relativa, la càrrega superficial és calcula a partir de l'Equació 6.

$$\sigma = \sigma_0 - \sigma_0^{pH_{pzc}} \quad \text{Equació 6}$$

on σ_0 és la càrrega superficial relativa a un pH determinat i $\sigma_0^{pH_{pzc}}$ és la càrrega superficial en el pH de punt de càrrega zero.

5.2.10 DETERMINACIÓ DE LA DQO.

La demanda química d'oxigen total (DQO) es determina d'acord amb el mètode proposat per Standard Methods (APHA, 1992). Els reactius necessaris per tal de dur a terme aquest anàlisi són: el *dicromat potàssic*, patró primari, dissolent 12.3 grams de $K_2Cr_2O_4$ en 83 ml d' H_2SO_4 i addicionant aigua fins a un volum total d'1 litre; el *sulfat de plata*, catalitzador, dissolent 9.9 grams de Ag_2SO_4 en 1 litre d' H_2SO_4 i deixant reposar la dissolució durant dos dies abans de ser utilitzat per permetre la dissolució del sòlid; la *sal de Mohr (sulfat ferrós amònic)* 0.06 N, dissolent 24 grams de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en 20 ml d' H_2SO_4 i addicionant aigua fins a un volum d'1 litre; i *sulfat de mercuri sòlid*.

Per a dur a terme la determinació de la DQO es transfereixen 10 ml de mostra al tub utilitzat per a la digestió. Es prepara també un blanc, on en lloc de 10 ml de mostra s'introdueixen 10 ml d'aigua destil·lada. S'hi afegeixen 5 ml de la solució de dicromat potàssic, 15 ml de la solució de sulfat de plata i una punta d'espàtula de sulfat de mercuri. Es digereixen les mostres a reflux a $150^\circ C$ durant 2 hores. Passat aquest temps, es treuen el tubs dels digestors i s'afegeixen 25 ml d'aigua a través del condensador per rentar-lo. Un cop fredes les mostres es transvasen en erlenmeyers per tal de dur a terme la valoració de les mostres. S'utilitzen 25 ml d'aigua destil·lada per rentar el tub. Utilitzant la ferroïna com a indicador, es valora el dicromat amb la sal de Mohr prèviament estandarditzada. El punt final de la valoració es detecta per viratge de color verd a color vermell - marró. Per a dur a terme l'estandardització de la sal de Mohr, es transfereixen 5 ml de solució de $K_2Cr_2O_4$ a un erlenmeyer de 100 ml, s'hi addicionen 5 ml d' H_2SO_4 i 50 ml d'aigua. Aquesta solució es valora amb sal de Mohr utilitzant la ferroïna com a indicador.

5.2.11 DETERMINACIÓ DE IODE.

El iode es determina pel mètode clàssic de valoració amb tiosulfat sòdic de normalitat coneguda. La normalitat es determina prèviament utilitzant iodat potàssic com a patró primari, i utilitzant midó com a indicador.

5.2.12 DETERMINACIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DE COLORANT.

La metodologia seguida és la proposada per Standard Methods per a la determinació de color en aigües (APHA, 1992). La concentració de colorant es determina mitjançant la mesura d'absorbància a la longitud d'ona màxima de cada colorant (Taula 13) amb un espectofotòmetre HITACHI U2000 de doble feix. La longitud d'ona dominant per a cada colorant es determina mitjançant un escombrat espectral entre longituds d'ona de 190 a 820 nm. Per a cada colorant, i en la seva longitud d'ona màxima, es realitza una recta de calibrat, que permetrà conèixer la concentració a partir de mesures d'absorbància (Annex 2). Els resultats obtinguts es presenten a la Taula 14.

S'ha comprovat que tant les longituds d'ona màxima com les absorbàncies es mantenen constants en un ampli rang de pH, desviant-se en alguns casos a pH llunyans de la neutralitat. Aquest pH pel colorant Vermell Maxiló GRL-01 150 ha de ser inferior a 10 i pel colorant Escarlata Solofenil BNL-200 ha de ser superior a 5 (Annex 3).

Taula 14. Longitud d'ona de màxima absorbància $\lambda_{\text{màx}}$ (nm), recta de regressió i concentració màxima de colorant mesurable $C_{\text{màx}}$.

Colorant	$\lambda_{\text{màx}}$ (nm)	Conc= $K \cdot \text{Abs} + K_0$	
		K	K_0
Escarlata Solofenil BNL-200 (0-50 ppm)	495	45.70	0.050
Marró Lanacron S-GR 150 (0-120 ppm)	320	51.93	0.134
Negre Sella Sòlid FS (0-50 ppm)	610	52.49	-0.028
Vermell Maxiló GRL-01 150 (0-50 ppm)	529	14.22	-0.031

5.2.13 DETERMINACIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DE METALL.

Per a la determinació de la concentració de metalls en fase líquida les mostres s'utilitza un espectrofotòmetre d'absorció atòmica VARIAN SPECTRA-300 treballant amb flama. Per a tots els metalls es treballa amb flama oxidant utilitzant com a combustible una mescla d'aire i acetilè (15% d'acetilè).

Les làmpades de càtode buit són VARIAN SPECTRA per a tots els metalls a excepció del níquel per al que s'utilitza una PHOTRON PTY. Les condicions d'anàlisi per cada metall són les que s'especifiquen en la Taula 15. Com es dedueix d'aquesta taula caldrà diluir les mostres de metall a analitzar quan així ho requereixi la concentració esperada entre elles per a que aquesta es trobi en el rang d'anàlisi de cada metall.

Taula 15. Condicions d'anàlisi per absorció atòmica per als metalls estudiats.

Condicions d'anàlisi	Metall			
	Cd	Cu	Ni	Zn
Intensitat de corrent de la làmpada (mA)	4	4	4	4
Longitud d'ona (nm)	228.8	324.7	352.4	213.9
Amplada d'esclatxa (nm)	0.5	0.5	0.5	1.0
Rang de concentració (mg/l)	0.02-3	0.03-10	1-100	0.01-2

5.2.14 DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT EN METALL DEL FANG.

Per la determinació del contingut de metalls en el sòlid s'utilitza el mètode de reflux amb àcid nítric i àcid clorhídric proposat per Standard Methods (APHA, 1992). El procediment és el següent, es prenen 3 g de mostra de fangs i es col·loquen en un tub de digestió, fent tres replicues per a cada mostra, s'addicionen 30 ml d'àcid nítric concentrat, seguidament s'hi afegeixen 10 ml d'àcid clorhídric concentrat. Es col·loca un condensador a cada tub i es posen els tubs en el bloc de digestió a 100°C durant 2 hores. Passat aquest temps es deixen refredar lleugerament els tubs fora del bloc de digestió i es filtra el seu contingut amb un paper de fibra de vidre (Whatman GF/C). Es netegen els tubs amb petites quantitats d'aigua destil·lada que també es filtren. Un cop fred s'enrasa el filtrat fins a 100 ml en un matràs aforat. Es realitza també un blanc seguint el procediment descrit però addicionat 50 ml d'aigua destil·lada enlloc de la mostra de fang. S'analitzen les mostres i el blanc per espectroscòpia atòmica seguint el mètode descrit en el apartat anterior.

5.2.15 ANÀLIS ELEMENTAL.

L'anàlisi elemental de les diferents mostres és dur a terme als Serveis Tècnics de Recerca de la UdG.

5.3 PROCEDIMENTS EXPERIMENTALS.

5.3.1 OBTENCIÓ D'ADSORBENTS DERIVATS DE FANGS.

5.3.1.1 Obtenció dels adsorbents.

El fang biològic deshidratat procedent de l'EDAR de Cassà de la Selva és utilitzat com a matèria primera per a l'obtenció d'adsorbents de baix cost. La caracterització d'aquests fangs es realitza determinant el percentatge de sòlids totals i el percentatge en cendres (sòlids inerts) en base als sòlids totals, seguint el procediment descrit en el apartats 5.2.3 i 5.2.4 de Mètodes Analítics.

En funció del percentatge de sòlids totals presents en el fang, es calculen els g d'àcid sulfúric que s'han d'addicionar al fang per aconseguir el grau d'impregnació desitjat. El *grau d'impregnació* (g_i) és defineix com la relació entre els ml d'àcid sulfúric i els grams de sòlids totals del fang (ml H_2SO_4/g ST). S'ha estudiat la no addició d'àcid sulfúric ($g_i=0$) i proporcions de 0.06, 0.3 i 0.5 ml d' H_2SO_4/g ST, que corresponen a $g_i=0.06$, $g_i=0.3$ i $g_i=0.5$ segons la nomenclatura emprada.

El fang biològic es transformat en un adsorbent mitjançant l'assecat per microones amb l'addició d'un reactiu químic (H_2SO_4). Seguidament es descriu el procediment seguit per dur a terme la transformació del fang en un adsorbent.

Es pesen uns 300 g de fang al que se li addiciona els mls d'àcid sulfúric concentrat (17.3 M) necessaris per a obtenir els diferents graus d'impregnació (gi) definits anteriorment. Aquesta barreja és assecada en un MICROONES SYMBIO 800 W, el qual disposa de diferents valors de potència, essent la potència màxima de 800 W. La freqüència de potència del microones és de 2450 Hz. El sòlid que s'obté es tritura posteriorment fins aconseguir el sòlid adsorbent en pols.

Els adsorbents obtinguts són analitzats a la sortida del microones o bé, segons l'experiment realitzat un cop purificats seguint el procediment descrit en l'apartat 5.3.1.2.

5.3.1.2 Purificació dels adsorbents.

L'adsorbent obtingut després de l'etapa de transformació del fang mitjançant tractament amb àcid sulfúric i assecat al microones, és purificat per tal d'eliminar les possibles restes de reactiu químic (H_2SO_4) i possibles residus inorgànics (Smisek *et al.*, 1970; Hassler, 1974).

L'etapa de purificació es du a terme dins un vas de precipitats d'un litre agitat amb un multiagitador magnètic SBS, treballant a temperatura ambient. Es pesa la quantitat d'adsorbent que s'ha de purificar i se li addicionen 100 ml d'aigua per gram d'adsorbent a purificar. S'agita per assegurar que el sòlid es mulla completament i es manté en agitació durant un període de 15-20 minuts. Una vegada passat aquest període de temps es filtra mitjançant un buchner i paper de filtre Whatman 2V. Un cop s'ha filtrat el sòlid, s'addicionen 6 ml d'HCl 10% v/v per gram de sòlid a purificar, i posteriorment es renta el sòlid amb H_2O destil·lada en dosis d'entre 50-100 ml fins a obtenir un pH en les aigües de rentat més o menys constant. Aquests rentats amb àcid i aigua es fan directament sobre el sòlid que es troba al buchner. Un cop obtingut un pH més o menys constant es recull el sòlid en una càpsula de porcellana prèviament tarda i es deixa assecar a l'estufa a 110°C per tal d'eliminar la quantitat d'humitat que pugui tenir.

5.3.1.3 Nomenclatura dels adsorbents.

Per la seva identificació, els adsorbents són anomenats segons les condicions d'obtenció seguint la seqüència: *tractament del fang - grau d'impregnació - temps addicional d'assecat - etapa de purificació*. Així, a títol d'exemple *MTA-0-10-np*, *MTA* indica que és un adsorbent tractat al microones, *0* correspon al grau d'impregnació (gi) en aquest cas és un adsorbent al que no s'ha addicionat àcid sulfúric, *10* correspon al temps per sobre del temps d'assecat que s'ha deixat el sòlid al microones i *np* indica que el sòlid no ha sigut purificat.

5.3.2 ADSORCIÓ EN FASE LÍQUIDA.

5.3.2.1 Compostos estàndards.

Les proves d'adsorció en fase líquida de iode es realitzen en erlenmeyers de 250 ml tapats i agitats magnèticament amb un multiagitador SBS de 9 places. Es treballa a temperatura ambient seguint el procediment de comparació entre adsorbents descrit a les normes ASTM (1980).

Es pesen aproximadament 0.2 g d'adsorbent i s'afegeixen 100 ml de solució de iode de concentració variable depenent de la prova que es realitzi. S'agita per assegurar que el sòlid es mulla completament, es tapen i es mantenen en agitació durant 2 hores. Transcorregut aquest temps, es filtren mitjançant filtres Whatman 2V i s'analitzen seguint el mètode descrit en l'apartat 5.2.11. En tots els casos s'analitzen mostres paral·leles que seran utilitzades com a blanc amb el mateix pes d'adsorbent però afegint 100 ml d'aigua destil·lada. Les mostres corresponents a la concentració inicial es preparen seguint el procediment descrit però sense addicionar l'adsorbent.

Els resultats obtinguts s'ajusten per a l'isoterma de Freundlich en la seva forma lineal:

$$\log \frac{x}{M} = a + b \log C_r$$

on:

x= mg adsorbits, calculat per la diferència entre la concentració inicial (C_i) i la concentració residual (C_r)

M= pes d'adsorbent

C_r = concentració residual d'adsorbat en fase líquida

a,b = constants empíriques

A partir de les dades d'adsorció en fase líquida es determinen les isoterms d'adsorció per al iode. A partir de les isoterms d'adsorció és pot calcular un paràmetre que s'utilitza per comparar la capacitat adsorptiva dels diferents carbons actius, la definició d'aquest paràmetre és la següent:

- ***Iodine Number (IN)***: Mil·ligrams de iode adsorbits per 1 gram d'adsorbent en equilibri amb una solució de iode de 0.02 N.

5.3.2.2 ADSORCIÓ DE COLORANTS.

Les dades experimentals sobre la capacitat d'adsorció de diferents adsorbents pels diferents colorants descrits en l'apartat 5.1.4, s'obtenen mitjançant l'addició de 100 ml de colorant amb una concentració de colorant inicial compresa entre 10 i 500 mg/l a aproximadament 0.2 g d'adsorbent. Es mantenen les suspensions en agitació durant un període de 2 hores i es filtren per separar el sòlid de la dissolució de colorant tractada mitjançant filtres Whatman 2V. La concentració de colorant residual s'analitza per espectroscòpia seguint el mètode proposat en l'apartat 5.2.12.

5.3.2.3 ADSORCIÓ DE METALLS.

Per determinar la capacitat d'eliminació de coure, cadmi, níquel i zinc, s'addicionen 100 ml de dissolució de metall amb una concentració inicial compresa entre 1-5 mmol/l a aproximadament 0.2 g d'adsorbent. Es mantenen les suspensions en agitació durant 2 hores i transcorregut aquest temps es filtren mitjançant filtres Whatman GF/C. Es repeteix la filtració per assegurar que les partícules més fines de carbó actiu són separades de la dissolució de metall i evitar així problemes en la determinació del metall residual en equilibri per adsorció atòmica (apartat 5.2.13).

5.4 DISSENY EXPERIMENTAL.

El disseny d'experiments es va aplicar en l'estudi de la capacitat d'adsorció de colorants per part dels diferents sòlids adsorbents. El software utilitzat en aquest estudi per tal d'elaborar el disseny d'experiments i el posterior anàlisi estadístic de les dades i així poder establir relacions entre els paràmetres estudiats i les respostes obtingudes és el *Design-Expert*® 6.0.7 Software. Aquest programa funciona en un entorn Windows i ha estat desenvolupat per l'empresa State.Ease Inc. (www.stateease.com).

El disseny escollit per a dur a terme aquest estudi és un disseny D-Optimal de dos factors, un factor quantitatiu i un factor categòric, variant cada factor a tres nivells. Les respostes del disseny corresponen als valors de capacitat d'adsorció dels diferents adsorbents respecte els quatre colorants avaluats (Taula 16).

Taula 16. Descripció dels factors i les respostes escollides per a dur a terme el disseny experimental D-Optimal.

Tipus de disseny	Factors		Respostes
Disseny de superfície de resposta D-Optimal	Factor quantitatiu	Grau d'impregnació (X_1)	CI Basic Red 46 (Y_1)
		Factor categòric	Nivell de potència (X_2)
	Factor quantitatiu		Grau d'impregnació (X_1)
		Factor categòric	

CAPÍTOL 6. PROCÉS D'OBTENCIÓ DEL SÒLID ADSORBENT .

Aquest Capítol 6, estructurat en quatre apartats, està dedicat exclusivament al procés d'obtenció del sòlid adsorbent a partir de fangs biològics. En el primer apartat es fa una descripció del procés d'obtenció del sòlid adsorbent tenint en compte els resultats obtinguts en estudis previs. En els tres apartats restants, es descriuen les variables del procés estudiades, considerant la seva influència al llarg del procés de tractament dels fangs biològics així com en les propietats tant químiques com físiques del sòlid adsorbent resultant.

6.1 ANTECEDENTS

El gran interès per l'augment dels problemes associats a la gestió dels fangs produïts durant el tractament de les aigües residuals, ha portat a buscar noves tècniques de reciclatge dels fangs com a alternativa a les tècniques de gestió convencionals.

L'elevat contingut en matèria orgànica, característica principal dels fangs biològics, fan d'ells un excel·lent material de partida per a l'obtenció d'un sòlid adsorbent. Aquesta característica dels fangs ha portat a un gran nombre d'autors (Bosch *et al.*, 1976; Chiang *et al.*, 1986; Lu *et al.*, 1996; Bagreev *et al.*, 2001, 2002; Martín *et al.*, 2002, 2003) a estudiar el procés de transformació dels fangs biològics en un sòlid adsorbent (carbó actiu) mitjançant tractaments a alta temperatura. Aquesta transformació ofereix el benefici de reduir la quantitat de fangs que han de ser gestionats, conjuntament amb l'obtenció d'un sòlid adsorbent, la qual cosa implica una valorització d'aquests fangs. Com a alternativa als processos a alta temperatura, en aquest treball es proposa un nou mètode, a baixa temperatura, d'obtenció d'un sòlid adsorbent a partir de fangs biològics mitjançant el tractament per microones amb l'addició d'un reactiu químic.

Aquest procés alternatiu de gestió dels fangs biològics, descrit més àmpliament en l'apartat 5.3.1 del Capítol 5, ja va ser objecte d'estudi en un treball previ (Serra, 1999). La comparació del procés proposat amb altres tractaments a baixa temperatura així com l'aplicació dels sòlids adsorbent obtinguts en l'adsorció de quatre compostos estàndard (fenol, iode, blau de metilè i àcid tànnic), van permetre determinar la seva efectivitat.

El procés de transformació dels fangs biològics en un sòlid adsorbent consta de dues etapes (Figura 19): tractament i purificació.

- Etapa de tractament. En aquesta etapa té lloc l'eliminació de la humitat present en el fang, i al mateix temps es produeix la transformació d'aquest fang, degut a

reaccions d'oxidació i/o volatilització, donant un sòlid amb unes propietats físico-químiques diferents a les del material de partida.

- Etapa de purificació. En aquesta etapa té lloc l'eliminació de cendres (matèria inorgànica) i de certs compostos solubles per tal de millorar la qualitat del producte.

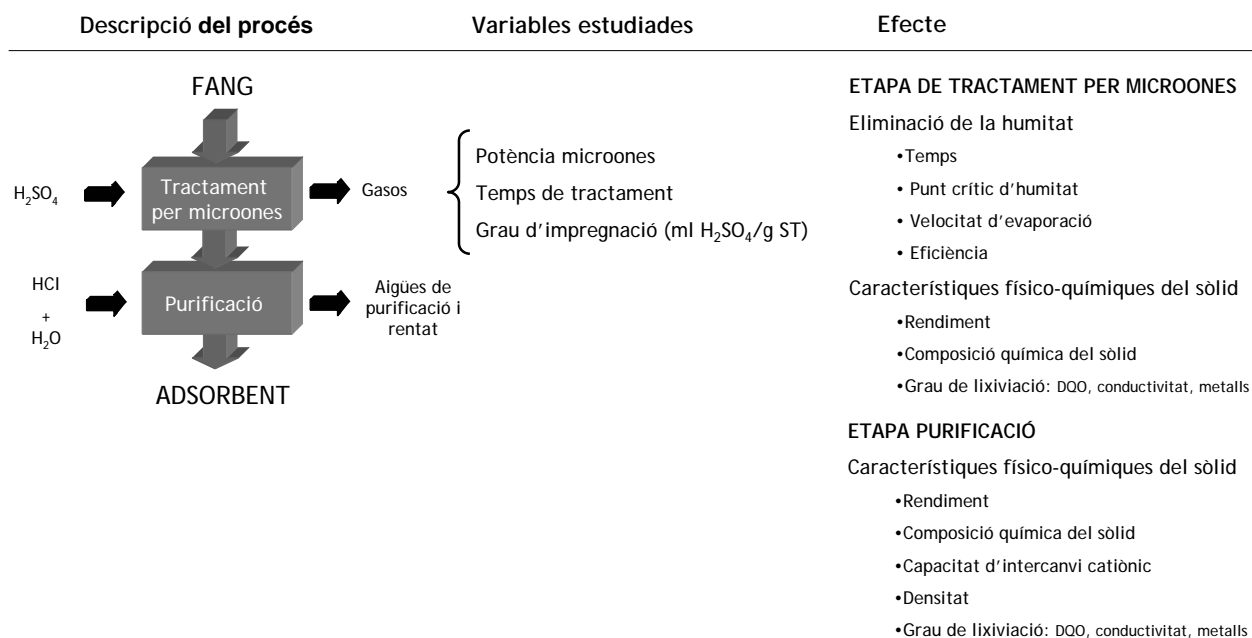


Figura 18. Descripció esquemàtica del procés d'obtenció de l'adsorbent a partir dels excedents de fangs biològics i variables estudiades.

Alguns paràmetres operacionals del procés concretament: l'origen del fang, el tipus de sistema de tractament, el tipus d'agent activant i el tipus d'agent purificant, han estat fixats a partir dels resultats obtinguts en estudis previs (Martín, 1998; Serra, 1999; Molinas, 2001). Les conclusions extretes a partir d'aquests estudis es recullen en els següents apartats.

6.1.1 ORIGEN I TIPUS DE FANG.

Donat el tipus de procés proposat per a l'obtenció del sòlid adsorbent, es considera òptima la utilització com a matèria primera dels fangs biològics deshidratats. Aquests fangs deshidratats presenten un menor contingut d'humitat que altres tipus de fang, el que suposa una reducció dels costos energètics associats a l'eliminació d'aigua. Alhora es caracteritzen per tenir una consistència pastosa, la qual cosa permet la seva manipulació directa com a sòlid.

Els tractaments de deshidratació més comuns en les estacions depuradores d'aigües residuals urbanes són la filtració, mitjançant filtres premsa o filtres banda i la centrifugació. La utilització de filtres premsa suposa en la majoria dels casos l'addició de productes químics inorgànics com clorur fèrric, calç o sulfat d'alumini, amb la finalitat de coagular els sòlids i facilitar l'eliminació de l'aigua adsorbida (Metcalf & Eddy, 2003). Per tant, els fangs deshidratats mitjançant aquests sistemes de tractament donaran lloc a un adsorbent amb un contingut de matèria inorgànica

elevat. En canvi, si els fangs són deshidratats per centrifugació, sovint no és necessari el condicionament pel bon funcionament d'aquests equips, amb l'avantatge que això suposa en voler obtenir un sòlid adsorbent carbonós.

Cal també tenir present la influència que certs compostos inorgànics poden tenir en les propietats del sòlid resultant. És per aquest motiu que s'ha escollit un fang deshidratat per centrifugació per tal d'eliminar les possibles modificacions en la qualitat i característiques del producte final com a conseqüència de la presència de productes químics en el fang.

Els fangs utilitzats en el procés d'obtenció del sòlid adsorbent són fangs estabilitzats aeròbiament i deshidratats per centrifugació procedents de l'EDAR de Cassà de la Selva. Les característiques d'aquest fang es presenten en la Taula 11 de l'apartat 5.1.2 del Capítol 5. El contingut en matèria orgànica del fang procedent de l'EDAR de Cassà de la Selva és del 65-77% (g/g ST), amb un contingut en carboni del 57% (g C/ g ST).

6.1.2 TIPUS D'AGENT ACTIVANT.

L'agent activant utilitzat en el procés d'obtenció d'un sòlid adsorbent mitjançant un tractament tèrmic amb microones és l'àcid sulfúric (H_2SO_4). L'elecció d'aquest reactiu químic es va fer en base als resultats obtinguts en un estudi previ en el que es valorava la capacitat com a agent activant d'una sèrie de reactius de diferent naturalesa química (Molinas, 2001).

L'addició d'aquests reactius té el mateix objectiu que en els processos d'alta temperatura, és a dir, afavorir la deshidratació i minimitzar la formació de productes intermedis, per així augmentar el rendiment d'obtenció del sòlid adsorbent (Hassler, 1974; Jankowska *et al.*, 1990). Cal indicar que en el procés d'obtenció de carbó actiu mitjançant piròlisi, principalment s'utilitzen H_3PO_4 , $ZnCl_2$ i K_2S com a agents activants.

Els reactius escollits per Molinas (2001), van ser el K_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, H_3PO_4 i $C_6H_8O_7$. Després d'una valoració dels sòlids obtinguts a partir d'aquests reactius, es va escollir l'àcid fosfòric com l'agent activant que produïa un sòlid amb un grau de transformació de la matèria orgànica més elevat i un baix contingut en sòlids inerts. La capacitat d'adsorció d'aquest sòlid adsorbent va ser menor comparada amb les propietats adsorptives d'un sòlid obtingut a partir de l'activació química del fang biològic amb H_2SO_4 (Serra, 1999). La conclusió final dels estudis realitzats va ser que els sòlids obtinguts a partir de l'activació química del fang a baixa temperatura utilitzant H_2SO_4 presentaven capacitats d'adsorció més elevades.

6.1.3 SISTEMA DE TRACTAMENT.

Tal i com es mostra en la Figura 18, el sistema de tractament utilitzat en el procés d'obtenció del sòlid adsorbent són les microones.

L'elecció d'aquest sistema de tractament està basat en els resultats obtinguts en un estudi previ (Serra, 1999). En l'etapa de tractament del fang, es va estudiar l'efecte del sistema de tractament sobre el temps de processament, l'aspecte i el contingut en carboni i cendres del sòlid,

a l'aplicar un tractament convencional a diferents temperatures (120°, 200°C i 350°C) i un tractament per microones. Per a l'estudi es van utilitzar dos tipus de fang, fang deshidratat sense addicionar-li l'agent activant i fang deshidratat al que se li ha addicionat l'agent activant. L'agent activant utilitzat, tal i com s'ha comentat anteriorment va ser l'àcid sulfúric (H₂SO₄). Els resultats obtinguts pels dos sistemes de tractament es mostren en la Taula 17.

Taula 17. Resultats obtinguts a l'aplicar tractament convencional i per microones al fang deshidratat (gi=0) i al fang deshidratat al qual se li ha addicionat àcid sulfúric (gi=0.5)

Tipus de tractament	Temperatura (°C)	gi ml H ₂ SO ₄ /g ST	Temps processament (min)	Aspecte	% C (pes/pes)	% cendres*
Tractament convencional	120°C	0	725	marró i dur	49.74 %	21.5 % constant
		0.5	2050	negre i plàstic	24.95 %	15.7 % constant
	200°C	0	560	marró i dur	52.71 %	26.9 % constant
		0.5	620	negre i plàstic	34.58 %	31.3 % constant
	350°C	0	80	marro i porós	66.48 %	36.7 % augmenta
		0.5	60	negre i porós	57.48 %	55 % augmenta
Tractament per microones		0	55	marró i porós	43.36 %	21.5 % augmenta
		0.5	50	negre i porós	45.65 %	40.8 % augmenta

* percentatge de cendres corresponents al sòlid al final de l'etapa de tractament i evolució de les cendres durant l'etapa.

Indicar que durant el temps de tractament, que és defineix com el temps necessari per a tractar el fang i obtenir un sòlid amb un aspecte adequat, a part de la deshidratació del fang, té lloc, en menor o major grau, la transformació de la matèria orgànica present en el fang, degut a

reaccions de volatilització i/o oxidació. Aquestes reaccions influeixen de manera directa en la porositat del sòlid adsorbent resultant.

A l'analitzar els resultats obtinguts amb els dos tipus de tractament, tenint en compte tant el temps de processament com les característiques del material obtingut, es va decidir utilitzar el tractament per microones com a mètode de tractament. L'aplicació del tractament convencional a dues de les tres temperatures estudiades, 120°C i 200°C, comportava temps de processament molt elevats per a obtenir un sòlid d'aspecte poc porós, difícil de dispersar en solució aquosa i per tant poc adequat per a ser utilitzat com a adsorbent.

L'augment de la temperatura (350°C) comportava una disminució important del temps necessari per eliminar tota la humitat present i l'obtenció d'un sòlid porós. Els sòlids obtinguts en aquestes condicions són similars als produïts utilitzant el tractament per microones, tot i que els temps requerits són lleugerament inferiors en el cas d'utilitzar les microones, així com un contingut inferior en el percentatge de cendres en el sòlid resultant. La disminució del temps de processament a l'utilitzar microones enlloc del tractament convencional és una de les principals avantatges d'aquest tipus de tractament, tal i com ja s'ha comentat en el Capítol 2. Un gran nombre d'autors (Martín *et al.*, 1999; Gan 2000; Hirata *et al.*, 2002; Menéndez *et al.*, 1999, 2002) han utilitzat les microones en les seves investigacions, aprofitant aquesta disminució en els temps de procés, característica important d'aquest tractament. Gan (2000) i Hirata *et al.* (2002) indiquen que la utilització de les microones representa un estalvi energètic respecte els sistemes de tractament convencionals. Cal indicar però, que cap d'aquests autors du a terme un estudi del cost energètic.

6.1.4 TIPUS D'AGENT PURIFICANT.

En la descripció del procés d'obtenció d'un sòlid a partir de fangs biològics (Figura 18) s'indica que l'última etapa del procés d'obtenció és l'etapa de purificació. L'objectiu d'aquesta etapa és la minimització de la solubilitat de certs compostos en utilitzar el sòlid com a adsorbent i la millora de la capacitat d'adsorció del sòlid obtingut.

L'àcid clorhídric (HCl) és el reactiu químic escollit per a ser utilitzat en aquesta etapa, tal i com s'indica en l'apartat 5.3.1 del Capítol 5. Aquest reactiu químic va ser escollit a partir d'un estudi previ on es considerava la capacitat com a agent purificant de diferents reactius químics (Serra, 1999).

El reactiu químic utilitzats en aquest estudi previ varen ser: tres àcids, l'àcid clorhídric (HCl), l'àcid sulfúric (H_2SO_4) i l'àcid nítric (HNO_3) i una base, l'hidròxid de sodi (NaOH). Les concentracions de treball van ser de 0.21 ml agent purificant/ g sòlid adsorbent. Els resultats obtinguts van indicar que el sòlid purificat amb àcid clorhídric (HCl) presentava unes propietats més adequades per a ser utilitzat com a sòlid adsorbent degut a la seva major estabilitat en dissolució aquosa que els sòlids tractats amb H_2SO_4 , HNO_3 i NaOH. El rentat amb àcid del sòlid va seguir d'un rentat amb aigua per tal d'eliminar les restes d'agent purificant. El volum òptim és de 100 ml H_2O /g adsorbent, ja que utilitzant volums superiors els canvis apreciats no són significatius.

Així doncs, tenint en compte tot el que s'ha esmentat anteriorment: tipus de fang, tipus de tractament, tipus d'agent activant i tipus d'agent purificant, es prenen com a condicions de treball fixades i invariables la utilització del fang deshidratat per centrifugació procedent de l'EDAR de Cassà de la Selva com a material de partida, el tractament mitjançant microones com a sistema de processament del fang, l'àcid sulfúric com a agent activant i l'àcid clorhídric com a agent purificant.

Les variables estudiades en el present treball per la transformació dels fangs biològics en un adsorbent són la potència de les microones (W), el temps de tractament (min) i el grau d'impregnació ($g_i = \text{ml H}_2\text{SO}_4/\text{g TS}$).

En els següents apartats es du a terme un estudi exhaustiu de l'efecte que poden tenir aquestes tres variables en l'eliminació de l'aigua present en el fang, així com en les característiques físiques i químiques dels sòlids obtinguts en les dues etapes del procés d'obtenció del sòlid adsorbent: l'etapa de tractament i l'etapa de purificació (Figura 18).

6.2 EFECTE DE LA POTÈNCIA APLICADA.

En aquest apartat s'estudiarà l'efecte que té la potència del microones sobre el procés de tractament dels fangs biològics, concretament en l'eliminació de la humitat present en el fang. Seguidament s'avaluarà l'efecte de la potència en les propietats físiques i químiques dels sòlids resultants.

6.2.1 ELIMINACIÓ DE LA HUMITAT

Durant l'etapa de tractament dels fangs biològics es produeix l'eliminació del contingut d'aigua dels fangs biològics, però al mateix temps i en funció de les diferents condicions operacionals, els sòlids obtinguts en el tractament per microones dels fangs poden presentar propietats completament diferents entre ells. Conjuntament amb l'eliminació de la humitat té lloc, en diferent grau, la volatilització i transformació mitjançant reaccions catalítiques de la matèria orgànica present en els fangs donant lloc a sòlids adsorbents amb propietats físico-químiques diferents del material de partida.

En aquest apartat es vol aprofundir en l'anomenat procés d'assecat. Amb aquesta finalitat s'ha realitzat un seguiment de l'evolució del contingut d'humitat del sòlid al llarg del temps. Fent la derivada de la corba de pèrdua d'humitat en funció del temps s'obté la corba corresponent a la velocitat d'assecat (Steidle *et al.*, 1999).

Generalment les corbes de velocitat d'assecat d'un material escalfat uniformement presenten tres períodes o etapes (Figura 19). La primera etapa es coneix com a *etapa d'escalfament*. Aquesta etapa es caracteritza per l'increment de la temperatura del material fins a assolir la temperatura d'evaporació del líquid que humiteja el material. Per tant, la velocitat d'assecat augmenta fins arribar a la temperatura d'evaporació.

El següent període de la corba d'assecat rep el nom d'*etapa de velocitat d'assecat constant*, on la humitat superficial és evaporada i l'aigua es transmet de forma contínua cap a la superfície del sòlid per tal de mantenir la capa de líquid. L'últim període de la corba de velocitat d'assecat rep el nom d'*etapa de disminució de la velocitat d'assecat*. Aquesta etapa es caracteritza per una disminució no lineal de la velocitat d'assecat, degut a un increment desigual de la distribució de la humitat sobre la superfície del sòlid.

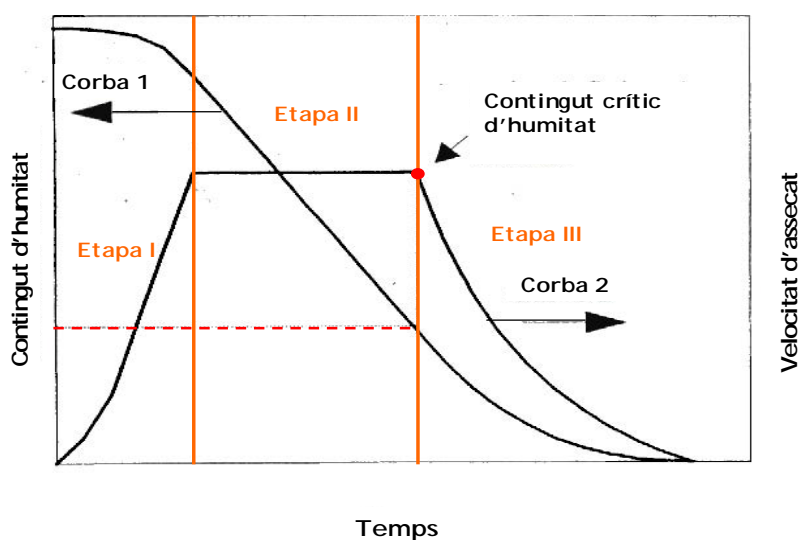


Figura 19. Corbes típiques de contingut d'humitat (Corba 1) i de velocitat d'assecat (Corba 2), per un sòlid amb una humitat superficial uniforme (Steidle et al., 1999)

L'etapa de velocitat d'assecat constant i l'etapa de disminució de la velocitat d'assecat estan separades per un punt que rep el nom de punt *de contingut crític d'humitat*. Aquest punt marca l'instant en què el líquid ja no forma una capa contínua sobre la superfície del sòlid, perquè la velocitat de transport d'humitat a la superfície és menor que la velocitat d'evaporació des de la superfície. Aquest punt de contingut crític d'humitat no és una propietat del material. Aquest varia amb la velocitat d'assecat, gruix del material, mida de partícula i altres factors que afecten al moviment de la humitat.

Tenint en compte les característiques del tractament mitjançant microones, s'ha estudiat l'evolució del contingut d'humitat i de la velocitat d'assecat al llarg del temps de processament del fang deshidratat per centrifugació utilitzant diferents potències de microones (200, 300, 400, 600 i 800 W) i treballant amb els graus d'impregnació màxim i mínim ($g_i = 0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$). A la Figura 20 es mostren aquestes corbes.

Com es pot apreciar en els gràfics de la Figura 20, el perfil d'humitat que presenten els sòlids i la velocitat d'assecat per qualsevol de les potències és molt similar al comportament teòric descrit en la Figura 19 on es distingeixen clarament les tres etapes que tenen lloc durant el procés de tractament mitjançant microones.

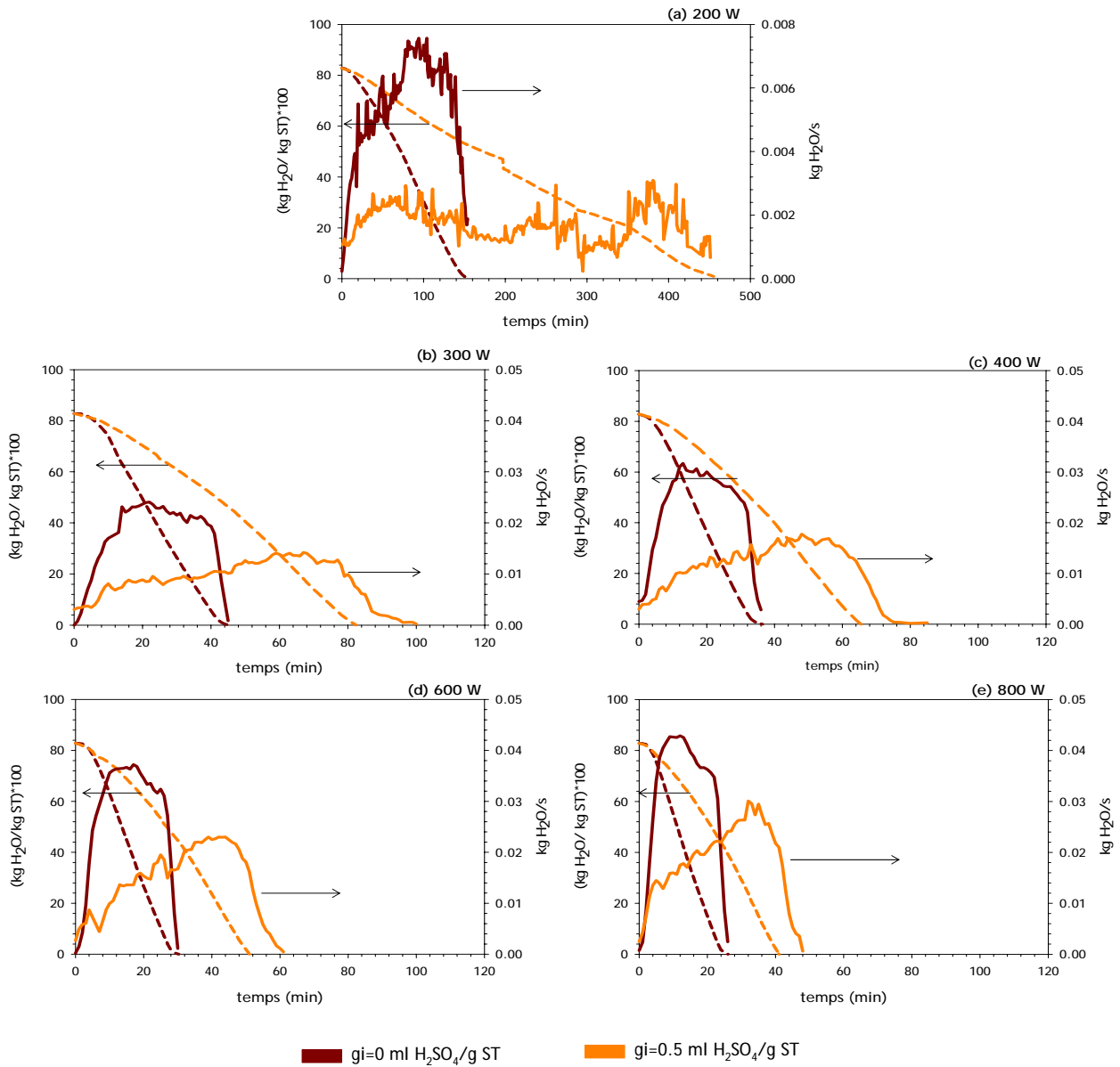


Figura 20. Corbes de pèrdua d'humitat i velocitat d'eliminació d'humitat pels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ tractats al microones utilitzant diferents potències.

A partir de les corbes de pèrdua d'humitat i velocitat d'assecat presentades a la Figura 20, es poden determinar una sèrie de paràmetres relacionats amb el tractament mitjançant microones per a cada nivell de potència aplicat (Steidel *et al.* 1999):

- Temps de tractament.
- Punt crític d'humitat.
- Velocitat i energia d'evaporació.
- Eficiència.

Una de les principals característiques del tractament mitjançant microones és la reducció del temps de processament, si es compara amb un sistema de tractament convencional (Metaxas *et al.*, 1993).

El temps necessari per eliminar tota l'aigua present en el fangs, correspon al temps en que el percentatge d'humitat en la mostra és igual a zero. Aquests valors de temps difereixen en funció de la potència aplicada i del grau d'impregnació del fang i es determinen per lectura directa en la Figura 20, i es recullen a la Figura 21 per cadascuna de les potències estudiades.

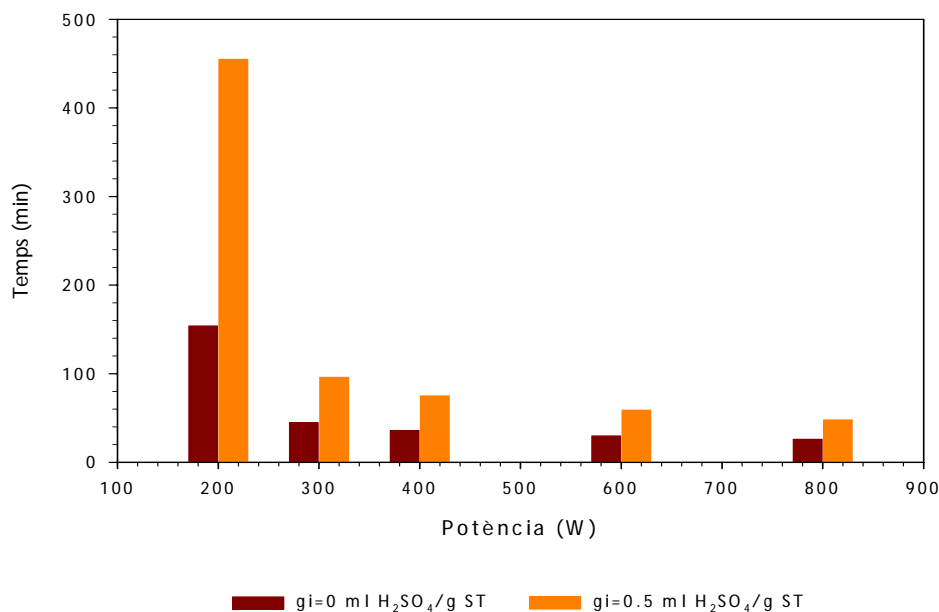


Figura 21. Evolució del temps de tractament en funció del nivell de potència aplicat pels dos sòlids amb diferents grau d'impregnació (gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/ g ST)

En la Figura 21, s'observa clarament un efecte positiu de la potència del microones sobre el temps de processament. L'increment de la potència del microones implica una disminució del temps necessari per a finalitzar el procés de tractament del fang. La variació de la potència aplicada té un efecte similar sobre el temps de tractament pels dos sòlids estudiats. L'addició d'àcid sulfúric fa que els sòlids gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST siguin deshidratats amb més dificultat, essent necessaris temps més llargs per assolir un mateix grau d'humitat en relació amb el temps de tractament dels sòlids gi=0 ml H₂SO₄/g ST. Aquest fet s'atribueix a la capacitat deshidratant del H₂SO₄ que afavoreix la retenció de l'aigua.

Cal destacar la disminució en el temps de processament que es produeix a l'augmentar la potència de tractament en 100 W, passant de treballar a 200W a treballar a 300W. La disminució del temps de processament és molt més acusada que en qualsevol altra potència. En el cas del sòlid gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST és redueix pràcticament 6 hores el temps necessari per a tractar aquest sòlid quan s'aplica una potència de 300W en comptes de 200W. A partir de 300 W la disminució del temps de tractament del sòlid no és tant marcada. En el cas del sòlid al qual no se li ha addicionat

àcid sulfúric ($g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST) la disminució és d'aproximadament 3 min /100 W, mentre que en el cas del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST és d'aproximadament 11 min/100 W.

El punt crític d'humitat es determina a partir de la corba de velocitat d'assecat (Figura 20) per a cadascuna de les potències de microones aplicades i els resultats es presenten en la Figura 22. El punt crític d'humitat correspon al valor d'humitat del sòlid en el moment en que la velocitat d'evaporació comença a disminuir, indicant el canvi entre l'etapa de velocitat d'assecat constant a l'etapa de disminució de la velocitat (Figura 19).

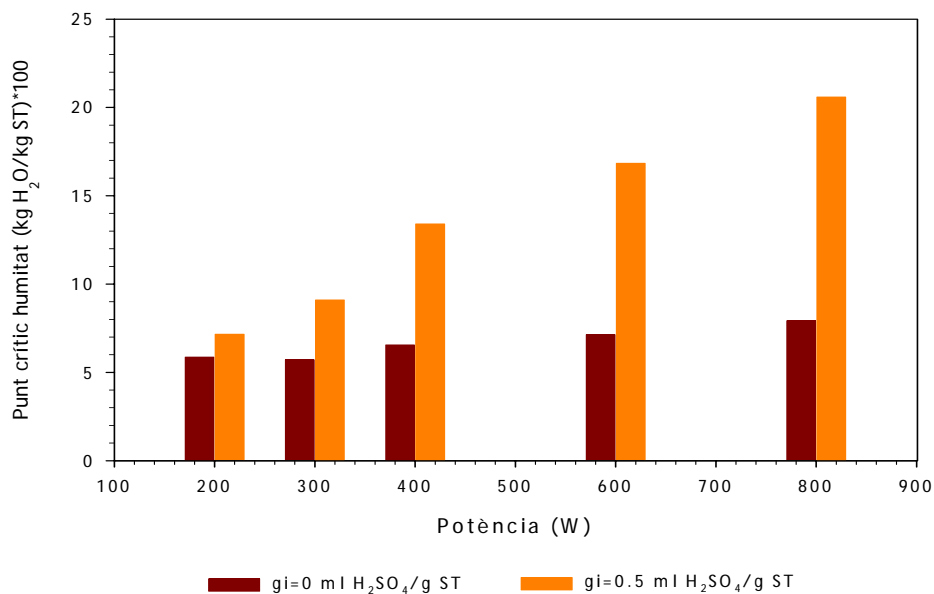


Figura 22. Evolució del contingut crític d'humitat en funció del nivell de potència aplicat pels dos sòlids amb diferent grau d'impregnació ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST)

L'efecte de l'increment del punt crític d'humitat a l'incrementar el nivell de potència és un comportament típic (Porter *et al.*, 1973). La velocitat d'assecat s'incrementa degut a l'increment de la potència el que provoca que cada cop sigui més difícil mantenir la velocitat de transport d'humitat a la superfície als mateixos valors que la velocitat d'evaporació superficial. Per això, l'etapa de descens de la velocitat (Figura 19), que comença quan s'assoleix el contingut crític d'humitat, té lloc a valors de contingut d'humitat elevats.

Existeixen certes diferències en el comportament del contingut crític d'humitat a l'aplicar diferents potències pels dos sòlids considerats ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST). Hi ha una variació més gran en els continguts crítics d'humitat del fang al que s'ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST) en funció de la potència aplicada. Per tant, sembla ser que la presència d'àcid sulfúric en el fang influeix de forma negativa en la velocitat de transport de la humitat a la superfície.

La velocitat mitjana d'evaporació es calcula a partir de la corba de velocitat d'assecat (Figura 20) seguint el procediment descrit per Steindl *et al.*, (1999). L'evolució de la velocitat d'assecat en funció de la potència pels sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) es mostra en la Figura 23.

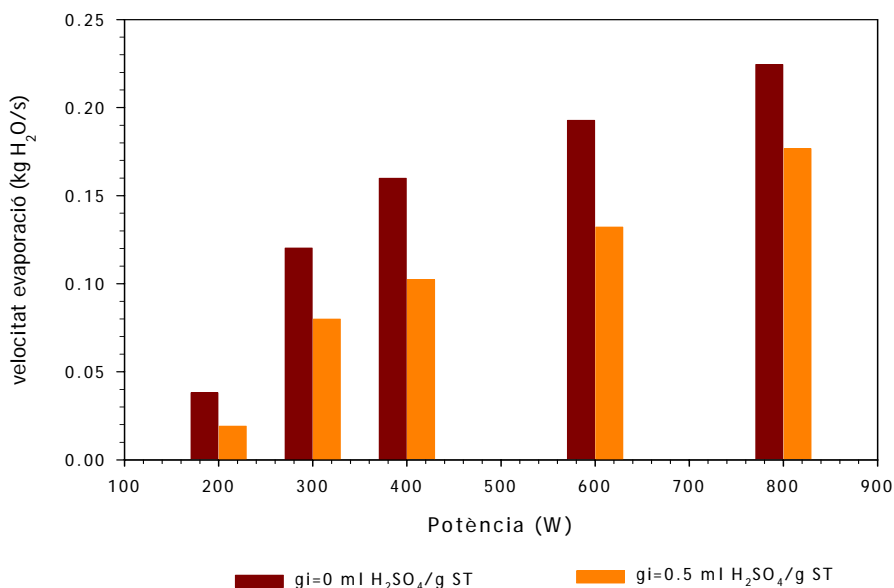


Figura 23. Evolució de la velocitat d'evaporació en funció del nivell de potència aplicat pels dos sòlids amb diferent grau d'impregnació ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$)

A partir dels resultats obtinguts pel contingut crític d'humitat, es pot deduir que la velocitat d'evaporació també es veurà afectada pel nivell de potència de microones que s'utilitzi al dur a terme el tractament del fang.

A l'incrementar el nivell de potència del microones és produïx un increment pronunciat de la velocitat d'evaporació. En el cas del sòlid $g_i=0 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ la velocitat d'evaporació augmenta aproximadament unes 6 vegades al canviar la potència aplicada de 200W a 800W, mentre que en el cas del sòlid $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ és de 10 vegades. Aquest increment tant pronunciat de la velocitat d'evaporació concorda amb els resultats obtinguts per alguns autors. Khraisheh *et al.*, (2000) recull un increment de 4.5 vegades de la velocitat d'evaporació al canviar la potència de 90W a 650W, i d'un 10 vegades al canviar de 10.5W a 116W. Shivhare *et al.*, (1994) també detecta un increment important en el valor de la velocitat d'evaporació a l'incrementar la potència de treball de 120 a 360 W.

L'addició d'àcid sulfúric en el fang té un efecte negatiu sobre la velocitat d'evaporació. El sòlid $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ presenta uns valors de velocitat d'evaporació inferiors als del sòlid $g_i=0 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ independentment del nivell de potència aplicat. El valor mínim de velocitat d'evaporació s'assoleix pel sòlid $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ i tractat a la potència de 200W.

Finalment l'eficiència del microones és un dels altres paràmetres que es pot calcular a partir de la corba de velocitat d'assecat i que es veu afectada pel nivell de potència aplicat. L'eficiència és defineix com l'energia requerida per l'evaporació de la humitat respecte l'energia aplicada (Equació 4).

$$\text{eficiència}(\%) = \frac{v_{\text{evaporació}}(\text{Kg/s}) * \text{calor latent evaporació}(\text{KJ/Kg})}{\text{energia aplicada}(\text{KW})} \quad \text{Equació 4}$$

Pels dos sòlids ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$) s'han calculat els valors d'eficiència a cadascuna de les potències aplicades, que es mostren a la Figura 24 .

Els valors d'eficiència més elevats corresponen a les potències de 300 i 400 W. A partir d'aquests valors l'augment del nivell de potència aplicat implica una disminució de l'eficiència del procés. Cal remarcar que l'eficiència més petita és la que s'obté a l'aplicar el nivell de potència de 200 W. Aquest comportament és deu a la baixa velocitat d'evaporació en aquestes condicions (Figura 24).

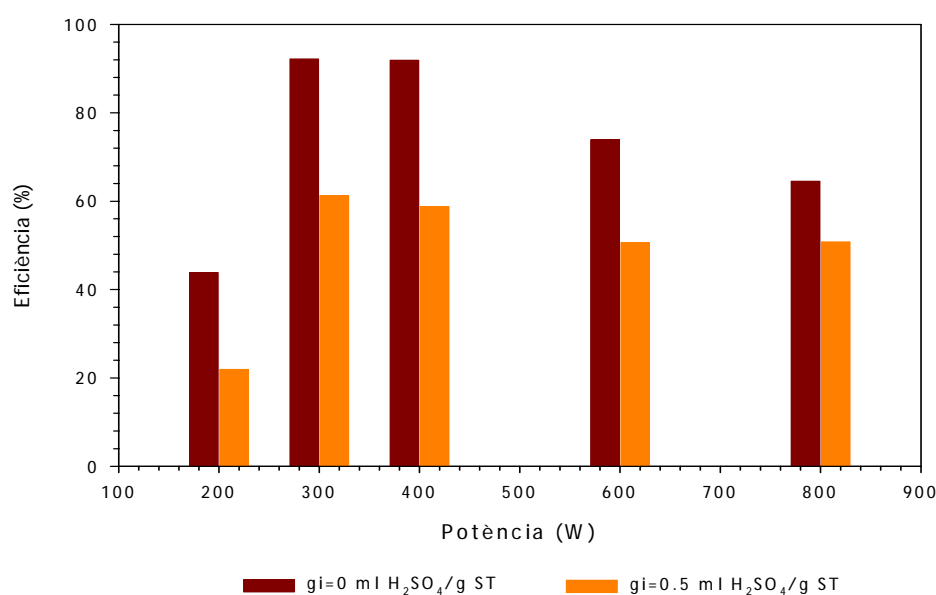


Figura 24. Evolució de l'eficiència en funció del nivell de potència aplicat pels dos sòlids amb diferent grau d'impregnació ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$)

Les pèrdues d'energia associades a l'increment de la potència poden ser degudes a pèrdues per conducció en petites zones del sòlid humit. A nivells de potència baixos, la temperatura del sòlid humit pot ser relativament uniforme al començament del període de velocitat d'assecat constant, ja que hi ha hagut temps suficient per a transportar l'energia des de la superfície a l'interior del sòlid humit per conducció. Mentre que a nivells de potència més elevats, pot ser que el transport per conducció de l'energia des de la superfície a l'interior del sòlid humit, no sigui el suficientment ràpid com per aconseguir una temperatura constant a l'inici del període de velocitat d'assecat constant.

Els resultats obtinguts a l'avaluar l'efecte del nivell de potència en la capacitat d'eliminació d'humitat, indiquen que els màxims valors d'eficiència s'obtenen al treballar a les potències de 300W i 400W. Tenint en compte que el fet de treballar a 400W disminueix el temps de tractament

en aproximadament un 20% respecte el temps de processament a 300W, aquesta potència es pot considerar la òptima en relació a l'eliminació d'humitat.

Tot i la importància de treballar a una potència que permeti obtenir temps de processament baixos i valors d'eficiència energètica elevats, també es important tenir en consideració les propietats tant físiques com químiques del sòlid adsorbent resultant, ja que la principal finalitat d'aquest sòlid és la seva aplicació com a adsorbent en fase líquida. Per tant abans d'escollir el nivell de potència més adequat, es creu necessari avaluar les propietats dels sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) obtinguts al tractar el fang a diferents nivells de potència.

6.2.2 CARACTERÍSTIQUES FÍSICO-QUÍMIQUES DEL SÒLID.

El procés d'obtenció d'adsorbents a partir de fangs descrit en la Figura 18, té com a objectiu final l'aplicació en fase líquida del sòlid resultant, concretament per a l'eliminació de possibles contaminants presents en les aigües com poden ser: colorants i metalls. Per tant és molt important estudiar les característiques físico-químiques d'aquests sòlids així com el seu comportament en posar-los en contacte amb aigua.

En aquest sentin els següents apartats es centren en estudiar els canvis que s'han produït en el sòlid analitzat, el contingut en cendres i la composició química dels sòlids adsorbents per cada etapa a les diferents potències analitzades. Alhora s'avalua el comportament d'aquests sòlids en posar-los en contacte amb aigua, avaluant la DQO, conductivitat i concentració de metalls en la fase aquosa.

6.2.2.1 Característiques dels sòlids obtinguts en l'etapa de tractament per microones.

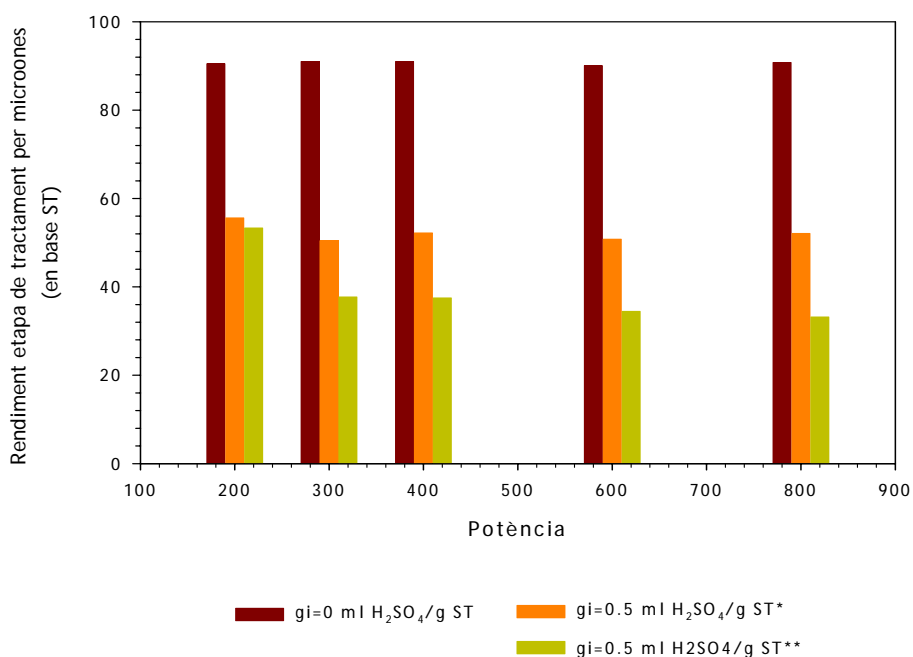
La majoria d'autors (Kocakusak *et al.*, 1998; Steidle *et al.*, 1999; Khraisn *et al.*, 2000) utilitzen les propietats de les microones per eliminar de manera més ràpida i energèticament més eficient l'aigua present en els materials que utilitzen en els seus estudis. Aquesta eliminació d'aigua no ha de representar una disminució en el rendiment del producte referits als sòlids totals. El rendiment es determina a partir de la relació del contingut en sòlids totals entre el material de partida i els sòlid resultant de l'etapa (Equació 5). En el cas d'afegir H_2SO_4 és té en compte en els sòlids totals del material de partida.

$$\% \text{ rendiment} = \frac{ST \text{ finals}}{ST \text{ inicials}} \times 100 \quad \text{Equació 5}$$

Per tant, en el nostre cas el rendiment serà indicatiu de possibles transformacions del sòlid al ser tractat al microones. La disminució del rendiment s'associa a una possible volatilització i/o oxidació de la matèria orgànica present en el fang. Aquesta disminució de la quantitat de matèria orgànica s'ha de veure reflectit en un augment en el contingut de cendres del sòlid resultant i en

un canvi en la composició del sòlid obtingut. L'evolució d'aquests paràmetres tenint en compte la potència aplicada s'estudiarà en aquest apartat.

Els valors de rendiment obtinguts pels dos sòlids estudiats a les diferents potències aplicades es mostren en la Figura 25. Cal indicar que en el cas del sòlid al qual s'hi ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST), es presenten dos valors de rendiment. El primer valor correspon al rendiment quan el contingut d'humitat en el sòlid és zero, en aquest punt el sòlid presenta un aspecte plàstic que el fa poc apte per a la seva utilització com adsorbent. L'allargament del temps de tractament permet l'obtenció d'un sòlid d'aspecte porós, i com a conseqüència s'obté un nou valor de rendiment. L'increment en el temps de tractament varia en funció del nivell de potència aplicat, variant des dels 7 minuts addicionals al treballar a la potència de 800 W fins els 12 minuts al treballar a la potència de 200 W. Per tant, l'obtenció a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric d'un sòlid apte per a la seva aplicació com a adsorbent, no suposa un allargament excessiu del procés de tractament per microones.



*rendiment calculat quan l'humitat és del 0%

**rendiment calculat quan el sòlid ja no presenta aspecte plàstic

Figura 25. Evolució del rendiment dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST en funció de la potència aplicada.

Si ens fixem únicament en els rendiments obtinguts quan s'ha eliminat tota l'aigua present en el fang, es pot veure una lleugera disminució del rendiment en incrementar la potència aplicada pels dos sòlids estudiats.

Existeixen, però, diferències significatives entre els rendiments obtinguts pels dos sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST). Aquesta diferència es pot associar al diferent grau de transformació de la

matèria orgànica, degut a la presència d'acid sulfúric en un d'ells, així com l'eliminació d'una fracció d' H_2SO_4 afegit en forma de SO_3 . Aquests fets han estat corroborats experimentalment en un estudi previ on s'analitzava els productes resultants en la fase gas. Els resultats demostraven la formació de SO_3 i la presència de compostos orgànics volàtils.

A l'analitzar els rendiments obtinguts pel sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST al final del tractament mitjançant microones, quan aquest sòlid ja no presenta un aspecte plàstic (Figura 25), es detecta una influència clara del nivell de potència aplicat. El rendiment disminueix a l'incrementar la potència aplicada. Això podria indicar que a l'augmentar el temps de tractament del sòlid es podria afavorir la volatilització i/o oxidació de la matèria orgànica i per tant afavorir el desenvolupament de la porositat del material (Jankowska *et al.*, 1990).

Tal i com s'ha comentat, les variacions en els rendiments del procés són degudes a variacions en el contingut en matèria orgànica del fang tractat. Aquesta evolució de la matèria orgànica es pot relacionar amb la composició del sòlid. Per això a continuació es presentaran els resultats de les cendres i l'anàlisi elemental dels diferents sòlids tenint en compte les diferents variables del procés.

Indicar que s'ha descartat prosseguir amb l'estudi del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST tractat al microones i que presenta un aspecte plàstic, ja que és un sòlid compacte i difícil de disgregar el que no el fa apte per a posteriors aplicacions en fase líquida. Únicament es considerarà el sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST obtingut al allargar el temps de tractament al microones i que presenta un aspecte porós.

El contingut en matèria inorgànica dels sòlids obtinguts sota diferents condicions experimentals es veu afectat pel nivell de potència aplicat en el procés d'obtenció (Figura 26). El contingut de cendres incrementa a l'incrementar la potència del microones. Aquest increment es degut a la pèrdua d'heteroàtoms mitjançant reaccions de polimerització i policondensació, tal i com es mostrarà al analitzar els resultats corresponents a l'anàlisi elemental del sòlid, i també a la possible volatilització de la matèria orgànica.

Comparant amb el fang de partida es pot veure que pel sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST tractat a les potències de 200 i 300 W no hi ha variacions importants en el contingut en cendres, mentre que a 400 i 600 W les diferències són apreciables, el que indica que hi ha hagut un cert grau de transformació en la fracció orgànica del fang.

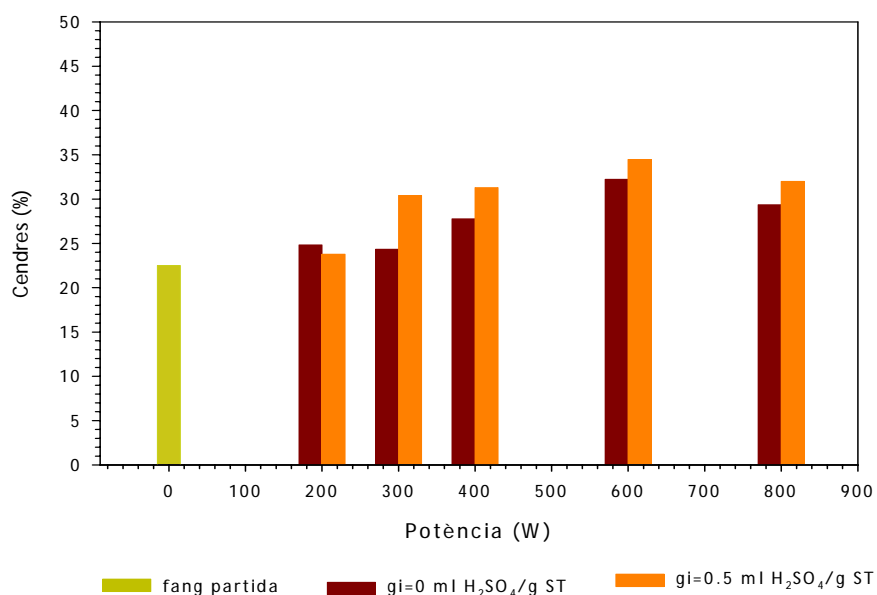


Figura 26. Evolució del percentatge de cendres dels adsorbents obtinguts a partir de fangs (gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST) tenint en compte la potència aplicada.

A la Figura 27 es presenta la composició química dels sòlids (gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST) derivats de fangs i tractats al microones a diferents potències, així com la composició química del fang sense tractar.

Independentment del nivell de potència aplicat, s'observa una disminució en els percentatges de contingut en carboni, així com una reducció en el contingut d'heteroàtoms en el sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST si es compara amb el fang de partida, indicant que el tractament tèrmic del fang mitjançant microones afavoreix les reaccions de volatilització i/o oxidació de la matèria orgànica.

El sofre present en el sòlid gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST (Figura 27 (b)) té el seu origen en l'agent activant utilitzat, l'àcid sulfúric. Mentre que l'alt contingut en nitrogen dels dos sòlids (gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST) si es compara amb el contingut d'altres tipus d'adsorbents (Budinova *et al.*, 1994), es deu a la seva existència en el fang biològic emprat com a matèria primera (Figura 27 (a))

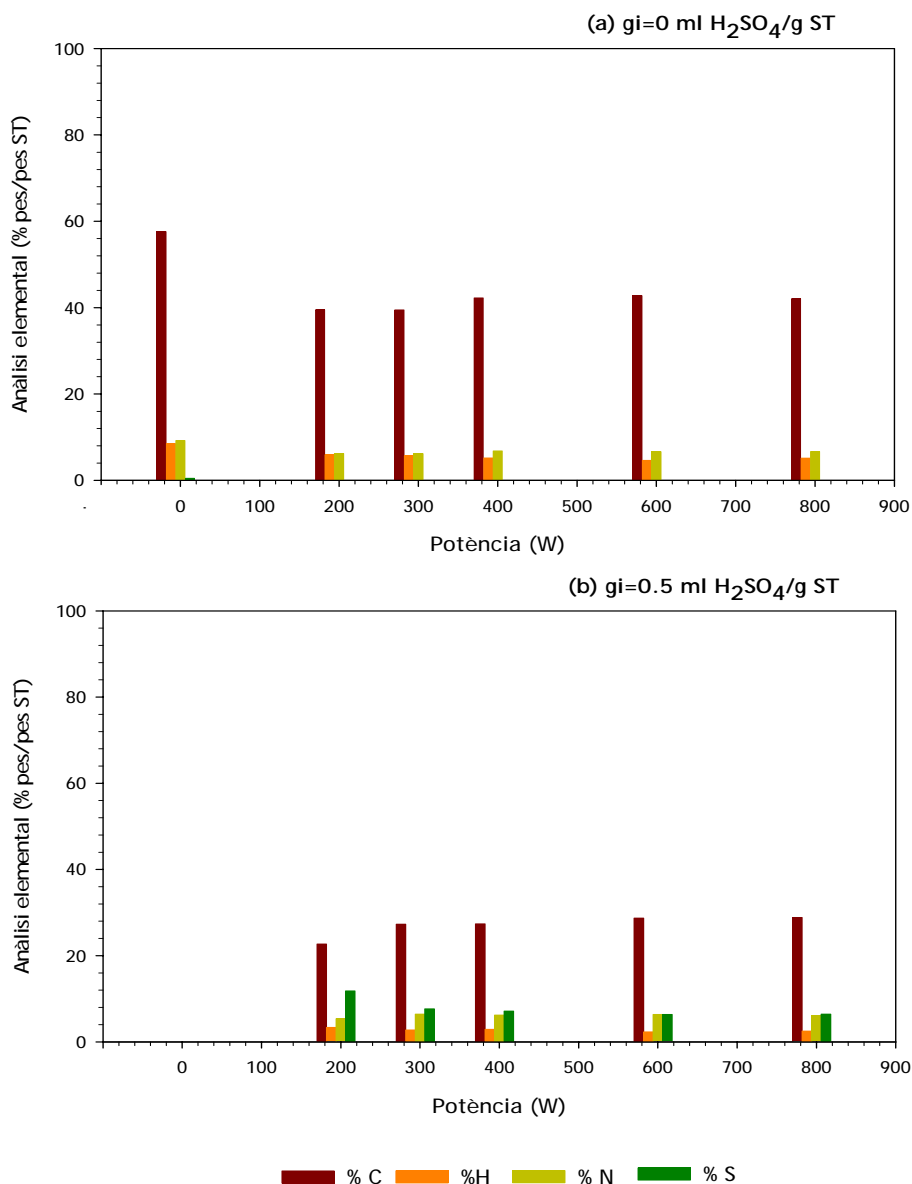


Figura 27. Composició química dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST en funció del nivell de potència aplicat.

A l'observar les relacions C/heteroàtom pels dos sòlids considerats $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST (Figura 28) es detecta una clara influència de la potència. En el cas del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST al treballar a potències iguals o superiors a 400 W es detecta un augment de la relació C/H respecte la que presenta el fang de partida, en el cas del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST aquest augment es detecta al treballar a nivells de potència iguals o superiors al 300 W.

L'addició d'àcid sulfúric al fang, implica una evolució en la composició del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST completament diferenciada del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST. El contingut en carboni d'aquest sòlid és inferior al que presenta el fang partida i al mateix temps inferior a la del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST tractat al mateixos nivells de potència. Cal tenir present que l'addició de l'àcid sulfúric condueix a una disminució del contingut de carboni respecte el pes total.

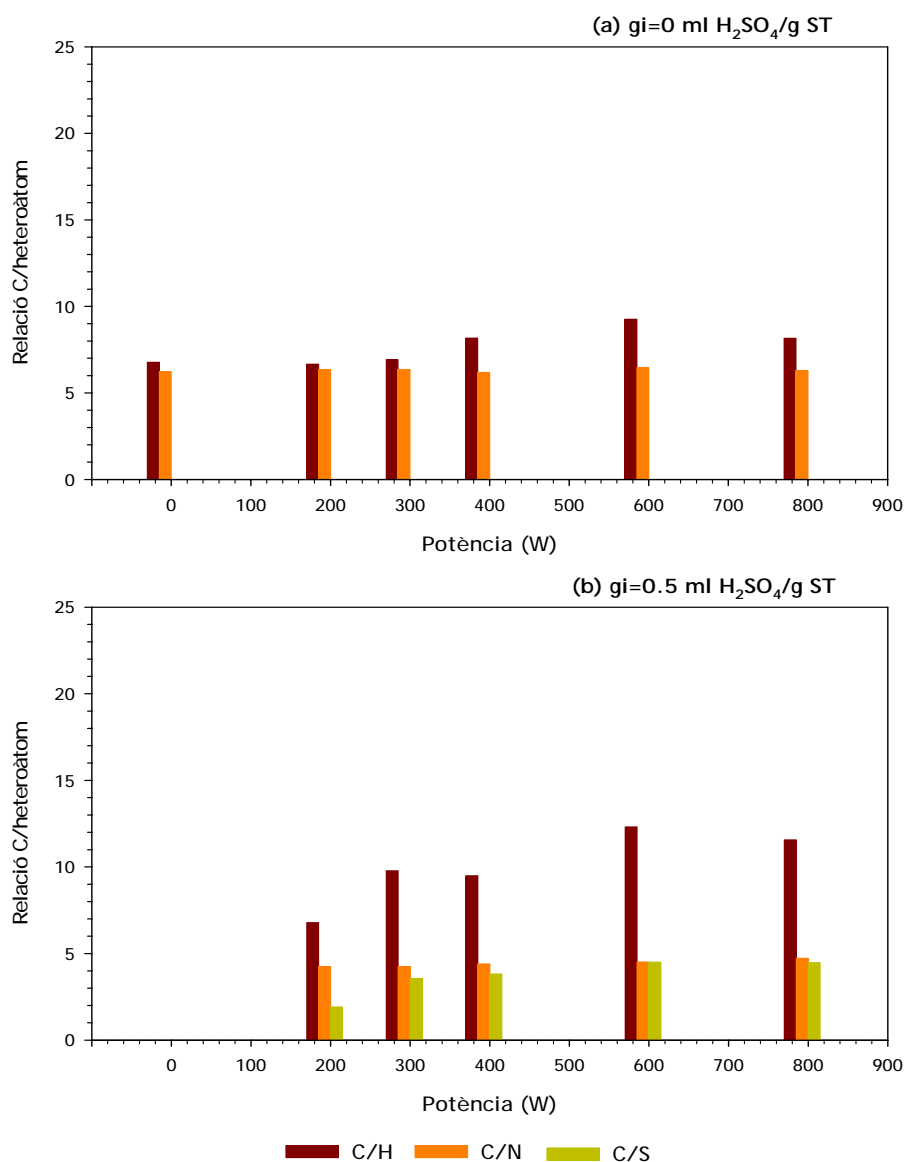


Figura 28. Evolució de les relació C/ heteroàtom en funció del nivell de potència aplicat.

La disminució en el percentatge d'heteroàtoms en el sòlid a l'augmentar la potència aplicada està relacionada amb les reaccions de polimerització deshidrogenativa i policondensació deshidratativa que tenen lloc durant el procés de tractament del fang al microones, amb important pèrdues d'hidrogen alifàtic mitjançant l'oligomerització i d'estructures que contenen oxigen a través de les reaccions de policondensació. Aquesta disminució en el contingut de heteroàtoms a l'augmentar la potència aplicada, implica un augment del contingut en carboni. Genceli *et al.*, (2002) indica que àcids com l' H_2SO_4 i l' HCl i bases com $NaOH$, KOH i NH_3 s'utilitzen generalment per a promoure reaccions de policondensació. Aquests àcids i bases es consideren agents modificants que incrementen el contingut en carboni i disminueixen el contingut en oxigen. L'àcid sulfúric, degut a les seves propietats com a agent deshidratant, s'utilitza preferentment per a promoure reaccions de policondensació. La utilització d'àcid sulfúric juntament amb un tractament tèrmic fa més efectiva la reducció del contingut en hidrogen degut a què afavoreix el trencament d'enllaços pont.

Avaluant els resultats es pot concloure que en el procés de tractament mitjançant microones hi ha una reestructuració de la matèria orgànica treballant a potències iguals o superiors a 300 W. Quan s'utilitza H_2SO_4 com a agent activant aquest grau de transformació és més important.

Com a següent pas cal analitzar l'estabilitat en fase aquosa dels sòlids derivats de fangs per valorar la seva aplicació com a adsorbents. La possible solubilització de compostos orgànics s'avaluarà en funció de la Demanda Química d'Oxigen (DQO) i la conductivitat ens indicarà la possible solubilització de compostos inorgànics.

A jutjar per les mesures de conductivitat i DQO (Figura 29), l'estabilitat està clarament influenciada per l'addició d'àcid sulfúric (H_2SO_4) en l'etapa de tractament.

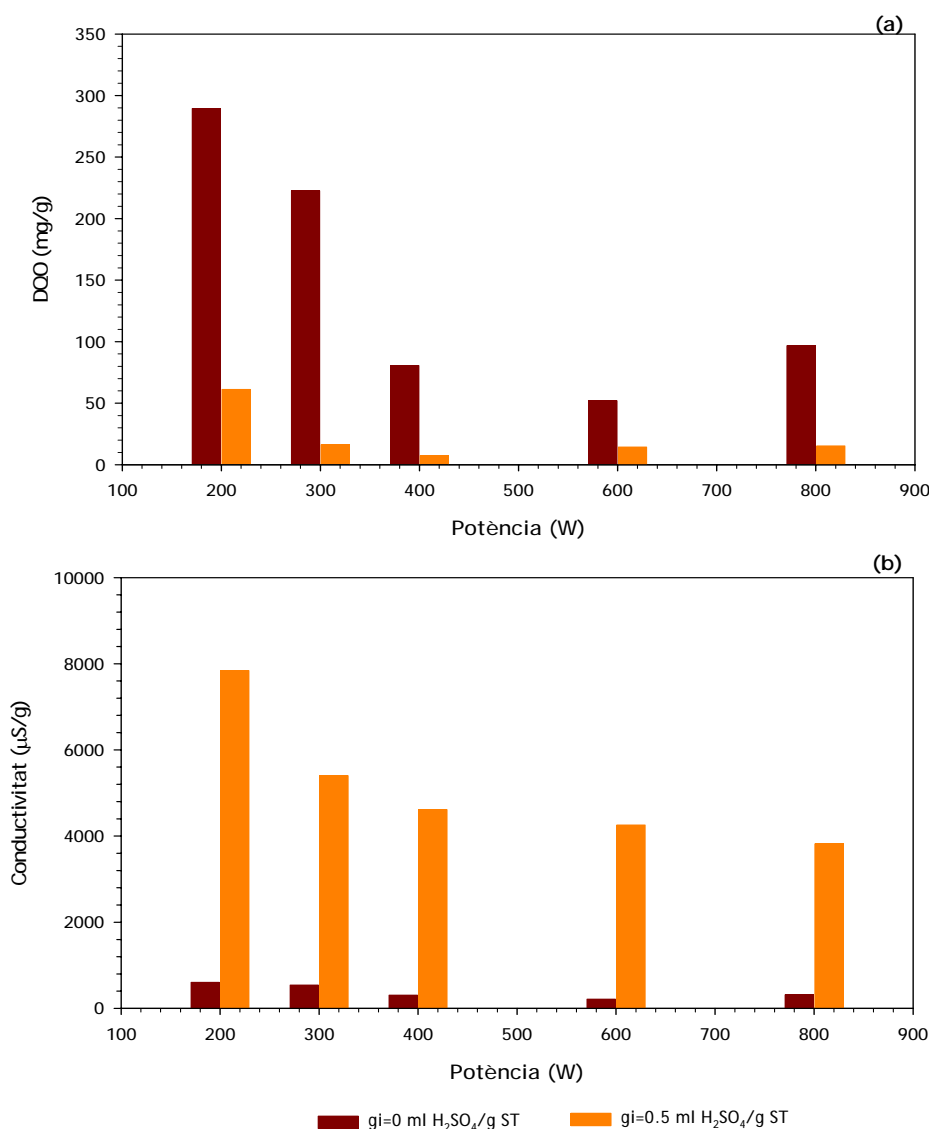


Figura 29. Evolució de la DQO (a) i de la conductivitat (b) dels dos sòlids gi=0 i 0.5 ml H_2SO_4 /g ST quan es posen en contacte amb aigua en funció del nivell de potència aplicat.

La solubilitat de la matèria orgànica del sòlid gi=0 ml H_2SO_4 /g ST independentment del valor de potència aplicat és clarament superior a la que presenta el sòlid gi=0.5 ml H_2SO_4 /g ST. L'addició

d'àcid sulfúric afavoreix la transformació de la matèria orgànica que conté el fang, i com a conseqüència disminueix la solubilitat de la mateixa (Figura 29 (a)).

Per altre banda la potència aplicada també influeix en l'estabilitat del sòlid. L'augment de la potència aplicada disminueix la solubilització tant de la matèria orgànica com inorgànica.

Pel que fa a la solubilització de la matèria inorgànica, indicar que els alts valors que presenta el sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4 (Figura 29 (b)), estan associats a la presència d'agent activant sense reaccionar en el sòlid. L'augment de la potència aplicada durant el tractament tèrmic afavoreix la reacció de l'àcid sulfúric amb la matèria orgànica, disminuint, per tant, els valors de conductivitat. Aquest efecte és molt clar al passar de treballar de 200 W a 300 W, i a mesura que s'augmenta més el nivell de potència (400, 600 i 800 W) es detecten menys diferències entre els valors de conductivitat.

Així els sòlids obtinguts a 400 W, tot i presentar una estabilitat mínimament inferior a la dels sòlids obtinguts a 600 W i 800 W, semblen ser els més adequats per a aplicar en fase aquosa, ja que la despesa energètica que suposa treballar a 200 i 400 W més de potència, no queda compensada per un augment molt significatiu de l'estabilitat del sòlid. Aquesta estabilitat per altre banda, es pot millorar sí es sotmet al sòlid a un tractament de purificació (Figura 18)

El fang utilitzat com a matèria primera conté una sèrie de metalls els quals estaran presents en el sòlid adsorbent obtingut (apartat 5.1.2, Capítol 5). La possible lixiviació d'aquests metalls al posar en contacte els diferents adsorbents amb aigua també s'ha tingut en consideració. S'ha determinat el contingut en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn de les aigües en contacte amb els diferents sòlids $g_i=0$ i $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST tractats a les diferents potències estudiades (Figura 30).

Alguns autors (Haque, 1999; Gan, 2000; Jones *et al.*, 2002) han utilitzat el tractament mitjançant microones per a la immobilització de metalls a l'interior de diferents residus. D'entre aquests autors, Gan (2000) estudia la possibilitat d'utilitzar el tractament mitjançant microones per a la immobilització dels metalls pesats que conté un fang procedent d'una indústria de PCBs. Aquests fangs tenen un alt contingut en Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, aconseguint reduir la lixiviació de Cu^{2+} i Pb^{2+} en un 27 % i un 10.8%, respectivament.

La variació en el nivell de potència aplicat no té un efecte significatiu en la immobilització dels diferents metalls dins el sòlid adsorbent, tal i com es pot deduir a partir dels resultats de la Figura 30. La quantitat de metall lixiviat roman pràcticament constant independentment de la potència a la que hagi sigut tractat el sòlid.

Per als dos sòlids estudiats a les diferents potències de tractament no s'observa lixiviació de Cd, Cr i Cu, excepte per a la potència de 200 W que independentment del grau d'impregnació es detecta Cu, tot i que en baixa concentració.

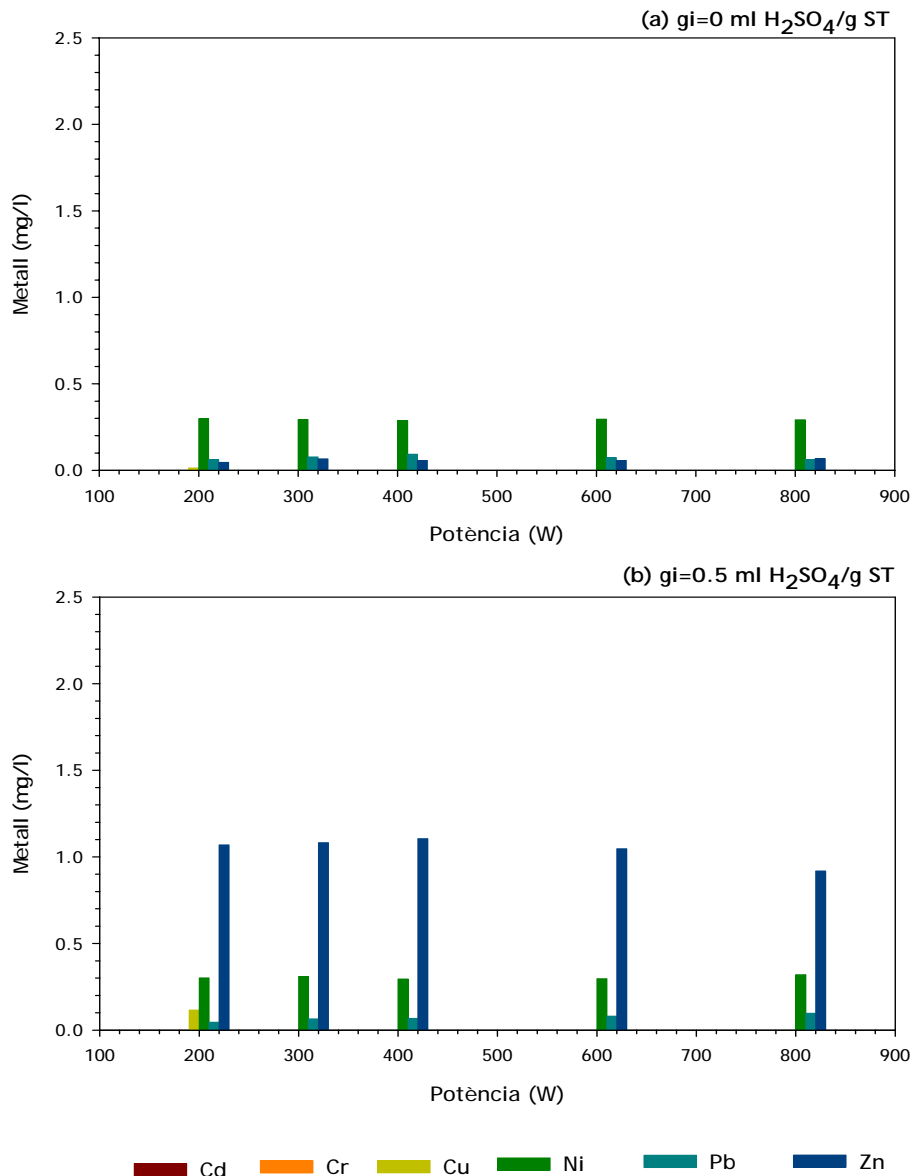


Figura 30. Evolució de la concentració de metalls dels dos sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) en funció de la potència aplicada.

En el cas del sòlid al qual se li ha addicionat àcid sulfúric sembla que el grau d'immobilització del Zn és força inferior al que presenta el sòlid al qual no s'ha addicionat àcid sulfúric. La concentració de Zn en les aigües que han estat en contacte amb el sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST és d'aproximadament 1 mg/l, mentre que en el cas del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST és inferior a 0.1 mg/l.

Pel contrari en el cas del Ni i el Pb, no es detecten diferències entre la quantitat de metall lixiviada pels dos sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST). La concentració de Ni mesurada per als dos sòlids és d'aproximadament 0.3 mg/l, mentre que pel Pb es detecten concentracions al voltant dels 0.1 mg/l.

Segons Gan (2000) la seqüència exacte que explicaria l'absorció de l'energia electromagnètica per part de les diferents espècies moleculars que conté el fang no està clara. Al començament del

procés de tractament, l'energia de les microones és adsorbida per les molècules d'aigua que conté el fang, ja que aquestes tenen un factor de pèrdua dielèctric més elevat. L'efecte que poden tenir les microones en els enllaços que es puguin produir entre els ions metàl·lics lliures i les molècules polimèriques del fang, pot no ser efectiu fins que el fang no estigui completament sec.

L'estudi dut a terme per Gan (2000) indica la possibilitat de què la introducció de canvis en la freqüència de radiació i en la intensitat podrien tenir un efecte directe en la efectivitat en la immobilització dels ions metàl·lics i en la utilització de l'energia. Però tal i com indiquen els resultats presentats en la Figura 30, el fet de variar la potència no té un efecte gaire important sobre la immobilització dels metalls dins el sòlid, per tant sembla que el mecanisme d'enllaç dels metalls lliures a les molècules del fang no està relacionat de manera directa amb la variació de la energia aplicada.

Un altre paràmetre que segons aquest mateix autor podria afectar la immobilització dels metalls dins el fang és la temperatura que s'assoleix durant el procés de tractament dels fangs. Segons els resultats presentats per aquest autor, la temperatura màxima que assoleix al tractar els fangs al microones és de 230°C, i creu que aquesta elevada temperatura si es compara amb la que aconsegueix quan tracta els fangs utilitzant un forn convencional (95°C) pot contribuir a la immobilització dels metalls pesats.

Aquests resultats, van conduir a l'estudi de la temperatura al llarg del procés de tractament. Tenint en compte que l'efecte de la potència aplicada en la immobilització dels metalls no és significatiu, únicament s'ha fet un seguiment de la temperatura al llarg del procés de tractament dels dos sòlids ($g_i=0$ i $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST) tractats a la potència de 400 W. L'evolució de la temperatura al llarg del temps de tractament es presenta en la Figura 31.

La temperatura assolida durant el procés de tractament dels sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) a la potència de 400 W no supera en cap cas els 100°C (Figura 31), a diferència dels resultats obtinguts per altres autors (Gan, 2000; Menéndez *et al.*, 2002). Menéndez *et al.*, (2002), estudia la piròlisi del fang mitjançant el tractament amb microones. Aquest autor investiga la possibilitat de tractar mitjançant microones a atmosfera inert un fang anaerobi procedent d'una planta de tractament d'aigües residuals urbanes, per tant un fang amb unes característiques similars al fang utilitzat en aquest treball per a l'obtenció dels diferents adsorbents. La temperatura màxima assolida quan el fang és tractat directament al microones es troba al voltant dels 200°C, molt per sobre dels valors de temperatura que s'assoleixen al tractar els dos sòlids estudiats ($g_i=0$ i $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST).

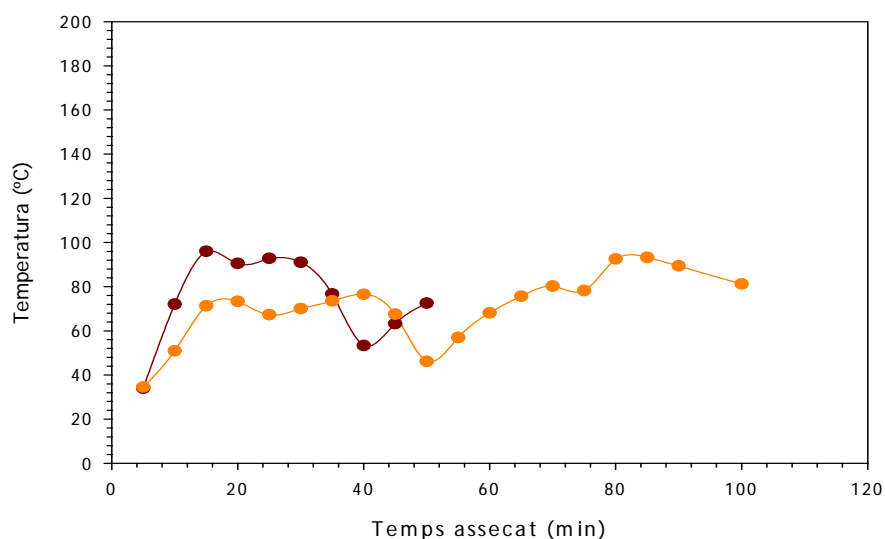


Figura 31. Evolució de la temperatura al llarg del procés de tractament dels dos sòlids (gi=0 i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) tractats a la potència de 400 W.

Els resultats obtinguts pel que fa a les característiques físico-químiques dels sòlids gi=0 i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de tractament al microones aplicant diferents nivells de potència, indiquen que:

- L'augment del nivell de potència disminueix el rendiment de l'etapa de tractament, al mateix temps augmenta el contingut en cendres del sòlid, indicant que hi ha hagut una certa transformació de la fracció orgànica del fang.
- A mesura que augment el nivell de potència aplicat, augmenten les relacions C/heteroàtom, indicant que hi ha hagut una pèrdua d'heteroàtoms fet que s'associa a possibles reaccions d'oxidació i/o volatilització de la matèria orgànica.
- El grau de lixiviació que presenta el sòlid disminueix a mesura que augment el nivell de potència aplicat, indicant una major estabilitat del sòlid. Els valors de DQO i conductivitat disminueixen considerablement treballant a la potència de 400 W o superiors.

El grau de lixiviació que presenta el sòlid després de l'etapa de tractament per microones utilitzant diferents nivells de potència es considera massa elevat perquè el sòlid pugui ésser aplicat de manera directa com a adsorbent, per això és necessari sotmetre'l a una etapa de purificació.

6.2.2.2 Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de purificació.

El sòlid adsorbent resultant de l'etapa de tractament del fang mitjançant microones es sotmet a un rentat amb HCl, seguit d'una sèrie de rentats amb H_2O . Aquesta etapa rep el nom d'etapa de purificació (Figura 18). L'estudi d'aquest posttractament en fase aquosa té un doble objectiu. D'una banda determinar si el producte obtingut és estable en solució aquosa o si pel contrari es

poden solubilitzar certs compostos. Per altra banda, els compostos minerals associats als sòlids adsorbents es creu que poden taponar els porus de radi més gran (Jankowska *et al.*, 1991) deixant part de la superfície interna inaccessible per a l'adsorció. Eliminar doncs aquestes cendres suposarà una millora en la qualitat del producte. No cal tampoc oblidar la influència que poden tenir determinats tractaments en la naturalesa de la superfície de l'adsorbent (Gomez-Serrano *et al.*, 1997; Al-Degs Y. *et al.*, 2000; Moreno-Castilla *et al.*, 2001; Genceli *et al.*, 2002).

De forma similar a l'estudi realitzat en la caracterització del sòlid després del tractament mitjançant microones, en l'etapa de purificació es va determinar el rendiment com a indicador dels canvis produïts en aquesta etapa, la composició i l'estabilitat d'aquest al posar-lo en contacte amb aigua.

El rendiment de l'etapa es pot associar al grau d'estabilitat del sòlid adsorbent. A la Figura 32 es presenten els rendiments de l'etapa de purificació pels dos sòlids ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$) tractats a diferents potències (200, 300, 400, 600 i 800 W).

Independentment del grau d'impregnació, són els sòlids tractats a les potències de 200 W els que presenten uns valors de rendiment més baixos. Aquests valors de rendiment s'atribueixen a l'eliminació de matèria orgànica que té lloc durant l'etapa de purificació, indicant que el tractament del fang a aquesta potència produeix un sòlid molt poc estable. Aquesta baixa estabilitat del sòlid tractat a 200 W ja quedava palès a l'observar la Figura 29(a), corresponent als valors de DQO obtinguts al posar el sòlid no purificat en contacte amb aigua.

En el cas concret del sòlid $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ a partir de la potència de 300 W i fins a 800 W, els valors de rendiment de purificació són similars, mentre que en el cas del sòlid $g_i=0 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ aquesta estabilització en els valors de rendiment de purificació no té lloc fins a potències iguals o superiors als 400 W. Tal i com mostra la Figura 33, existeix una relació directa entre els valors de DQO mesurats al posar el sòlid no purificat en contacte amb aigua i els valors de rendiment obtinguts pels sòlids purificats.

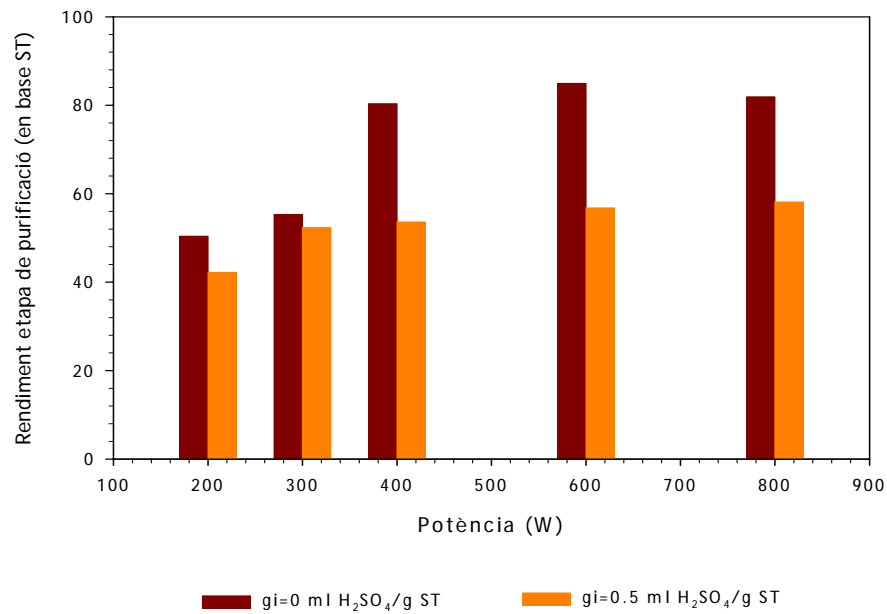


Figura 32. Evolució del rendiment dels sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST un cop purificats en funció de la potència aplicada

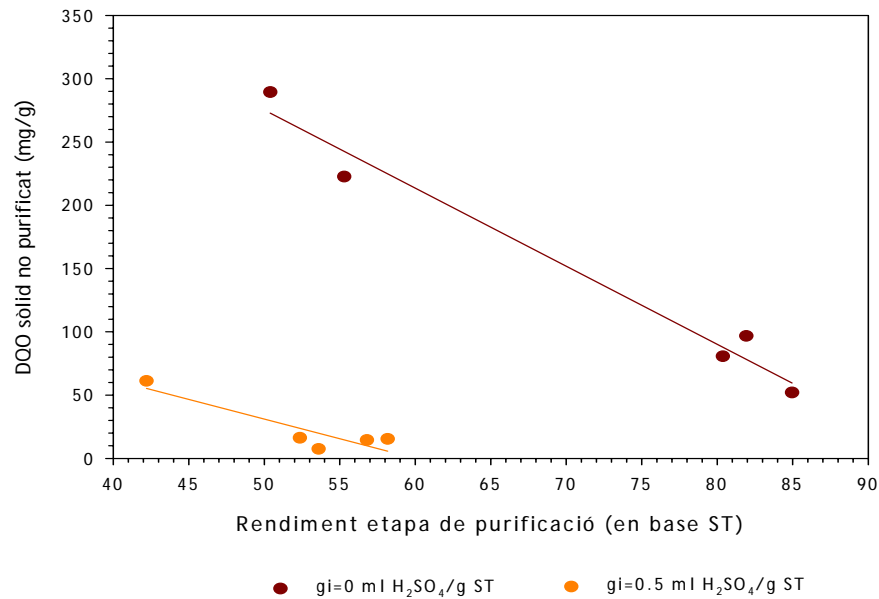


Figura 33. Relació entre el valors de DQO obtinguts al posar el sòlid no purificat en contacte amb aigua i els valors de rendiment obtinguts durant l'etapa de purificació.

Es pot observar com els sòlids que presenten una menor estabilitat després de l'etapa de tractament per microones, és a dir valors de DQO elevats al posar-los en contacte amb aigua, presenten valors de rendiment en l'etapa de purificació més baixos (Figura 33).

Un altre dels objectius de l'etapa de purificació, a més de l'eliminació de possibles compostos solubles és disminuir la quantitat de matèria inorgànica present en el sòlid. A la Figura 34 es mostra

el contingut en cendres per a cadascun dels sòlids purificats en funció del nivell de potència aplicat.

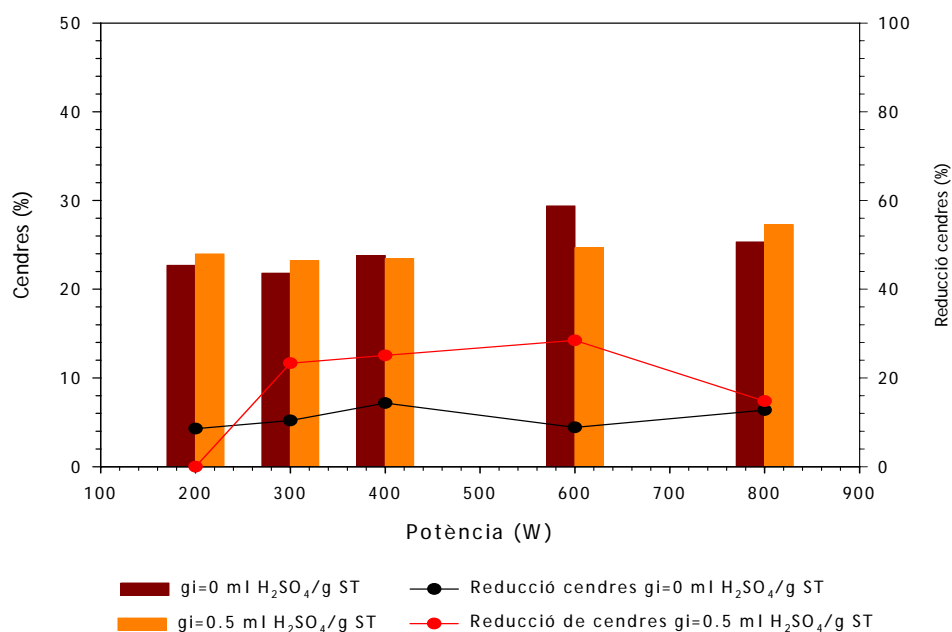


Figura 34. Evolució del contingut de cendres del sòlid gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST un cop purificats en funció del nivell de potència aplicat.

Tal i com era d'esperar, l'etapa de purificació implica una reducció en el contingut de cendres dels sòlids respecte el contingut que presentaven aquests mateixos sòlids després de l'etapa de tractament per microones (Figura 26), essent el sòlid gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST el que redueix de forma més significativa el seu contingut en matèria inorgànica, entre un 14-28%, mentre que el sòlid gi=0 ml H₂SO₄/g ST únicament el redueix entre un 8-14%.

En l'elecció d'un adsorbent també juga un paper important la seva composició química, tant pel que fa al seu contingut en carboni com en diferents heteroàtoms. A continuació en la Figura 35 es mostren els resultats corresponents a l'anàlisi elemental dels diferents sòlids obtinguts un cop purificats.

Els percentatges de contingut en carboni i heteroàtoms dels sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST després de l'etapa de purificació (Figura 35) semblen no estar influenciats pel nivells de potència aplicat al fang durant l'etapa de tractament per microones. L'efecte de la potència sobre la composició química dels sòlids després de l'etapa de purificació però queda palès a l'observar les relacions C/heteroàtom dels dos sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST (Figura 36)

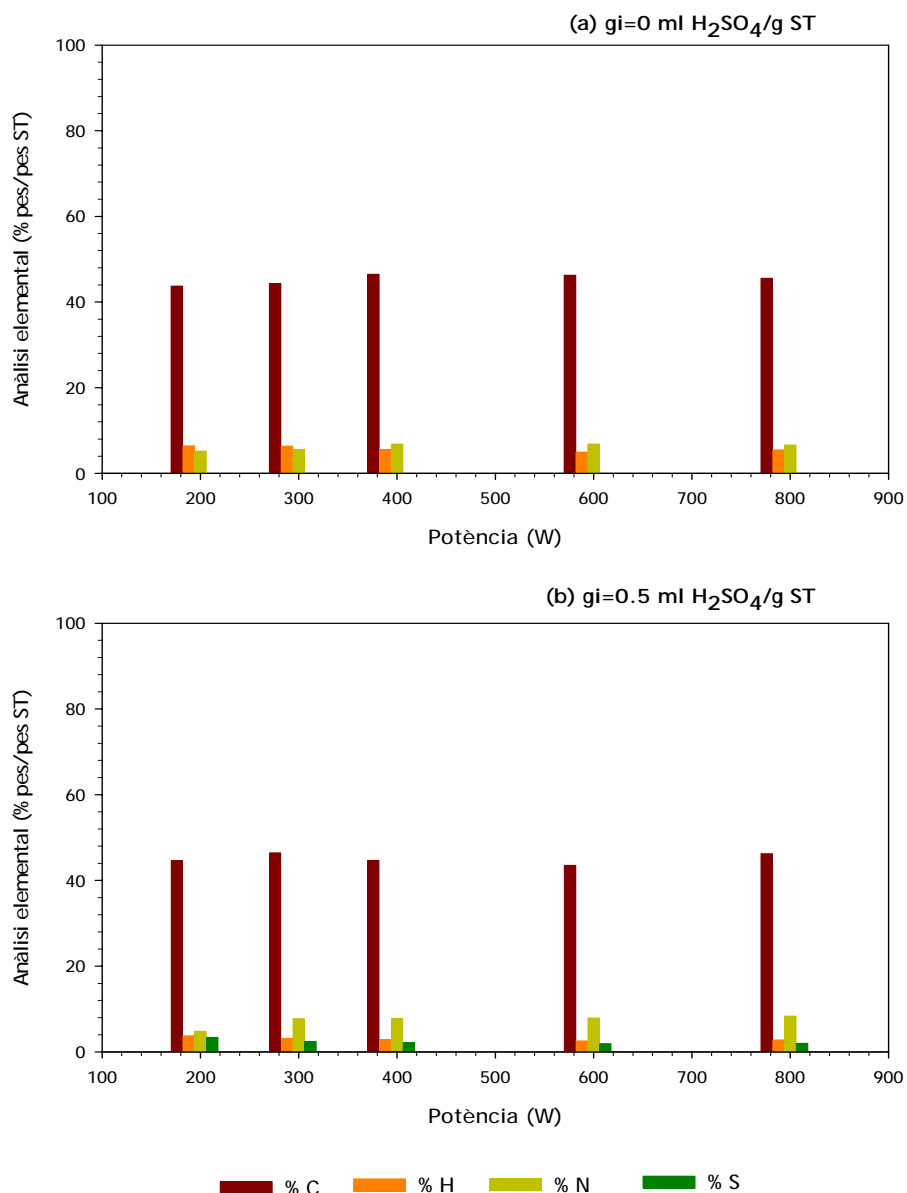


Figura 35. Evolució de la composició química dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml } H_2SO_4/g \text{ ST}$ després de l'etapa de purificació tenint en compte la potència aplicada.

Si es comparen els resultats corresponents a la composició química del sòlid purificat (Figura 35(a)) amb els obtinguts pel sòlid no purificat (Figura 27 (a)) es pot veure que la composició del sòlid $g_i=0 \text{ ml } H_2SO_4/g \text{ ST}$ pràcticament no es veu alterada per l'etapa de purificació, excepte en el cas d'aplicar potències de tractament baixes, concretament 200 i 300 W. Tal i com ja s'ha indicat a l'estudiar el rendiment de l'etapa de purificació, el tractament del fang a les potències de 200 i 300 W, produeix un sòlid poc estable, degut a què, a valors de potència baixos el grau de transformació de la matèria orgànica és inferior al que té lloc a valors de potència igual o superior a 400 W. Al sotmetre aquest sòlid a un tractament de purificació, part d'aquesta matèria orgànica no transformada és eliminada per solubilització en dissolució aquosa, provocant una disminució en les relacions C/heteroàtom (Figura 36(a)).

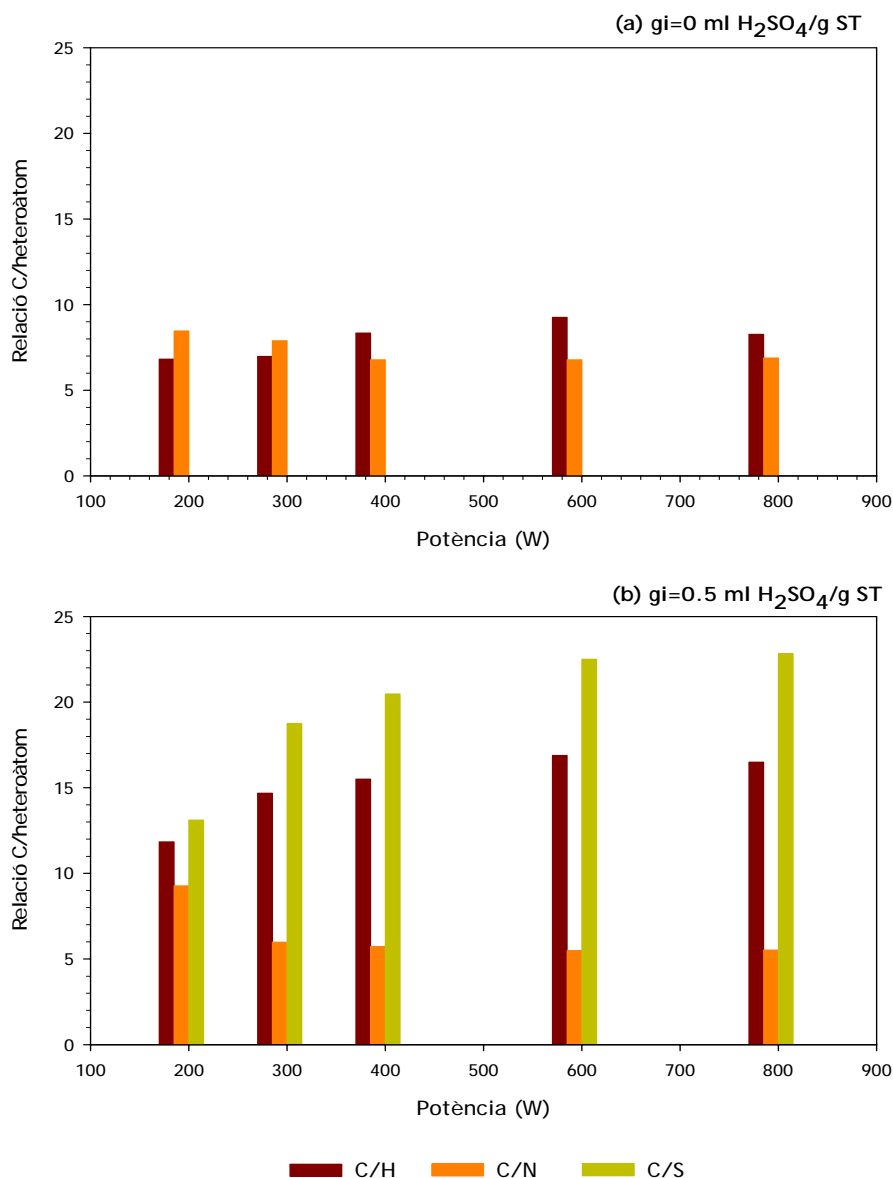


Figura 36. Evolució de la relació C/heteroàtom pels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació en funció de la potència aplicada.

Pel contrari, en el cas del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST existeixen diferències significatives entre la composició del sòlid no purificat i el purificat. Aquestes diferències disminueixen a mesura que s'augmenta la potència aplicada en l'etapa de tractament, indicant que el sòlid és molt més estable. Si es comparen les relacions C/heteroàtom del sòlid purificat $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST (Figura 36(b)) amb les obtingudes pel sòlid no purificat (Figura 28 (b)) es detecta un augment molt important de la relació C/S.

Això indica que durant l'etapa de purificació s'ha eliminat gran part del sofre que presentava el sòlid, conjuntament amb els altres heteroàtoms. Això porta a pensar que part del àcid sulfúric utilitzat en el procés de tractament dels fangs no ha reaccionat, i aquestes restes de agent activant sense reaccionar s'eliminen durant l'etapa de purificació provocant aquesta disminució en el contingut d'heteroàtoms del sòlid i com a conseqüència un augment del contingut de carboni.

De forma general s'ha determinat que el rendiment de l'etapa de purificació augmenta a l'augmentar la potència aplicada (Figura 32), mentre que el contingut en cendres del sòlid purificat (Figura 34) no varia de forma significativa al variar la potència, el que indica una estabilització del sòlid a l'augmentar la potència aplicada. Aquesta estabilització s'ha de veure reflectida en una disminució dels valors de DQO i conductivitat present en les aigües que han estat en contacte amb el sòlid un cop purificat a l'augmentar la potència aplicada.

A la Figura 37, es pot veure com els sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ un cop purificats presenten una major estabilitat que abans de ser sotmesos a aquesta etapa de purificació. Tant els valors de DQO, com els de conductivitat són molt més baixos que els que presentaven els sòlids abans de ser sotmesos a l'etapa de purificació (Figura 29).

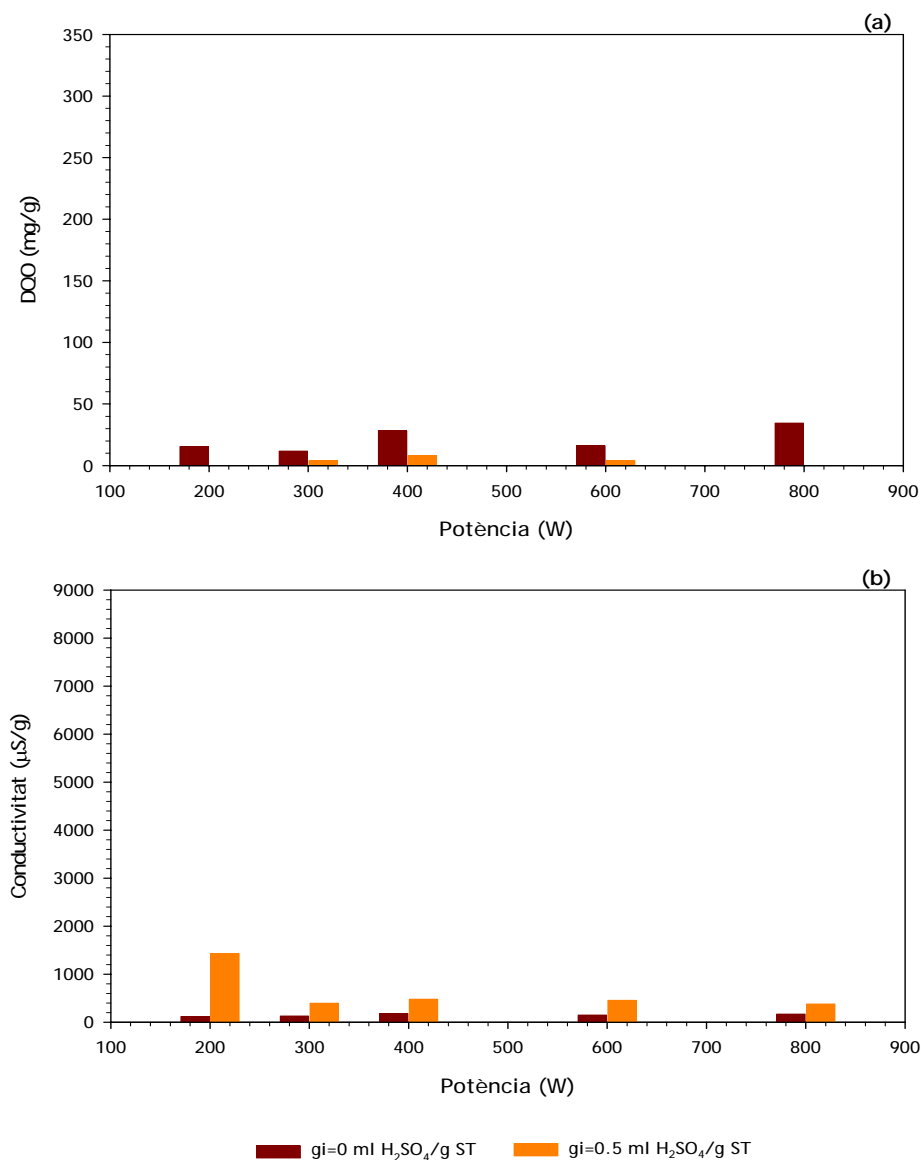


Figura 37. Evolució de la DQO(a) i de la conductivitat (b) dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ tractats al microones a diferents nivells de potència i purificats.

Al tractar el sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST s'aconsegueix una reducció d'entre el 30-80% en els valors de conductivitat i del 64.3-94.6% en els valors de DQO mesurats en les aigües que han estat en contacte amb el sòlid. En el cas del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST la reducció és d'entre el 81.8-92.6% en el cas de la conductivitat i d'entre el 72-100% en la DQO.

Pel que fa als valors de conductivitat mesurats en les aigües que han estat en contacte amb els diferents sòlids, s'observa que a excepció del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST tractat a la potència de 200 W, les mesures de conductivitat són inferiors a les que presenta l'aigua de l'aixeta (300-500 μ S) i superiors a l'aigua destil·lada (6 μ S).

A l'igual que en el cas dels sòlids tractats a diferents potències del microones i no purificats s'ha estudiat l'evolució de la concentració de metalls lixiviat per dos sòlids estudiats ($g_i=0$ i $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST) quan s'han posat en contacte en aigua un cop purificats. Els resultats obtinguts es presenten en la Figura 38.

Si es comparen els resultats obtinguts per dos sòlids purificats i tractats a diferents potències s'observa que la purificació té un efecte positiu pel que fa a la lixiviació de tres dels sis metalls analitzats (Cd, Cr, i Cu) ja que amb la purificació s'aconsegueix reduir la lixiviació de coure que es produïa en els sòlids $g_i=0$ i $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST tractats a la potència de 200 W (Figura 30).

Cal destacar però el fet que la purificació no té un efecte positiu sobre la lixiviació que presenta el sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST per als altres tres metalls estudiats (Ni, Pb i Zn). Tal i com es pot comprovar al comparar els valors de lixiviació per aquests metalls corresponents als sòlids $g_i=0$ no purificats (Figura 30) amb els dels mateixos sòlids però purificats (Figura 38). L'etapa de purificació pràcticament no redueix la lixiviació d'aquests tres metalls. El sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació presenta el mateix comportament per dos d'aquests tres metalls (Ni, Pb), mentre que en el cas del Zn s'observa una reducció de la lixiviació d'aproximadament el 85 % respecte el sòlid no purificat (Figura 38 (b)), indicant en aquest cas un efecte positiu de l'etapa de purificació.

El fet que únicament tres dels sis metalls siguin desorbats al posar els dos sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST tractats al microones a diferents potències en contacte amb aigua es pot associar a les característiques dels diferents metalls. Segons Atkinson *et al.*, (1998) el radi iònic dels diferents metalls pot contribuir a què siguin immobilitzats de manera més efectiva dins l'estructura del sòlid. Els metalls amb radi iònic més petit (Cu, Cr) tindrien més facilitat per introduir-se dins l'estructura del fang que no pas els metalls amb radi iònic més gran com per exemple el Zenc (Zn).

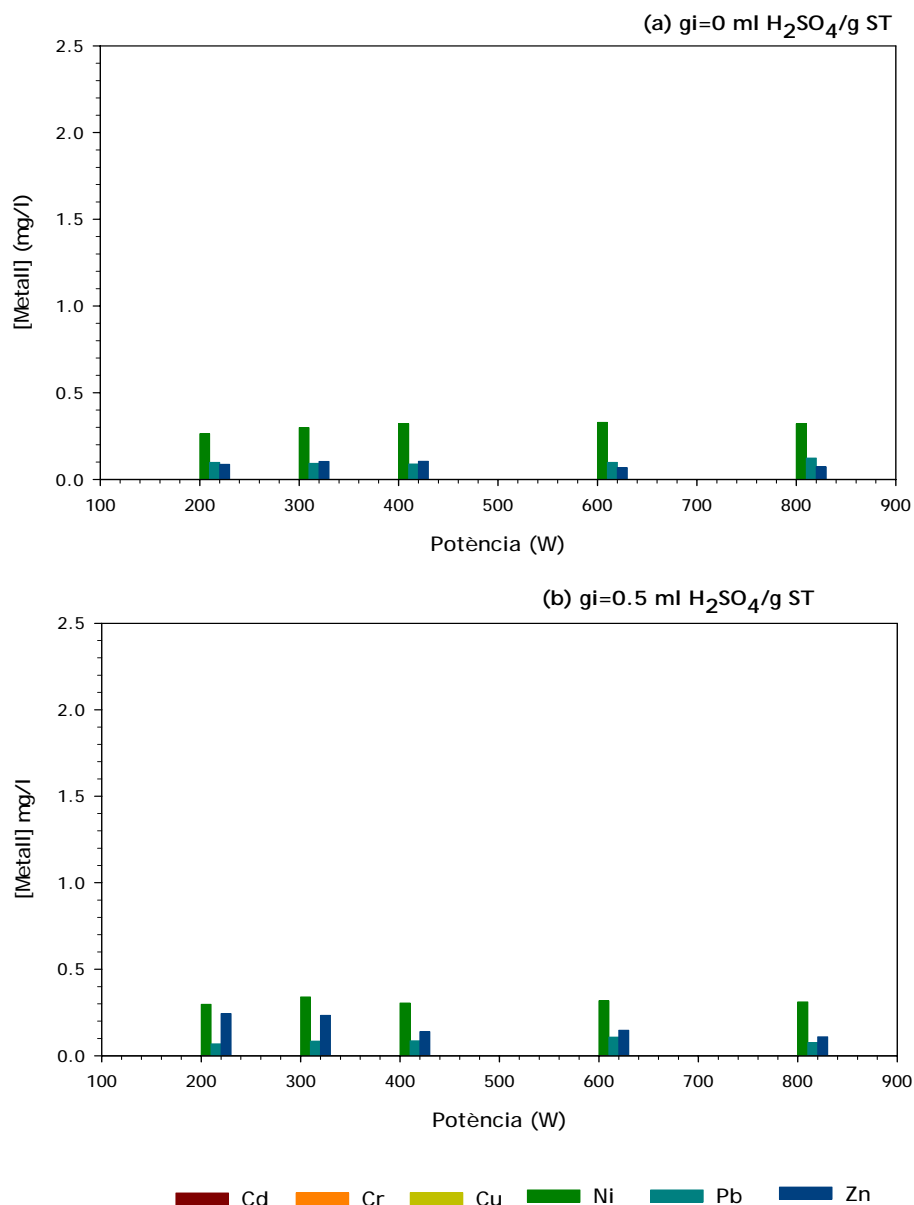


Figura 38. Evolució de la concentració de metalls dels dos sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) purificats en funció de la potència aplicada.

Per tant tenint en compte els valors de DQO i conductivitat mesurats així com el grau de lixiviació de metalls al posar els sòlids purificats en contacte amb aigua, independentment del grau d'impregnació, els sòlids tractats a potències iguals o superiors a 300 W i posteriorment purificats presenten una estabilitat elevada que els fa aptes per a la seva utilització com a adsorbents.

Per a la caracterització dels sòlids adsorbents s'ha determinat també la capacitat d'intercanvi catiónic (CIC) que proporciona informació sobre la quantitat de cations intercanviables que poden ser enllaçats pel sòlid adsorbent (Cox *et al.*, 1999). Tenint en compte aquesta afirmació, es va determinar el valor de la CIC per a cadascun dels sòlids obtinguts (Figura 39).

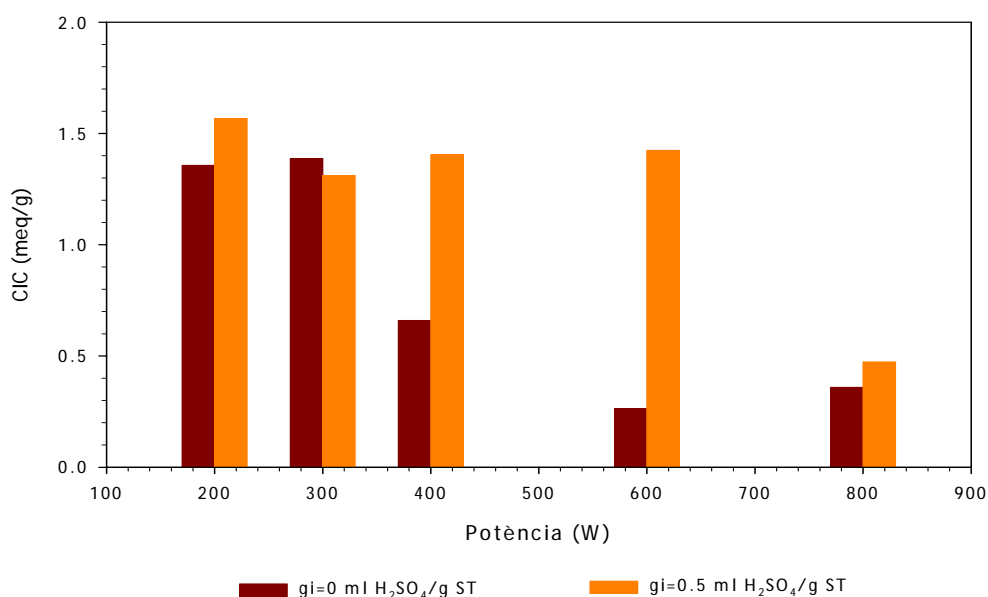


Figura 39. Evolució de la capacitat d'intercanvi catònic dels sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST purificats en funció del nivell de potència aplicat.

Independentment de la potència aplicada, és el sòlid al qual se li ha addicionat àcid sulfúric (gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST) el que presenta uns valors de capacitat d'intercanvi catònic (CIC) més elevats, aquest fet pot afavorir la seva aplicació com a adsorbent de metalls.

L'evolució de la capacitat d'intercanvi catònic dels dos sòlids (gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST) difereix en funció del nivell de potència aplicat. El sòlid gi=0 ml H₂SO₄/g ST presenta els màxims valors de CIC a les potències de 200 i 300 W, i a partir d'aquests nivells de potència els valors de CIC del sòlid disminueixen. En canvi el sòlid gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST presenta un valor màxim de CIC a la potència de 200 W, entre 300 W i 600 W disminueix respecte aquest nivell de potència, però és manté pràcticament constant, i és a la potència de 800 W on la CIC del sòlid pateix una davallada molt important.

La densitat aparent és la mesura escollida per tal d'avaluar l'efecte de la potència aplicada sobre el sòlid respecte una característica física del sòlid, ja que fins al moment només s'havia considerat l'efecte sobre les propietats químiques del sòlid. Els resultats obtinguts es presenten a la Figura 40.

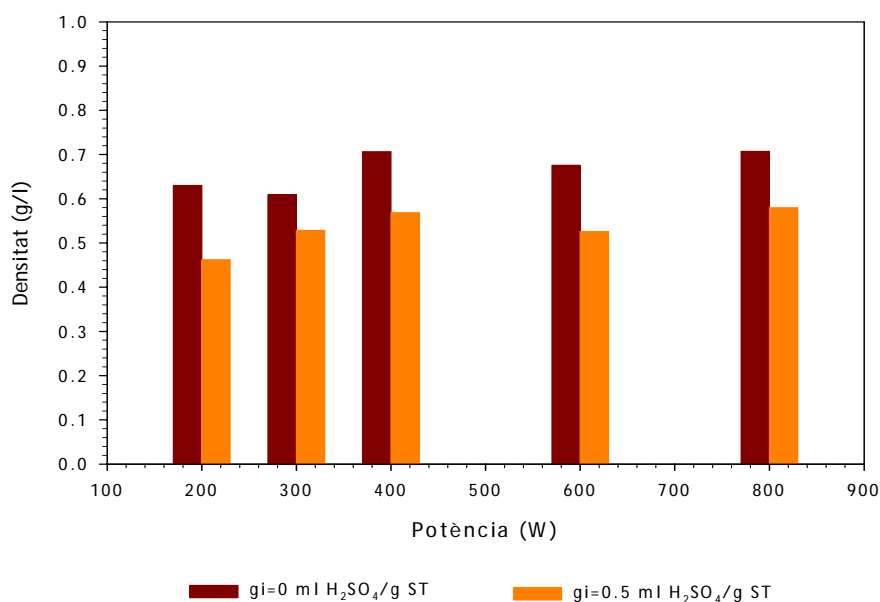


Figura 40. Evolució de la densitat dels sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST purificats en funció del nivell de potència aplicat.

La densitat dels dos sòlids estudiats augmenta a mesura que augmenta la potència aplicada. A valors de potència baixos, pel sòlid gi=0 ml H₂SO₄/g ST, la densitat és més baixa degut a la baixa estabilitat dels sòlids, tal i com ja s'ha comentat anteriorment, durant l'etapa de purificació i degut a la baixa estabilitat es produeix la solubilització de certs compostos, aquesta pèrdua de matèria queda reflectida a l'observar els valors de densitat. A partir de 400 W, els sòlids obtinguts presenten una major estabilitat i per tant un menor grau de solubilització durant l'etapa de tractament, aquesta menor solubilització comporta que aquests sòlids presentin valors de densitat més elevats.

Els sòlid gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST presenta uns valors de densitat més baixos que el sòlid gi=0 ml H₂SO₄/g ST que es podria associar a un major grau de transformació de la matèria orgànica al combinar el tractament tèrmic amb l'addició d'un reactiu químic, afavorint el desenvolupament de la porositat (Jankowska *et al.*, 1991). De la mateixa manera que en el cas del sòlid gi=0 ml H₂SO₄/g ST, és el sòlid obtingut a la potència de 200 W el que presenta un valor de densitat més baix, i aquesta va augmentant a mesura que augmenta la potència. En aquest cas, el baix valor de densitat no s'associa a un desenvolupament de la porositat, sinó a una pèrdua de matèria orgànica durant l'etapa de purificació degut al baix grau de transformació que té lloc al treballar a nivells de potència baixos.

Els resultats obtinguts després de l'etapa de purificació pels sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST tractats al microones aplicant diferents potències indiquen:

- El rendiment de l'etapa de purificació augmenta a mesura que augmenta el nivell de potència, mantenint-se pràcticament constant a partir de 400 W.

- La composició química dels sòlids varia respecte la que presentava durant l'etapa de tractament, reduint-se el contingut en cendres i augmentant la relació C/heteroàtoms.
- El grau de lixiviació disminueix considerablement essent els sòlids tractats a partir de 300 W els que presenten una major estabilitat en fase aquosa.

Tenint en compte els resultats obtinguts al estudiar l'efecte del nivell de potència tant pel que fa a l'eliminació de la humitat com pel que fa a les propietats físico-químiques del sòlid sembla ser que la potència de 400 W és la més adequada per a estudiar l'efecte del temps de tractament i del grau d'impregnació, ja que ens proporciona uns valors d'eficiència energètica elevada, temps de tractament relativament curts, i al mateix temps el sòlid obtingut presenta unes propietats físico-químiques que el fan apte per a la seva aplicació en fase líquida.

6.3 EFECTE DEL TEMPS DE TRACTAMENT.

Un cop estudiat l'efecte de la potència en l'etapa de tractament al microones, es creu necessari avaluar l'efecte que pot tenir en les característiques finals del sòlid, incrementar el temps de tractament del fang per sobre del temps mínim.

A l'estudiar l'efecte de la potència s'ha treballat amb un temps de tractament mínim que es pot definir com el temps necessari per a tractar el fang i obtenir un sòlid amb un aspecte adequat. Es considera que el sòlid presenta un aspecte adequat quan aquest es pot manejar fàcilment i al mateix temps es disgrega al posar-lo en contacte amb aigua. Aquesta definició ve donada pel fet que al treballar a potències baixes i addicionar àcid sulfúric al fang, si únicament s'elimina la humitat present en el fang s'obté un sòlid amb aspecte plàstic, el que fa necessari allargar els temps de tractament per tal d'obtenir un sòlid amb un aspecte completament sec i porós.

6.3.1 CARACTERÍSTIQUES FÍSICO-QUÍMIQUES DEL SÒLID

6.3.1.1 Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de tractament per microones.

A partir dels resultats obtinguts a l'avaluar l'efecte de la potència pel que fa al rendiment del procés, es va considerar la possibilitat de modificar els temps de tractament per tal d'afavorir la volatilització i/o oxidació parcial de la matèria orgànica present en el fang, i com a conseqüència augmentar el grau de carbonització del sòlid, és a dir, augmentar el rendiment en carboni i afavorir el desenvolupament de la porositat.

L'efecte del temps de tractament s'ha estudiat pels dos sòlids obtinguts a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/g \text{ ST}$) i tractats al microones a la potència de 400 W.

L'elecció de la potència de 400 W es justifica a partir dels resultats obtinguts a l'estudiar l'efecte del nivell de potència tant pel que fa a l'eliminació de la humitat com per les característiques físico-químiques dels sòlids resultants. L'ús de la potència de 400 W, independentment del grau d'impregnació del fang, proporciona uns valors d'eficiència energètica elevats i per altra banda els sòlids que s'obtenen presenten un grau de lixiviació baix. Aquestes característiques tal i com ja s'ha comentat al finalitzar l'apartat anterior, doten a aquests sòlids d'un elevat potencial per a ser aplicats com a adsorbents en fase líquida.

Prenent com a referència els valors de temps de tractament mínim per a cadascun d'aquests sòlids, 50 minuts en el cas del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST i 85 minuts en el cas del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST, s'allarguen els temps de tractament fins a 150 minuts en el cas del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST i fins a 115 minuts pel sòlid al que s'ha addicionat H_2SO_4 .

L'evolució del rendiment de l'etapa de tractament per microones al allargar els temps de tractament per als diferents sòlids es mostra en la Figura 41. Els resultats presentats indiquen un lleuger efecte del temps sobre el rendiment del procés. Els rendiments de l'etapa de tractament pels dos sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST disminueixen lleugerament al augmentar el temps de tractament. Aquest comportament és indicatiu de què l'increment del temps de tractament comporta un cert grau de transformació en el sòlid essent més important el seu efecte pels sòlids $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST.

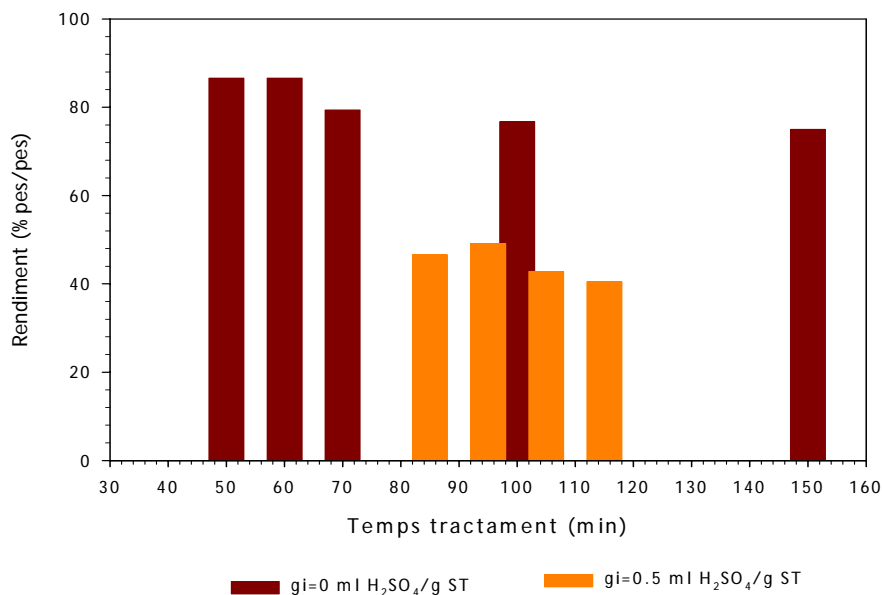


Figura 41. Evolució del rendiment dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST en funció del temps de tractament del fang a la potència de 400 W.

El grau d'impregnació, però té un efecte molt més important en el rendiment que el temps de tractament, essent els valors de rendiment molt inferiors pels sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST. Aquesta evolució del rendiment podria ser indicativa d'un augment en la volatilització i/o oxidació de la matèria orgànica, degut a la combinació del efecte que ja té l'àcid sulfúric com a agent oxidant.

Per altra banda, el contingut en matèria inorgànica del sòlid augmenta a mesura que augmenta el temps de tractament del sòlid (Figura 42). En funció del temps de tractament, els sòlids $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST presenten un contingut en cendres d'entre un 20-26%, mentre que en els cas dels sòlids $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST el seu contingut és d'entre un 31-35%

L'augment de cendres està relacionat amb un major grau de transformació de la matèria orgànica que alhora queda reflectit per la davallada del rendiment (Figura 41). Comparant el sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST amb el fang inicial, s'observa un augment de cendres de fins un 16%.

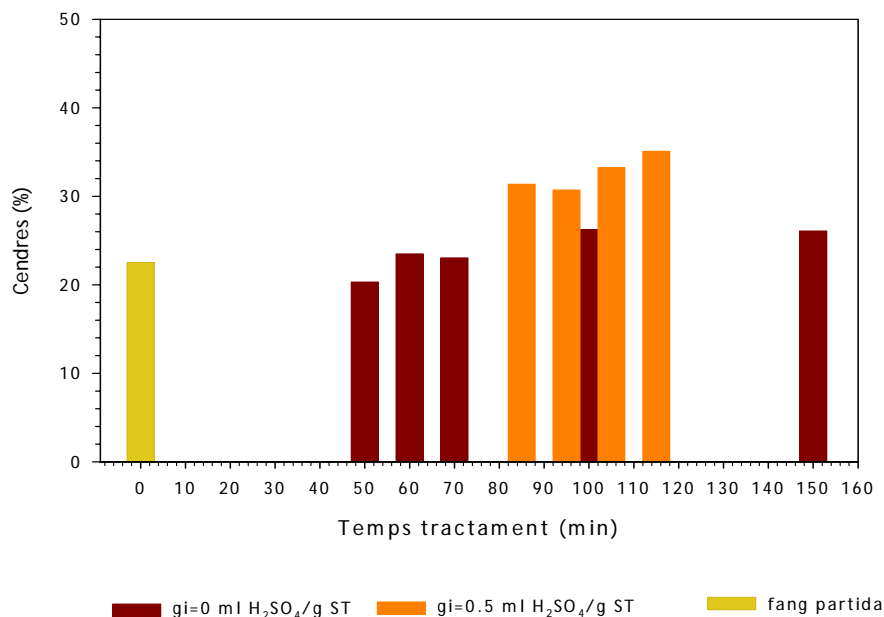


Figura 42. Evolució del contingut en matèria inorgànica dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST en funció del temps de tractament del fang a la potència de 400 W.

Pels resultats obtinguts fins el moment en quant als temps de tractament es pot concloure que l'allargament del procés comporta un augment de l'increment de cendres, similar al que s'obtenia al incrementar la potència de 400 a 600 W (Figura 26) Per avaluar si cal allargar el temps respecte el temps mínim de processament és important estudiar la seva estabilitat en fase líquida.

L'estabilitat dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST obtinguts a partir de fangs i tractats a la potència de 400 W a diferents temps s'avalua en funció de la possible solubilització de la matèria orgànica i inorgànica present en el sòlid, quan aquest és posat en contacte amb aigua. Els resultats corresponents a les mesures de DQO i conductivitat es mostren en la Figura 43. Indicar que no es disposa dels valors de conductivitat corresponents a les aigües que han estat amb contacte amb el sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST.

Els valors de DQO en el cas del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST es mantenen pràcticament constants independentment de l'augment en el temps de tractament. En el cas del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST si que s'observa una davallada en els valors de DQO a mesura que s'incrementa el temps de tractament, de la mateixa manera que en la conductivitat, però els valors de DQO són

superiors als obtinguts en posar en contacte el sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST en contacte amb aigua. Això és indicatiu, tal i com ja s'ha indicat a l'estudiar l'efecte de la potència aplicada, que el sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric no és tant estable com el sòlid que s'obté a partir de fang tractat al microones al qual se l'hi ha addicionat certa quantitat d'àcid sulfúric.

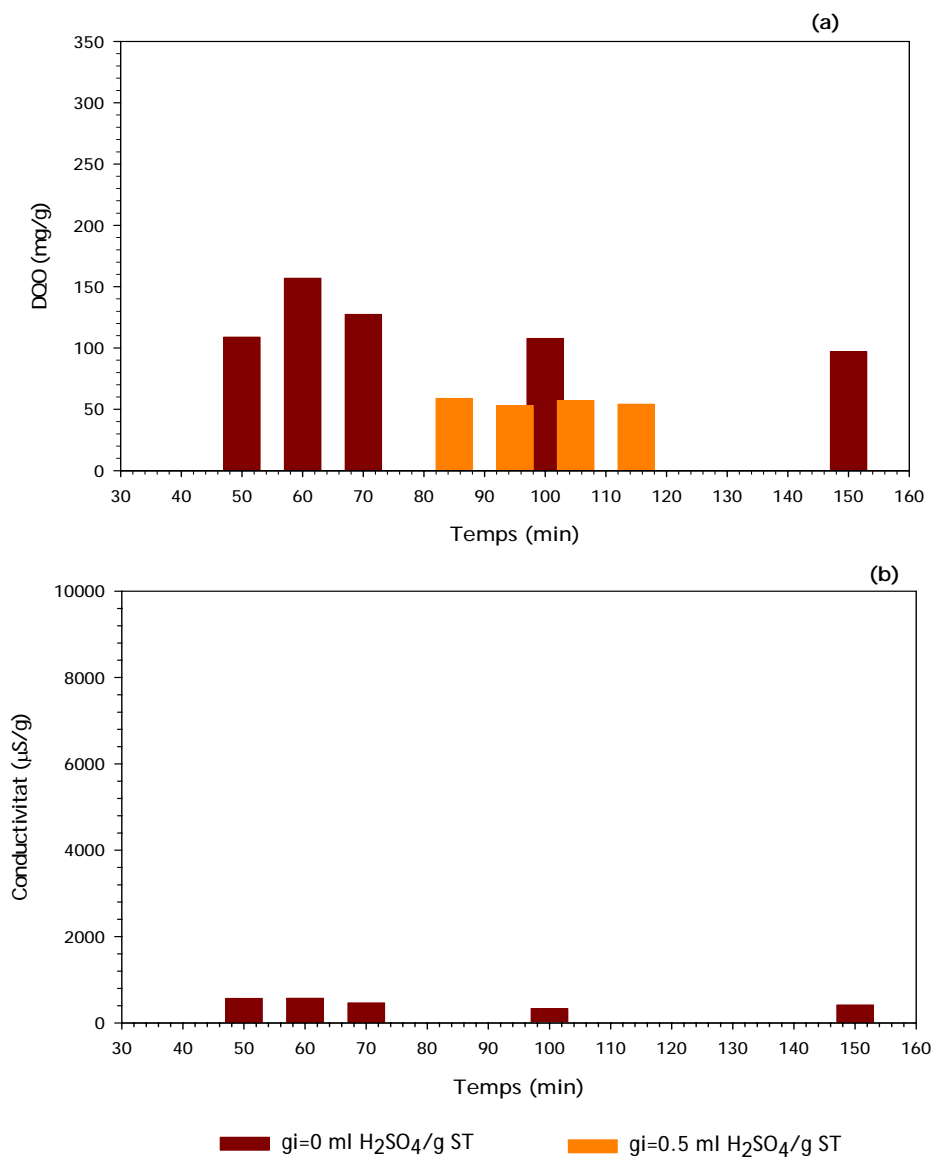


Figura 43. Evolució de la DQO i de la conductivitat dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST durant l'etapa de tractament per microones en funció del temps de tractament aplicat.

L'efecte del temps de tractament sobre la possible lixiviació dels metalls presents en els diferents sòlids adsorbents obtinguts també ha estat estudiat. A la (Figura 44) es presenta la concentració de metalls en fase líquida en funció del temps de tractament.

La quantitat de metall lixiviat no està directament relacionada amb el temps de tractament, per cap dels dos sòlids estudiats. Si bé s'observen petites variacions entre les quantitats de metall lixiviat en funció del temps de tractament, aquestes no segueixen una tendència ben definida. La quantitat de metall lixiviat depèn dels tipus de metall estudiat, en els cas del cadmi, crom i coure pràcticament no es detecta presència d'aquests metalls en les aigües que han estat en

contacte amb els diferents sòlids. Aquest comportament ja s'havia observat al estudiar l'efecte de la potència aplicada sobre la immobilització dels metalls en el fang.

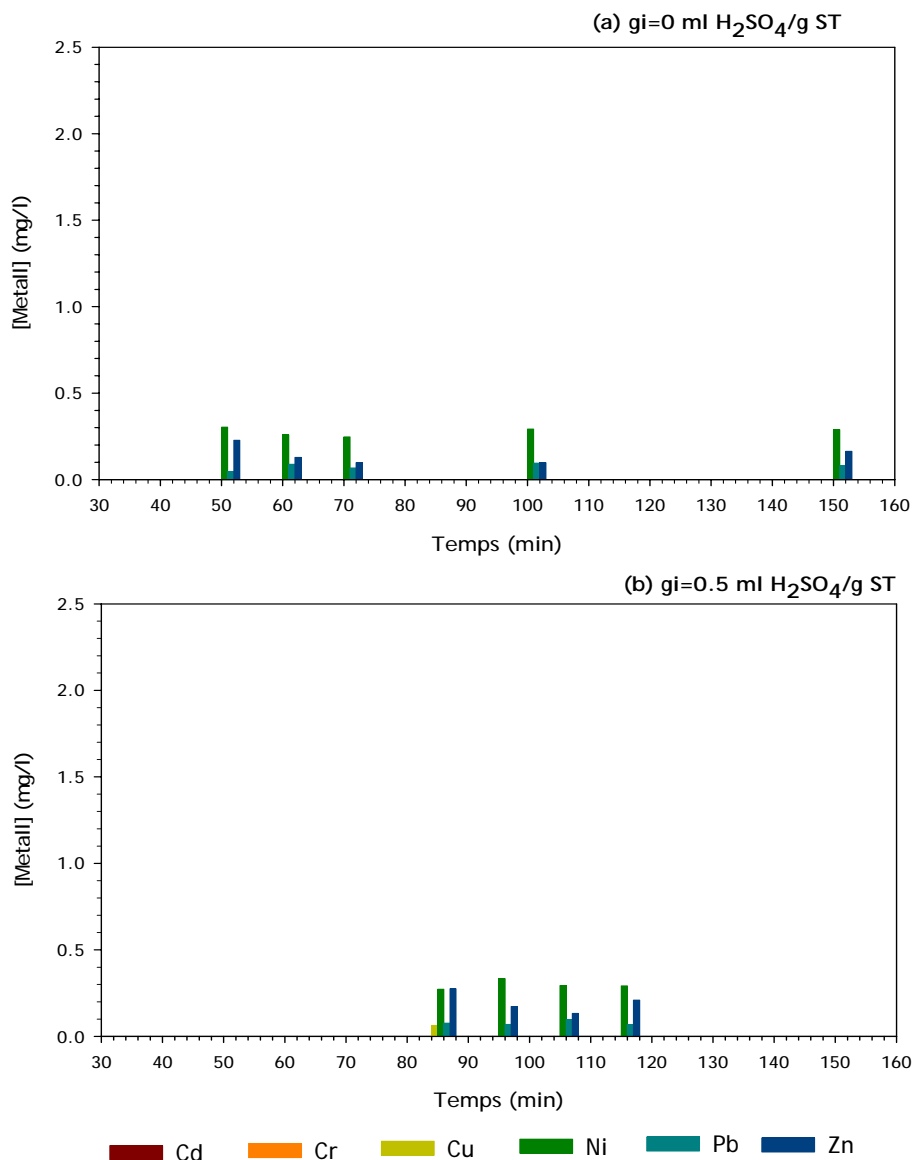


Figura 44. Evolució del contingut de metalls en els sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST tractats a la potència de 400 W en funció del temps de tractament.

Existeix però, un cert grau de lixiviació per part dels altres tres metalls estudiats (Ni, Pb, Zn), essent el zinc i el níquel els metalls que presenten un grau de lixiviació més important. Aquest fet també ha estat detectat a l'estudiar l'efecte de la potència.

Degut a que els sòlids obtinguts en l'etapa de tractament per microones presenten lixiviació principalment de matèria orgànica cal estudiar les seves característiques un cop purificats.

6.3.1.2 Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de purificació.

L'etapa de purificació ha de permetre la millora de l'estabilitat dels sòlids, disminuint la quantitat de compostos solubles així com el contingut en matèria inorgànica dels diferents sòlids, la qual cosa afavorirà la seva aplicació en fase líquida.

En aquest apartat s'avalua l'efecte de l'etapa de purificació en les característiques físico-químiques dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ tractats a la potència de 400 W a diferents temps.

Prèviament a la caracterització, s'avalua el rendiment de l'etapa de purificació com a indicador dels canvis produïts en el sòlid com a conseqüència de l'etapa de purificació. Els resultats es presenten a la Figura 45. El rendiment de purificació pels dos sòlids estudiats augmenta lleugerament a mesura que augmenta el temps de tractament.

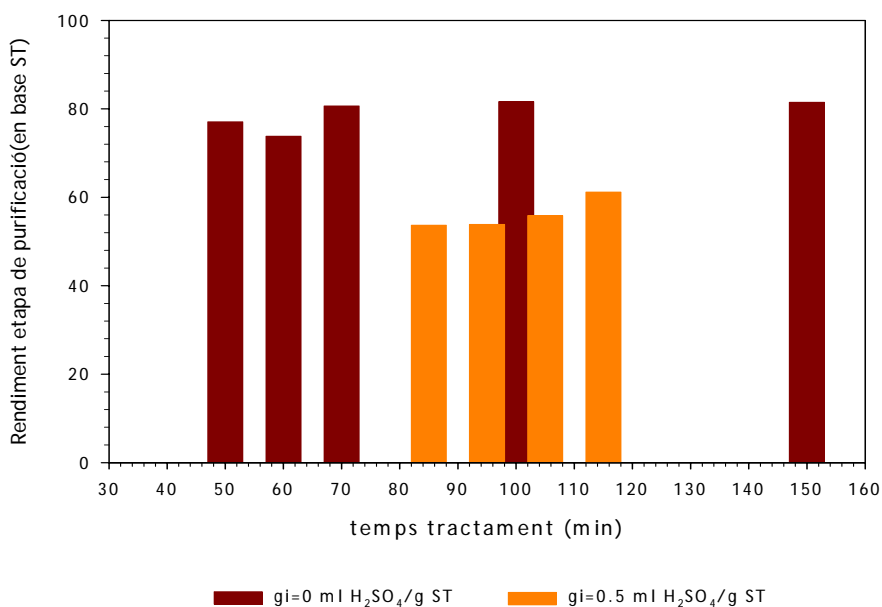


Figura 45. Evolució del rendiment de purificació pels dos sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ en funció del temps de tractament a la potència de 400 W .

El rendiment de l'etapa de purificació és un indicador de l'estabilitat dels sòlids. L'evolució del rendiment de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament és pot relacionar amb la quantitat de matèria orgànica mesurada en les aigües que han estat en contacte amb els sòlids després de l'etapa de tractament per microones (Figura 46).

El pendent de la recta que relaciona els dos paràmetres considerats és completament diferent depenent del tipus de sòlid considerat. El sòlid $g_i=0 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ presenta un valor de pendent molt acusat, indicant que l'augment del rendiment està associat a una disminució de la lixiviació de la matèria orgànica del sòlid després de l'etapa de tractament al microones. En el cas del sòlid $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ aquest pendent és molt menys acusat, tot i així es pot establir el mateix tipus

de relació, el rendiment augmenta al disminuir la lixiviació de la matèria orgànica, indicant una major estabilització dels sòlids a mesura que augmenta el temps de tractament.

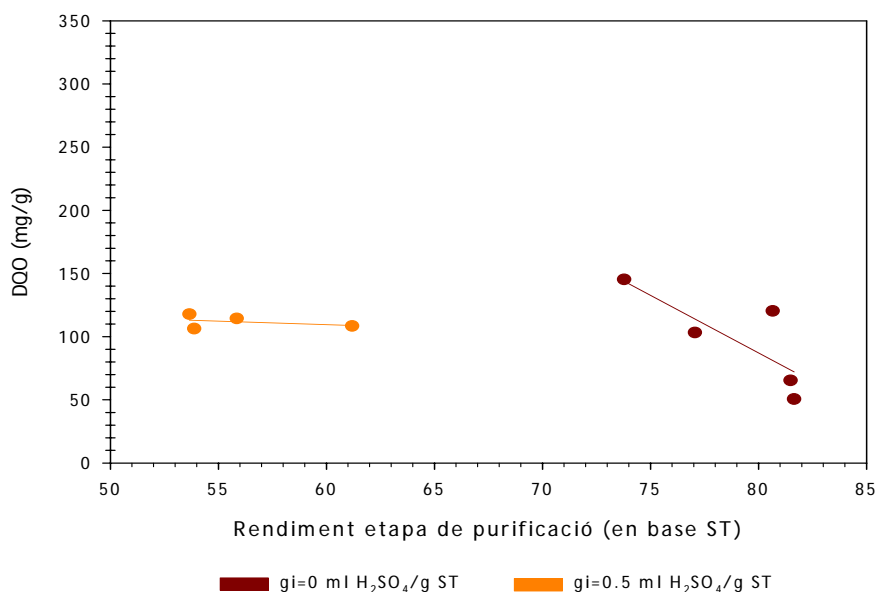


Figura 46. Relació entre el rendiment de l'etapa de purificació i la DQO dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ després de l'etapa de tractament al microones en l'estudi de l'efecte del temps de tractament.

Si es comparen els valors de rendiment obtinguts pels dos sòlids s'observa que els valors de rendiment del sòlid $g_i=0 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ són molt més elevats que els corresponents al sòlid $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$. Un dels objectius de l'etapa de purificació és eliminar el material soluble així com les restes d'agent activant sense reaccionar que pugui contenir el sòlid i per tant aquesta eliminació implicarà una disminució en el rendiment molt més important en els sòlids $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ com a conseqüència de l' H_2SO_4 que resta en el sòlid.

Analitzant les cendres dels sòlids resultants es pot determinar el tipus de material que ha estat eliminat amb la purificació. Amb aquest objectiu a la Figura 47 es presenta el contingut en cendres del sòlid obtingut en l'etapa de purificació en funció del temps de tractament del microones. En ambdós casos es pot veure com el contingut en cendres és molt inferior després de l'etapa de purificació, el que indica que amb el rentat s'ha eliminat majoritàriament matèria inorgànica.

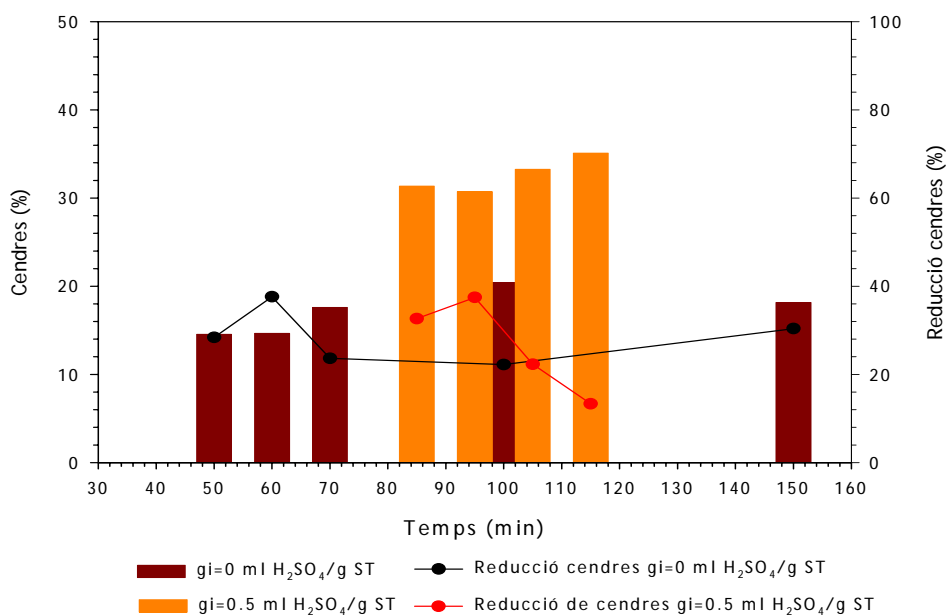


Figura 47. Evolució del percentatge de cendres dels sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST en funció del temps de tractament a la potència de 400 W, així com la reducció de cendres respecte els sòlids no purificats.

Pel que fa a l'efecte del temps de tractament, el contingut en cendres dels dos sòlids després de l'etapa de purificació és manté proper al 20% pel sòlid gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST, independentment del temps de tractament, mentre que pel sòlid gi=0 ml H₂SO₄/g ST es troben entre el 15-20%, obtenint-se els valors més baixos per a temps de tractament baixos.

La composició química dels sòlids gi=0 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST varia lleugerament a l'augmentar el temps de tractament (Figura 48), observant-se un petit augment de la relació C/H per tots dos sòlids (Figura 49). Pel que fa al contingut dels altres heteroàtoms la tendència que segueixen no té una relació directa amb el temps de tractament. El contingut en heteroàtoms dels diferents sòlids fluctua lleugerament depenent del temps de tractament utilitzat.

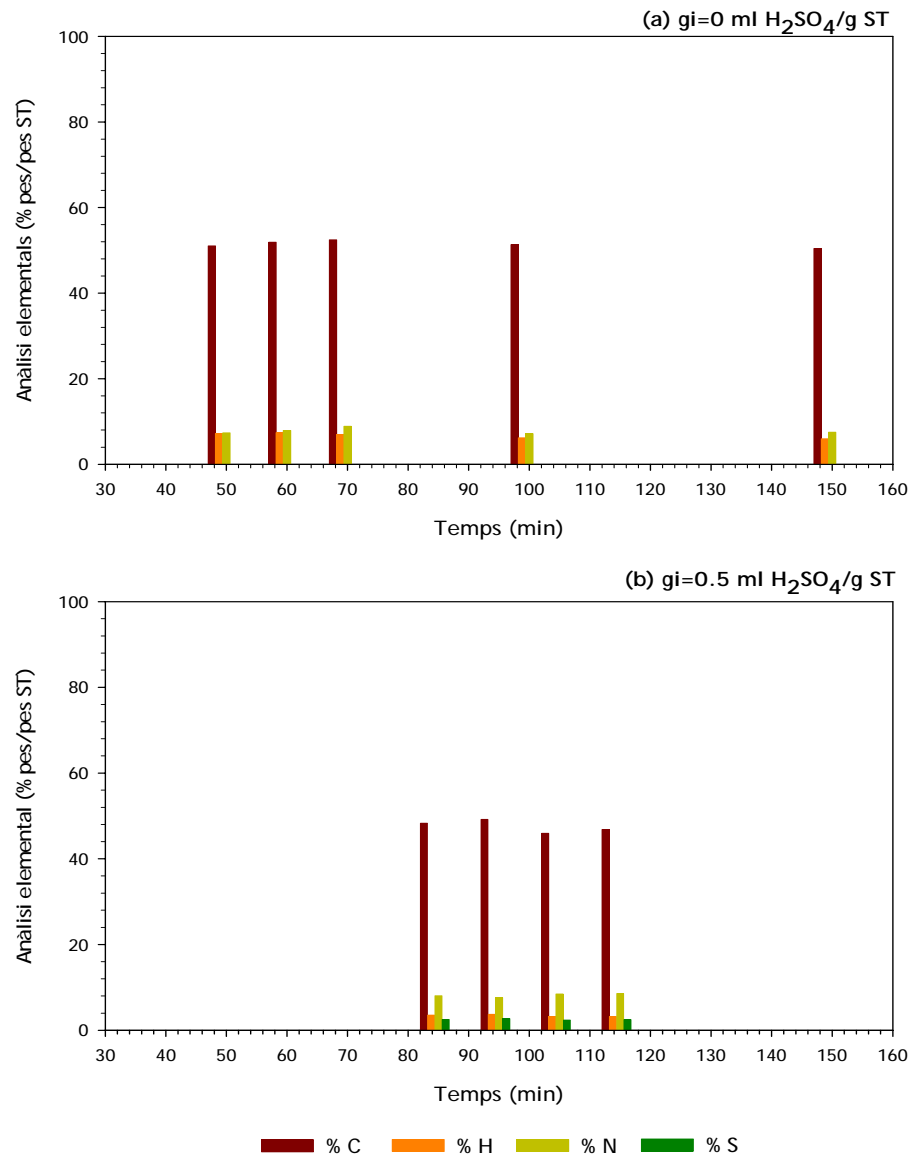


Figura 48. Evolució de la composició química dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament a la potència de 400 W.

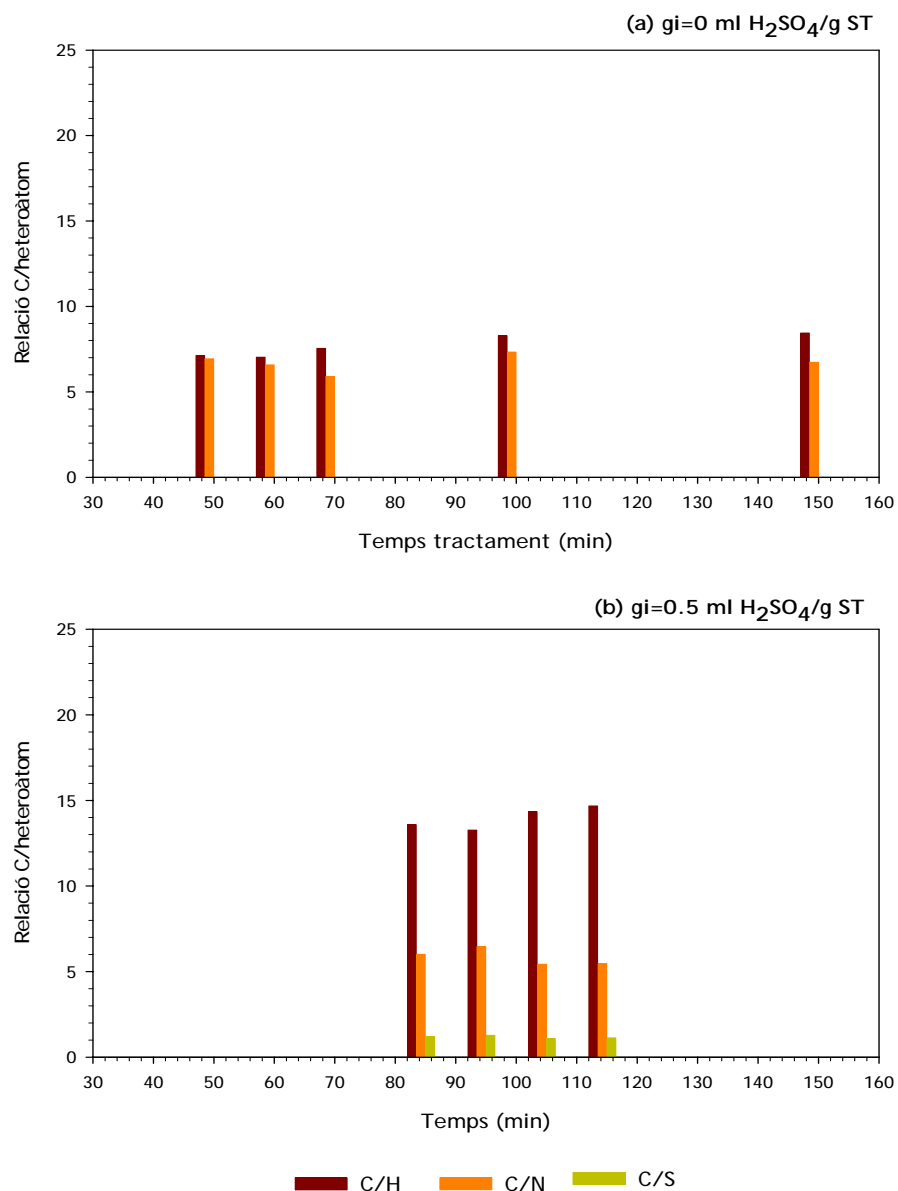


Figura 49. Evolució de la relació C/ heteroàtom pels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST després de l'etapa de purificació en funció dels temps de tractament a la potència de 400 W.

De la mateixa manera que en els altres casos s'ha estudiat l'estabilitat dels sòlids obtinguts al variar el temps de tractament quan es posen en contacte amb aigua. Els resultats es presenten en la Figura 50. Es pot observar que l'etapa de purificació millora de forma considerable l'estabilitat del sòlid resultant.

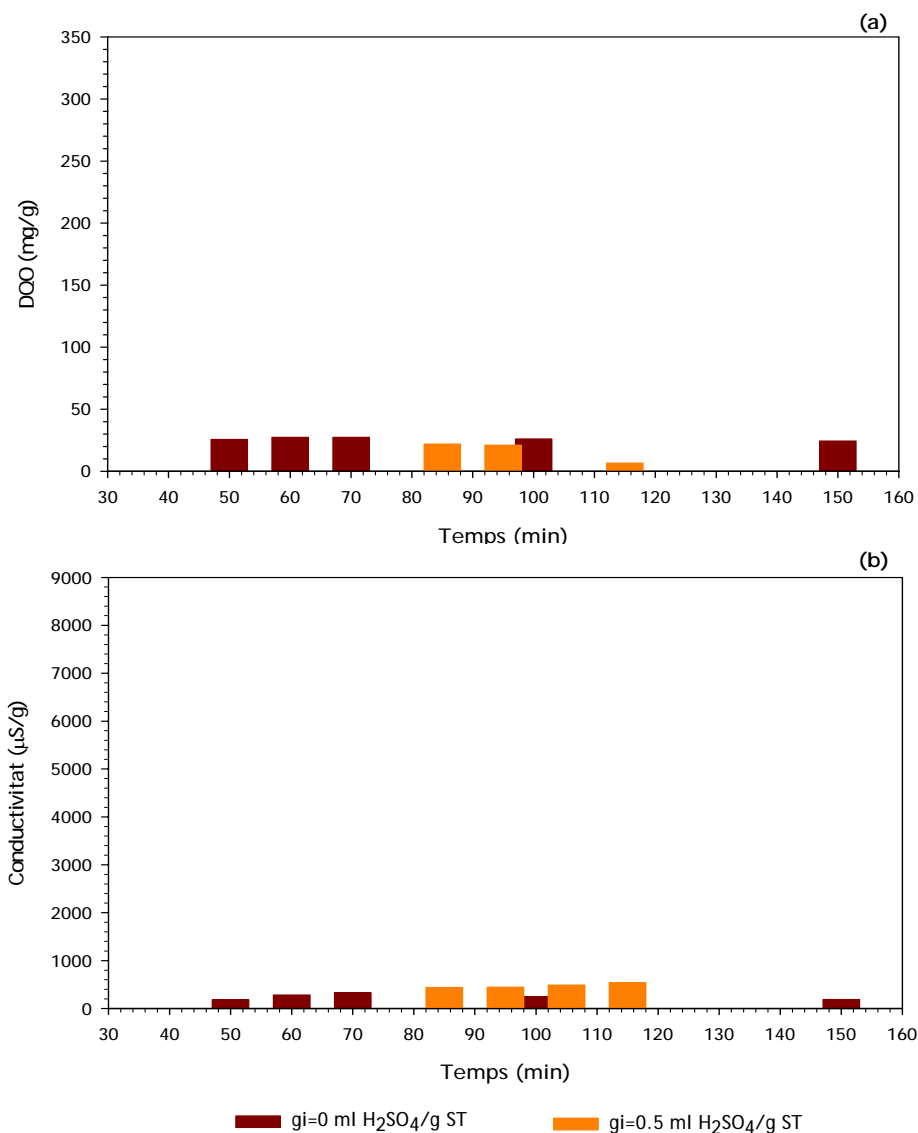


Figura 50. Evolució de la DQO (a) i de la conductivitat (b) dels sòlids $g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST purificats en funció del temps de tractament a la potència de 400 W.

L'etapa de purificació redueix en aproximadament un 95% la quantitat de matèria orgànica solubilitzada respecte a la quantitat mesurada en l'etapa de tractament mitjançant microones tant pel sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST com $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST. Els valors de DQO obtinguts pels sòlids tractats a diferents temps es mantenen per sota els 50 mg/g i pràcticament es mantenen constants al llarg del període de temps considerat. Tot i que en el cas del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST s'observa una petita disminució al passar de treballar a un temps de tractament de 105 min a 125 min.

Els valors de conductivitat, tal i com es pot veure en la Figura 50, es mantenen pràcticament constants independentment del temps de tractament, en tots els casos els valors de conductivitat mesurats són inferiors als 400 μS . Cal recordar que l'aigua de l'aixeta presenta un valor de conductivitat d'entre 300 - 500 μS .

La lixiviació de metalls després de l'etapa de purificació dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ tractats a diferents temps a la potència de 400 W , també s'ha tingut en consideració per tal d'avaluar l'efecte del temps de tractament en l'etapa de purificació (Figura 51). Primer de tot cal indicar, que tal i com ja s'ha observat a l'estudiar l'efecte de la potència aplicada, l'etapa de purificació no suposa una millora pel que fa al grau de lixiviació de tres dels sis metalls estudiats (Ni, Pb, Zn).

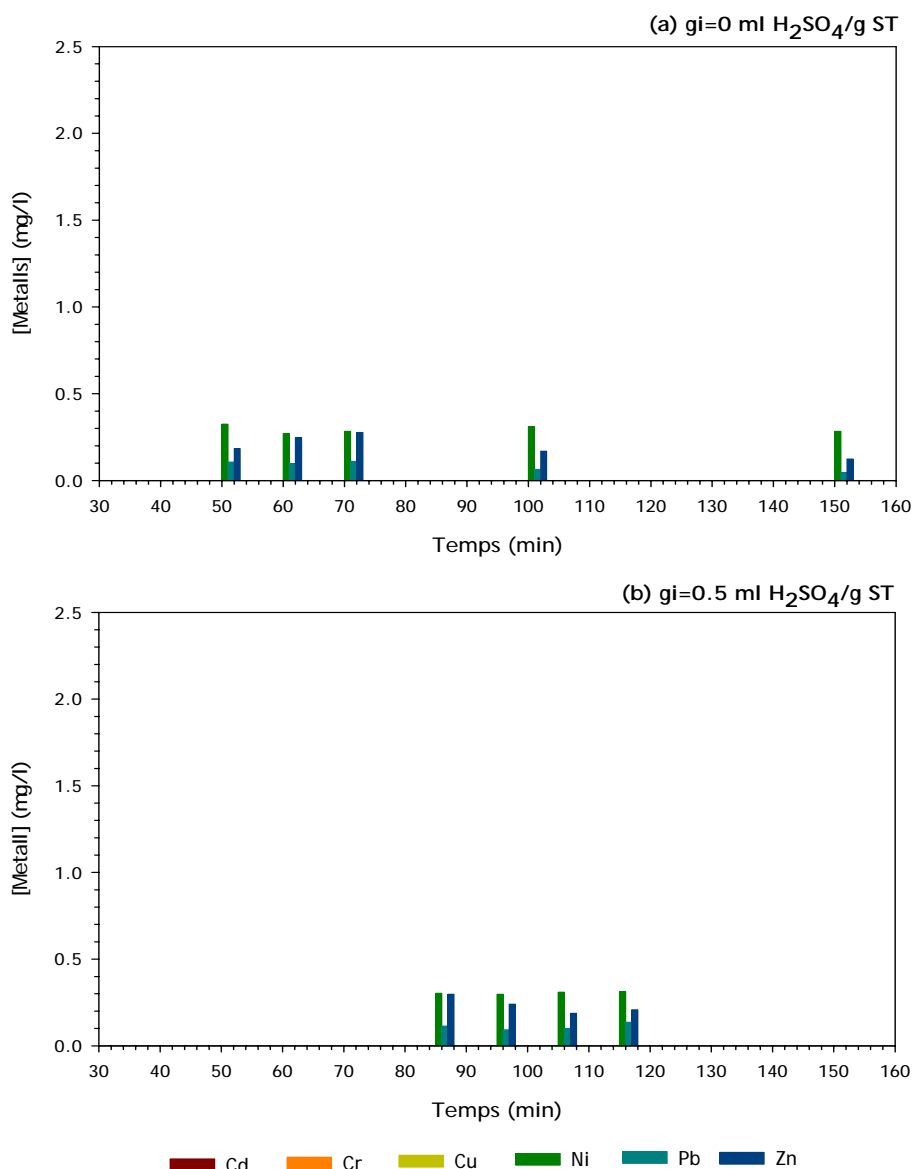


Figura 51. Evolució del contingut de metalls en els sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ després de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament a la potència de 400 W .

El temps de tractament, a l'igual que succeïa a l'observar l'efecte d'aquest paràmetre sobre el grau de lixiviació dels metalls pels dos sòlids no purificats, no té un efecte directe. La quantitat de metall lixiviat, tot i les petites variacions existents, sembla ser independent del temps de tractament utilitzat.

La lixiviació de tres dels metalls estudiats (Cd, Cr, Cu) és nul·la, mentre que el níquel i el zinc són els metalls que presenten un grau de lixiviació més alt. Aquest grau de lixiviació més elevat per

part d'aquest metalls pot estar influenciat per les seves propietats atòmiques (Atkinson *et al.*, 1998).

El grau de lixiviació després de l'etapa de purificació dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ tractats a la potència de 400 W utilitzant diferents temps de tractament, indica que és factible l'aplicació com a adsorbents en fase líquida d'aquests sòlids per al tractament d'aigües residuals.

Per altra banda, s'ha determinat la capacitat d'intercanvi catiónic (CIC) dels diferents sòlids estudiats (Figura 52), valors elevats de CIC poden afavorir l'adsorció de metalls per part dels diferents sòlids.

El sòlid $g_i=0 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ presenta uns valors de CIC a partir de temps de tractament de 70 minuts inferiors als que presenta el sòlid $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$. De forma general sembla ser que la CIC del sòlid $g_i=0 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ disminueix a mesura que augmenta el temps de tractament, mentre que en les cas del sòlid $g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ la CIC augmenta lleugerament a l'augmentar el temps de tractament.

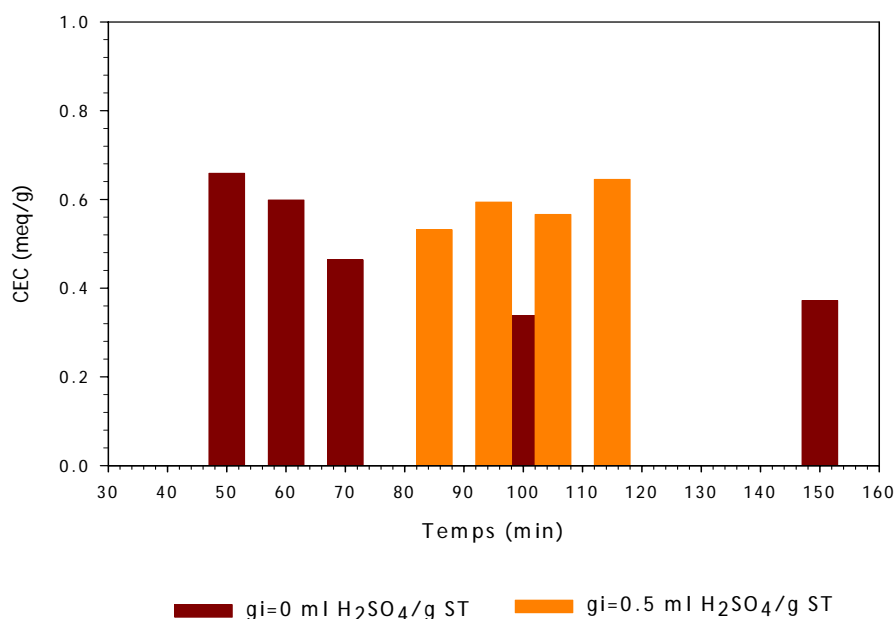


Figura 52. Evolució de la capacitat d'intercanvi dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ després de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament a la potència de 400 W .

Tot i que pels sòlids $g_i=0 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$, a l'augmentar el temps de tractament per microones comportava un cert grau de transformació, com demostraven la baixada de rendiment i l'augment de les cendres, aquesta suposada millora no queda reflectida en la capacitat d'intercanvi catiónic, ans el contrari, en augmentar el temps de processament disminueix la capacitat d'intercanvi catiónic.

La densitat dels sòlids obtinguts és una altra de les mesures que s'ha realitzat. Aquest paràmetre ens dóna una idea de lo compacte que és l'esquelet de carboni del sòlid. Les densitats dels diferents sòlids es mostren en la Figura 53.

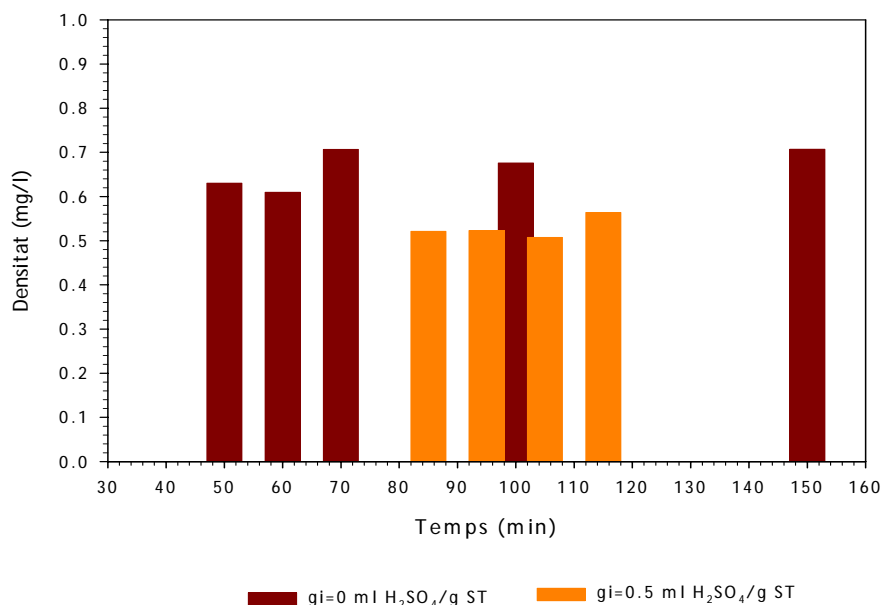


Figura 53. Evolució de la densitat dels sòlids $g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ després de l'etapa de purificació en funció del temps de tractament a la potència de 400 W .

Les variacions dels valors de densitat a l'augmentar el temps de tractament són pràcticament imperceptibles. Els valors de densitat semblen dependre més del grau d'impregnació del sòlid que no pas del temps de tractament. L'addició d'àcid sulfúric pot afavorir el desenvolupament de la porositat del sòlid i per tant com a conseqüència disminuir la densitat del sòlid.

L'estudi de la potència aplicada va portar a estudiar el temps de tractament com un nou paràmetre que podia tenir una influència important sobre les propietats dels sòlids adsorbents obtinguts (apartat 6.2). Els resultats obtinguts no indiquen que el fet d'augmentar el temps de tractament tingui un efecte positiu clar en les diferents propietats del sòlid. Per altre banda, el fet d'augmentar el temps de tractament implica un augment en la despesa energètica del procés i un augment en el temps de processament del fang que no queda compensat amb una millora de les característiques dels sòlids adsorbents obtinguts. Aquests fets han portat a descartar el temps de tractament com a paràmetre a considerar en el procés d'obtenció dels sòlids adsorbents. Per tant és considerarà com a temps de tractament el temps mínim necessari per eliminar l'aigua present en el fang i obtenir un sòlid amb un aspecte adequat.

6.4 EFECTE DEL GRAU D'IMPREGNACIÓ.

L'últim dels paràmetres operacionals estudiats és el grau d'impregnació. A l'estudiar l'efecte del nivell de potència aplicada i del temps de tractament del fang al microones, s'ha pogut observar un comportament diferenciat entre els dos tipus de sòlids estudiats en funció del grau d'impregnació ($g_i=0$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$). L'addició d'àcid sulfúric té un efecte negatiu sobre el procés de tractament del fang, augmentant els temps de tractament i disminuint les velocitats

d'evaporació i les eficiències del procés. Aquest fet ha portat a estudiar de manera més detallada el procés de tractament mitjançant microones tenint en compte l'efecte del grau d'impregnació tant pel que fa al procés d'eliminació d'humitat com en les característiques físico-químiques del sòlid després de les dues etapes considerades en aquest procés: etapa de tractament per microones i etapa de purificació (Figura 18).

6.4.1 ELIMINACIÓ DE LA HUMITAT.

En aquest primer apartat s'avaluarà l'efecte que té el grau d'impregnació sobre el procés de tractament mitjançant microones, concretament sobre el procés d'eliminació de l'aigua que conté el fang.

Tenint en compte els mateixos criteris utilitzats a l'estudiar l'efecte del temps de tractament, el nivell de potència escollit per avaluar l'efecte del grau d'impregnació és el de 400 W i els graus d'impregnació són $g_i=0, 0.06, 0.3$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$.

Els perfils d'humitat dels diferents sòlids, així com les corresponents corbes de velocitat d'assecat calculades fent la derivada de la corba d'humitat en funció del temps (Steidle *et al.*, 1999), es mostren en la Figura 54. Les corbes d'humitat i velocitat d'assecat obtingudes experimentalment presenten un perfil molt similar al descrit teòricament (Figura 19).

Els perfils d'humitat i velocitat d'assecat obtinguts pels diferents sòlids ($g_i=0, 0.06, 0.3$ i $0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$) confirmen els resultats obtinguts al estudiar el nivell de potència. L'augment de la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang té un efecte negatiu sobre el temps necessari per a eliminar tota la humitat del fang així com sobre la velocitat d'evaporació.

A partir dels perfils d'humitat i velocitat d'assecat es poden determinar una sèrie de paràmetres, els quals faciliten l'avaluació de l'efecte del grau d'impregnació en el procés de tractament mitjançant microones del fang. Els paràmetres estudiats són els mateixos que en el cas de l'estudi de l'efecte de la potència del microones:

- Temps de tractament
- Punt crític d'humitat
- Velocitat d'evaporació
- Eficiència

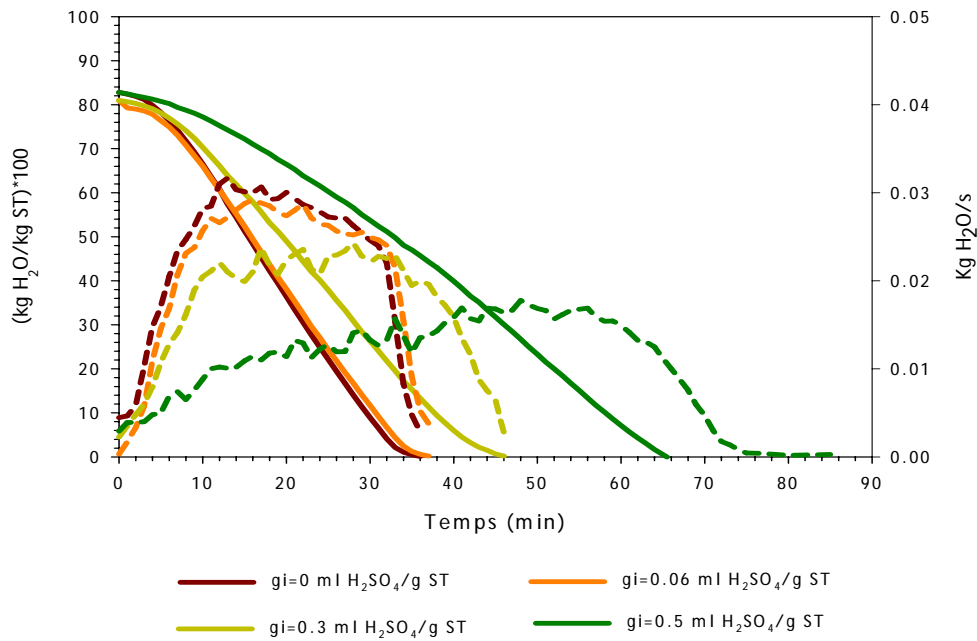


Figura 54. Corbes d'humitat i velocitat d'assecat pels diferents sòlids $g_i=0, 0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST tractats al microones a la potència de 400 W.

El primer paràmetre estudiat és el temps de tractament (Figura 55).

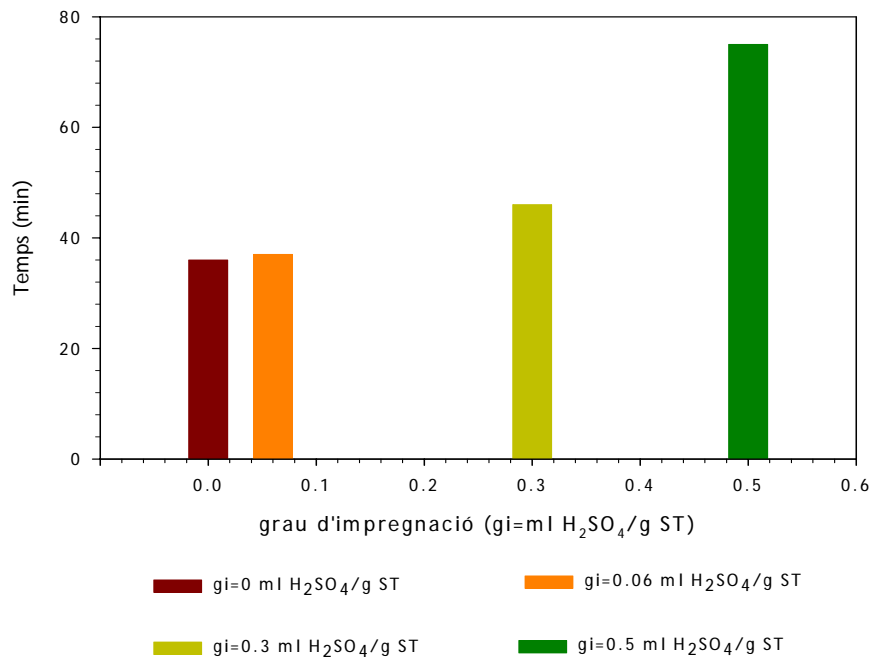


Figura 55. Evolució del temps de tractament en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang treballant a la potència de 400 W.

El grau d'impregnació té un efecte important sobre el temps de tractament (Figura 55). El caràcter hidròscòpic de l'àcid sulfúric fa que la seva presència en el fang dificulti l'eliminació

d'aigua i com a conseqüència a l'incrementar la quantitat d'àcid sulfúric addicionada incrementa el temps necessari per a tractar el fang.

Un altre dels paràmetres estudiats és el contingut crític d'humitat (Figura 56). Aquest valor és indicatiu del contingut d'humitat en el sòlid quan comença el període de disminució de la velocitat d'assecat. Aquest paràmetre depèn de les condicions d'operació del procés (Steidle *et al.*, 1999) i per tant és d'esperar que es vegi afectat per la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang.

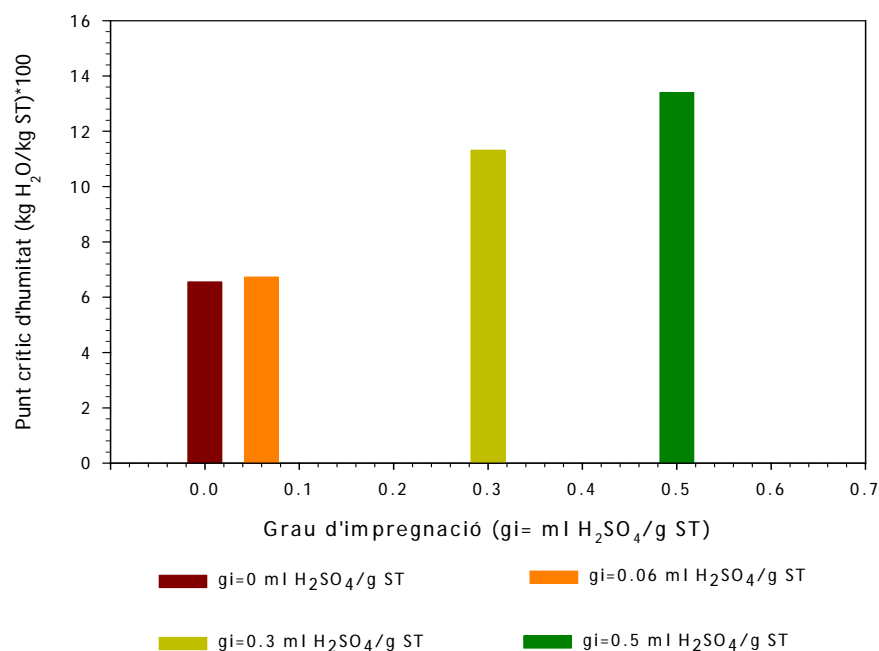


Figura 56. Evolució del punt crític d'humitat en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang, treballant a la potència de 400 W.

El contingut crític d'humitat augmenta a l'incrementar el grau d'impregnació del fang, indicant que l'addició d'àcid sulfúric provoca la retenció de l'aigua a l'interior del sòlid donant lloc a una disminució de la velocitat de transport de la humitat de l'interior del sòlid cap a la superfície. Com a conseqüència, el període de descens de la velocitat d'assecat comença a valors de contingut d'humitat del sòlid més elevats, allargant els temps de tractament.

L'efecte del grau d'impregnació sobre la velocitat d'evaporació es descriu en la Figura 57. Tal i com era d'esperar, la velocitat d'evaporació disminueix a l'augmentar el grau d'impregnació. Això confirma el fet de que l'addició d'àcid sulfúric dificulta l'eliminació de la humitat, i com a conseqüència incrementa el temps de tractament i el contingut crític d'humitat, i disminueix la velocitat d'evaporació.

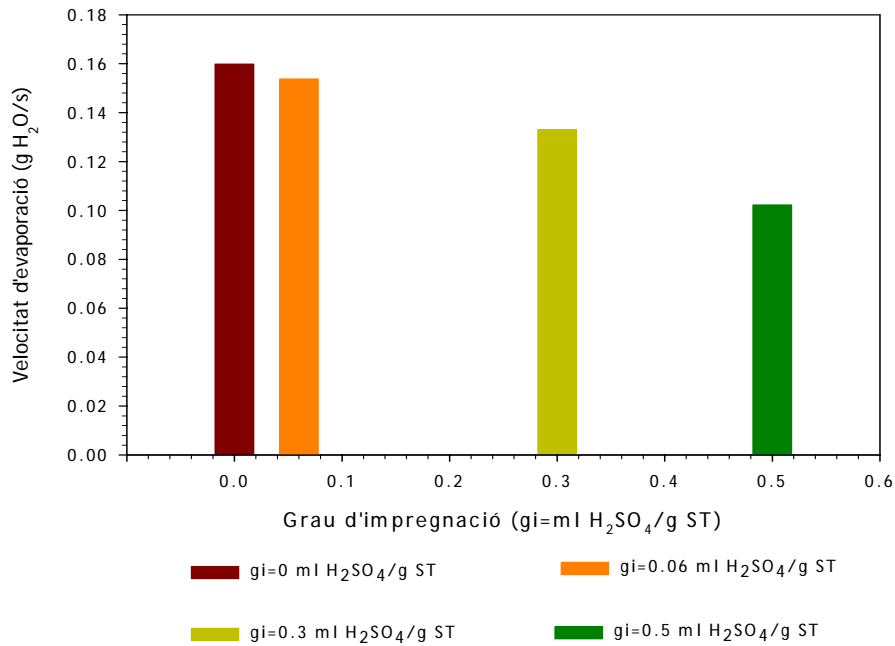


Figura 57. Evolució de la velocitat d'evaporació en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang, treballant a la potència de 400 W.

Finalment, s'estudia l'efecte del grau d'impregnació en la eficiència del procés (Figura 58). Tal com era d'esperar, l'increment de la quantitat d'H₂SO₄ addicionada en l'etapa de tractament per microones disminueix l'eficiència del procés.

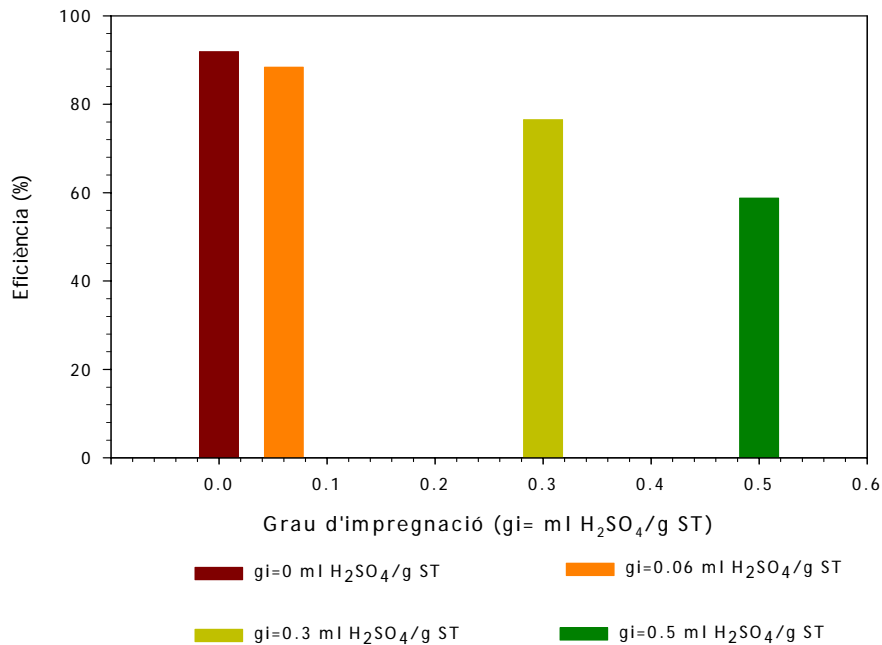


Figura 58. Evolució de l'eficiència del procés en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang, treballant a la potència de 400 W.

Pels resultats obtinguts al moment es determina que la presència d'àcid sulfúric relenteix el procés d'eliminació de l'aigua que conté el fang i per tant la velocitat d'assecat del fang disminueix, així com el temps de tractament i la eficiència del procés. Aquest efecte, però, cal contrastar-lo amb l'estabilitat del sòlid resultat (apartat 6.4.2) i la capacitat d'adsorció (Capítol 7 i 8).

En el següent apartat, es dur a terme la caracterització dels sòlids obtinguts després de l'etapa de tractament mitjançant microones per tal de determinar l'efecte del grau d'impregnació sobre les diferents propietats físico-químiques dels sòlids

6.4.2 CARACTERÍSTIQUES FÍSICO-QUÍMIQUES DEL SÒLID

En aquest apartat s'avaluarà l'efecte del grau d'impregnació sobre les propietats físico-químiques del sòlid. Els resultats obtinguts en l'apartat 6.2 semblaven indicar que la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang tenia una gran importància en les característiques del sòlid final.

6.4.2.1 Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de tractament per microones .

El fet d'addicionar H_2SO_4 durant l'etapa de tractament mitjançant microones provoca canvis en la composició química dels sòlids resultants si es compara amb la que presenta el material de partida. L'evolució del rendiment en funció del grau d'impregnació (ml H_2SO_4 /g ST) s'ha estudiat com a paràmetre que permet relacionar el grau de transformació dels sòlids amb els diferents graus d'impregnació considerats (0, 0.06, 0.3 i 0.5 ml H_2SO_4 /g ST). L'efecte de la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang pel que fa al rendiment del procés, queda clarament reflectit en la Figura 59.

El rendiment de l'etapa de tractament per microones disminueix de forma significativa a mesura que augmenta la quantitat de àcid sulfúric addicionat al fang. L'increment del grau d'impregnació del fang afavoreix el procés de transformació de la matèria orgànica, és a dir, la volatilització i/o oxidació de la matèria orgànica es veu afavorida provocant una disminució en el rendiment final del sòlid. A més hi ha una pèrdua d' H_2SO_4 en forma de SO_3 de forma que en incrementar el grau d'impregnació les pèrdues són més importants quedant també reflectides en el rendiment.

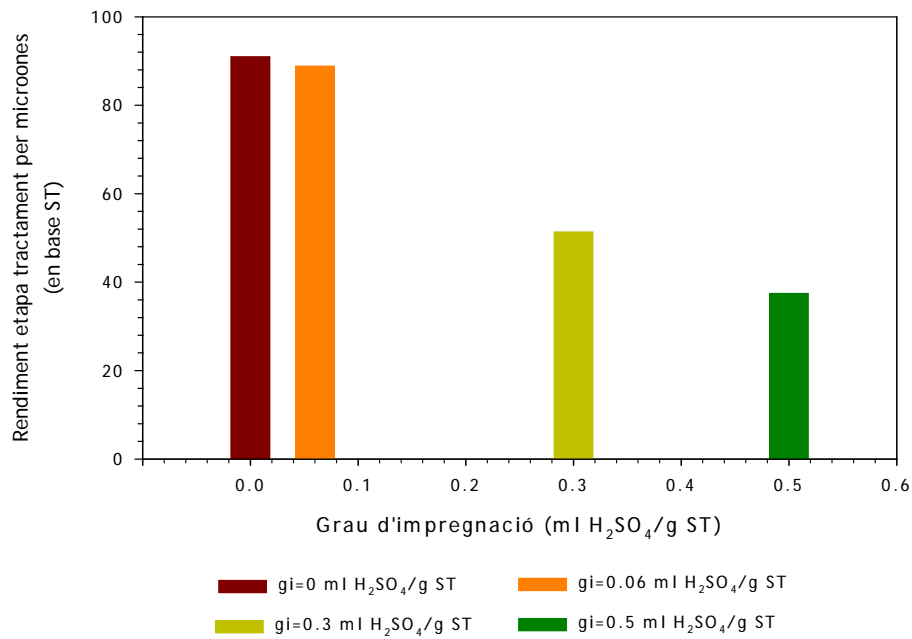


Figura 59. Evolució del rendiment corresponent a l'etapa de tractament per microones en funció del grau d'impregnació (ml H₂SO₄/g ST) pel fang tractat a 400 W.

Els canvis produïts en el procés de tractament i l'efecte que té el grau d'impregnació s'analitzen a partir de la composició química dels sòlids resultats considerant el seu contingut en cendres (Figura 60) així com els resultats de l'anàlisi elemental (Figura 61).

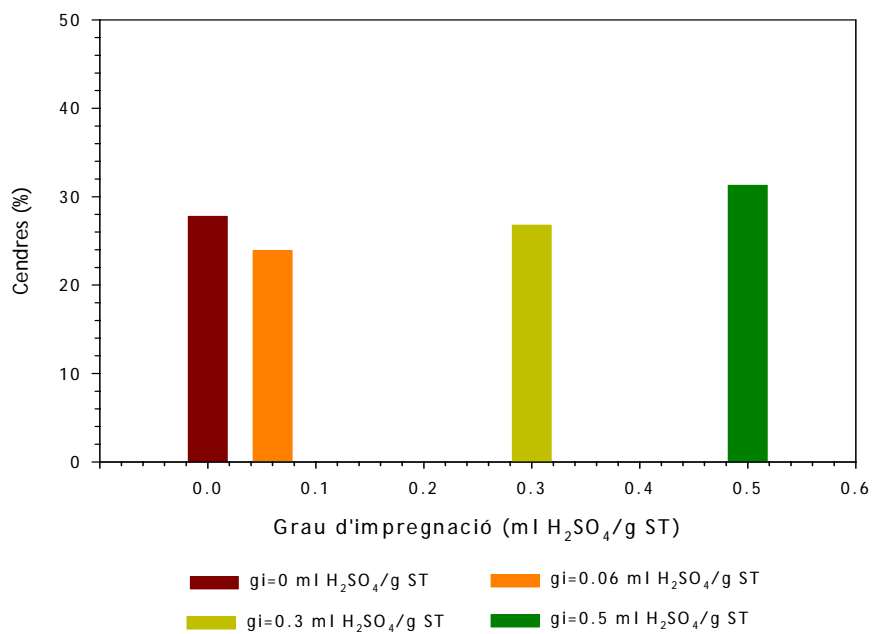


Figura 60. Evolució del contingut de matèria inorgànica dels sòlids tractats al microones a la potència de 400 W en funció del grau d'impregnació.

Si es consideren els sòlids als quals se'ls hi ha addicionat H₂SO₄, els resultats indiquen, tal i com era d'esperar, que el contingut en matèria inorgànica dels sòlids augmenta a mesura que augmenta la

quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang (Figura 60). Aquest fet és degut a la volatilització i/o oxidació de la matèria orgànica així com a la eliminació d' H_2SO_4 en forma de SO_3 .

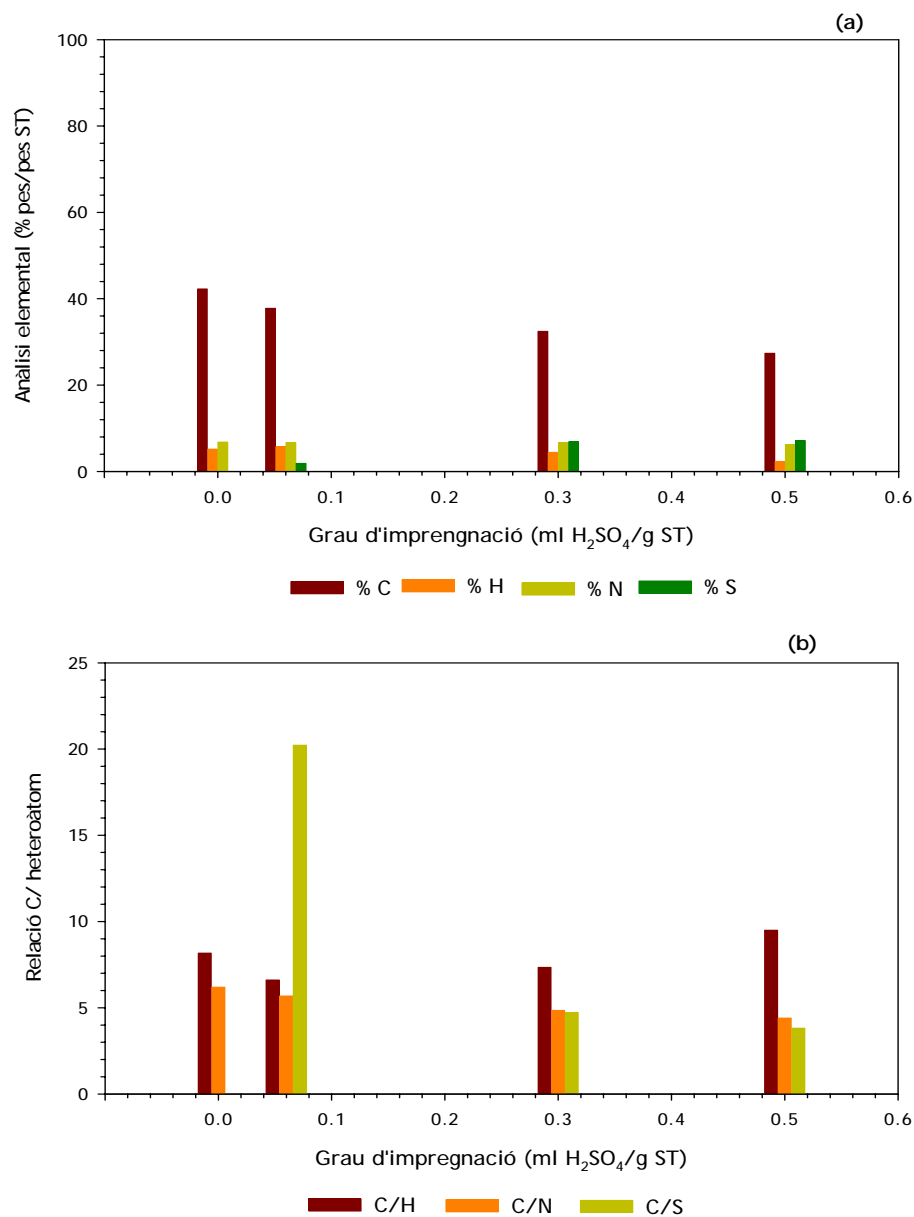


Figura 61. Efecte de la quantitat d'àcid sulfúric en la composició química del sòlid final obtingut utilitzant una potència de 400 W.

Si es considera l'evolució en el contingut de carboni, hidrogen, nitrogen i sofre dels diferents sòlids (Figura 61(a)), s'observen diferències importants entre la composició del sòlid obtingut a partir de fangs al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric i els sòlids als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'aquest reactiu químic. El sòlid $g_i=0$ ml $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$ presenta un percentatge de contingut en pes de carboni més elevat que els altres tres sòlids $g_i=0.06$, 0.3 i 0.5 ml $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$, aquest fet s'atribueix a un grau més baix de transformació de la matèria orgànica al tractar per microones el fang sense addicionar-li àcid sulfúric.

Si es comparen les relacions C/heteroàtom dels sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric s'observa un augment en les relacions C/H i una disminució de la relació C/S, mentre que la relació C/N pràcticament és manté constant (Figura 61 (b)). La disminució de la relació de C/S està directament relacionada amb la quantitat d' H_2SO_4 addicionada al fang. Mentre que l'augment de la relació C/H esta relacionat amb el tipus de reaccions que tenen lloc al combinar el tractament per microones del fang amb l'addició d'àcid sulfúric.

A l'estudiar l'efecte de la potència aplicada sobre la composició del sòlid ja s'ha indicat que a l'augmentar la potència s'afavorien les reaccions d'oligomerització i policondesació. L'addició d'àcid sulfúric, un bon agent oxidant, afavoreix aquest tipus de reacció. Aquest fet provoca que a mesura que augmenta la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang el percentatge d'hidrogen disminueixi i per tant la relació C/H augmenti.

L'estabilitat d'aquests sòlids en medi aquós s'ha avaluat a partir dels valors de DQO i conductivitat obtinguts al posar-los en contacte en aigua. Els resultats indiquen una certa solubilitat de compostos orgànics i inorgànics presents en els sòlids.

Els valors de DQO obtinguts pels diferents sòlids (Figura 62(a)) indiquen que el fet d'augmentar la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang augmenta l'estabilitat de la matèria orgànica present en el fang i com a conseqüència s'observa un menor grau de lixiviació. Per aquesta raó, els valors de DQO mesurats disminueixen a mesura que augmenta el de grau d'impregnació del fang.

A la Figura 62(b) es presenten els valors de conductivitat mesurats en l'aigua que ha estat en contacte amb els diferents sòlids. L'alta conductivitat que presenten els sòlids als quals se'ls hi ha addicionat H_2SO_4 és conseqüència de la presència en la fase líquida d'àcid sulfúric que no ha reaccionat, augmentant els valors de conductivitats mesurats a l'augmentar el grau d'impregnació del fang.

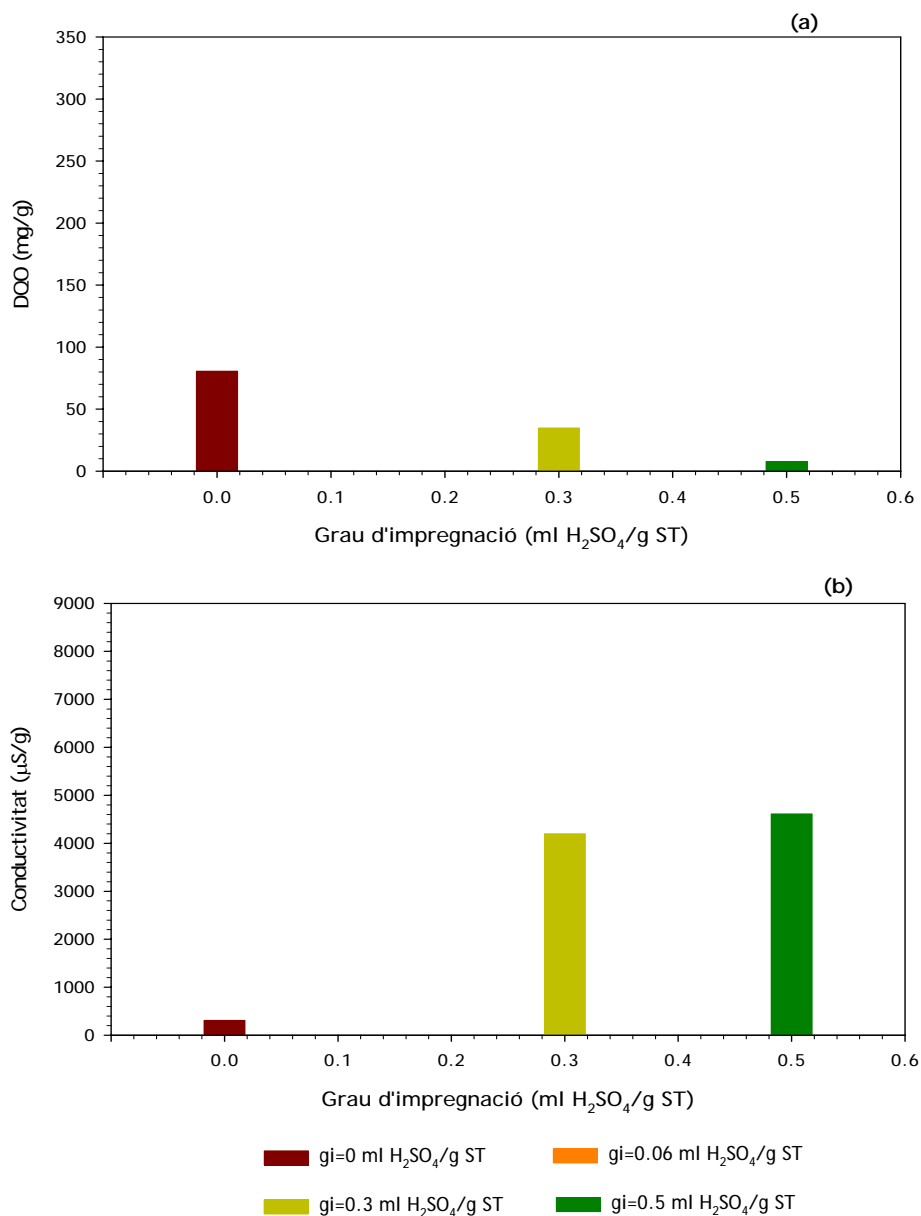


Figura 62. Evolució de la DQO (a) i de la conductivitat (b) dels sòlids gi=0,0.06, 0.3 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST tractats al microones a la potència de 400 W.

La solubilitat dels diferents metalls continguts en els diferents sòlids ha estat estudiada tenint en compte l'efecte de la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang. Únicament es disposa dels resultats corresponents als sòlids amb grau d'impregnació gi=0 i gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST i tractats a la potència de 400 W (Figura 63).

Tal i com ja s'ha comentat la lixiviació de tres dels sis metalls estudiats (Cd, Cr i Cu) és nul·la per als dos sòlids amb diferent grau d'impregnació. En el cas del Ni i Pb la lixiviació és similar per ambdós sòlids mentre que pel Zn la lixiviació presentada pel sòlid gi=0.5 ml H₂SO₄/g ST és el doble de la que presenta el sòlid gi=0 ml H₂SO₄/g ST.

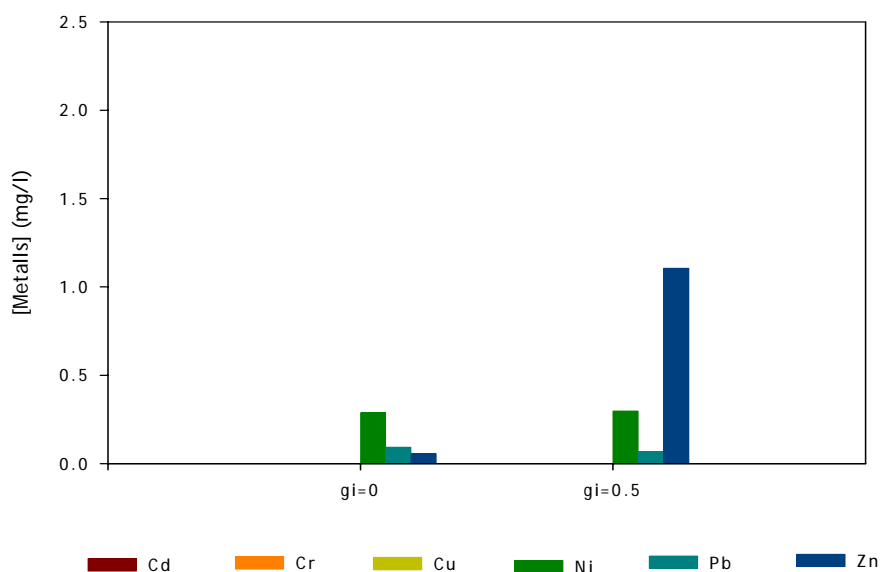


Figura 63. Evolució de la concentració de metalls pels sòlids tractats a la potència de 400 W en funció del grau d'impregnació.

Per tant tenint en compte els resultats obtinguts fins al moment es pot determinar que l'augment del grau d'impregnació implica una disminució en el rendiment de l'etapa de tractament mitjançant microones i un augment en el contingut en cendres, però al mateix temps sembla, pels valors de DQO mesurats, que els sòlids amb graus d'impregnació elevats presenten una major estabilització de la matèria orgànica, tot i que pel que fa als valors de conductivitat mesurats així com el grau de lixiviació de metalls, aquests augmenten a l'augmentar el grau d'impregnació.

Aquests resultats no permeten l'elecció clara d'un únic grau d'impregnació per a la producció d'adsorbents a partir de fangs, ja que per una banda el sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST presenta una sèrie d'avantatges: rendiments elevats, baix contingut en cendres, valors de conductivitat i grau de lixiviació de metalls baix, però al mateix temps presenta una desavantatge important que és una baixa estabilitat en dissolució aquosa, tal i com indiquen els valors de DQO mesurats, i un baix grau de transformació de la matèria orgànica. Mentre que el sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST presenta una sèrie de desavantatges: rendiments baixos, continguts elevats de cendres, valors de conductivitat i grau de lixiviació de metalls elevats, però alhora presenta una avantatge important que és una elevada estabilitat al posar-lo en contacte amb aigua.

L'estudi de les característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de purificació, pot ajudar a determinar si existeix un grau d'impregnació òptim per a la producció d'adsorbents o bé si després d'haver estat sotmesos a un procés de purificació, els sòlids presenten uns propietats similars independentment del grau d'impregnació.

6.4.2.2 Característiques dels sòlids obtinguts després de l'etapa de purificació.

El rendiment és el paràmetre que permet quantificar la quantitat de matèria orgànica eliminada del sòlid en l'etapa de purificació. Tal i com es pot observar en la Figura 64 no existeix una relació clara entre la quantitat d'àcid sulfúric i el rendiment d'aquesta etapa.

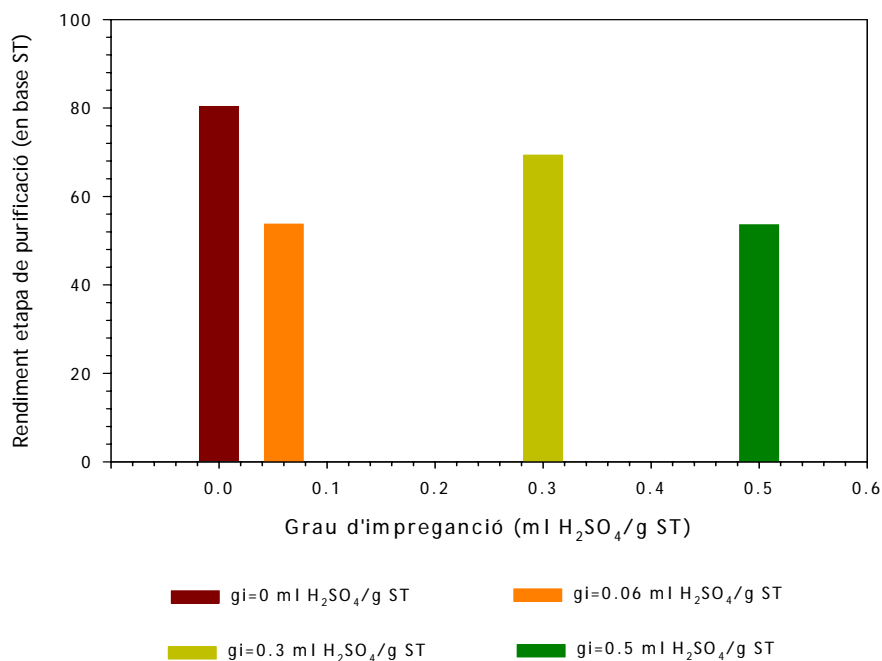


Figura 64. Evolució del rendiment de l'etapa de purificació en funció del grau d'impregnació dels diferents sòlids tractats a la potència de 400 W.

Anteriorment s'ha relacionat el rendiment de l'etapa de purificació amb l'estabilitat de la matèria orgànica dels sòlids després de l'etapa de tractament per microones. En aquest cas no es pot establir aquesta relació ja que el sòlid amb un valor de DQO més baix és al mateix temps el que presenta un valor de rendiment de l'etapa de purificació. Essent el fang tractat al microones sense presència d'àcid sulfúric és el que presenta uns rendiments de l'etapa de purificació més elevats respecte els altres tres sòlids estudiats, tot i que en un principi és el que presenta una menor estabilitat en dissolució aquosa (Figura 62)

La disminució tant important en els valors de rendiment dels sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric es pot associar a l'eliminació de gran quantitat de matèria inorgànica durant l'etapa de purificació. Gran part d'aquesta matèria inorgànica eliminada correspon a l'àcid sulfúric que no ha reaccionat durant l'etapa de tractament per microones del fang. El baix rendiment observat en el cas del sòlid gi=0.06 ml H₂SO₄/g ST es pot associar a una combinació de dos factors: un baix grau de transformació de la matèria orgànica i a la presència d'àcid sulfúric en el sòlid.

Si s'observa el contingut en cendres del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST purificat (Figura 65), hi ha hagut una reducció del 14.3% respecte el sòlid no purificat, mentre que si es considera el contingut en cendres dels altres tres sòlids ($g_i=0.06$, 0.3 i 0.5 ml H_2SO_4/g ST), els percentatges de reducció de cendres un cop purificats els sòlids, es mouen entre un 25-49%. Per tant, aquesta reducció tant important en el contingut en cendres, explicaria aquesta pèrdua de massa (Figura 64) tant significativa en els sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric.

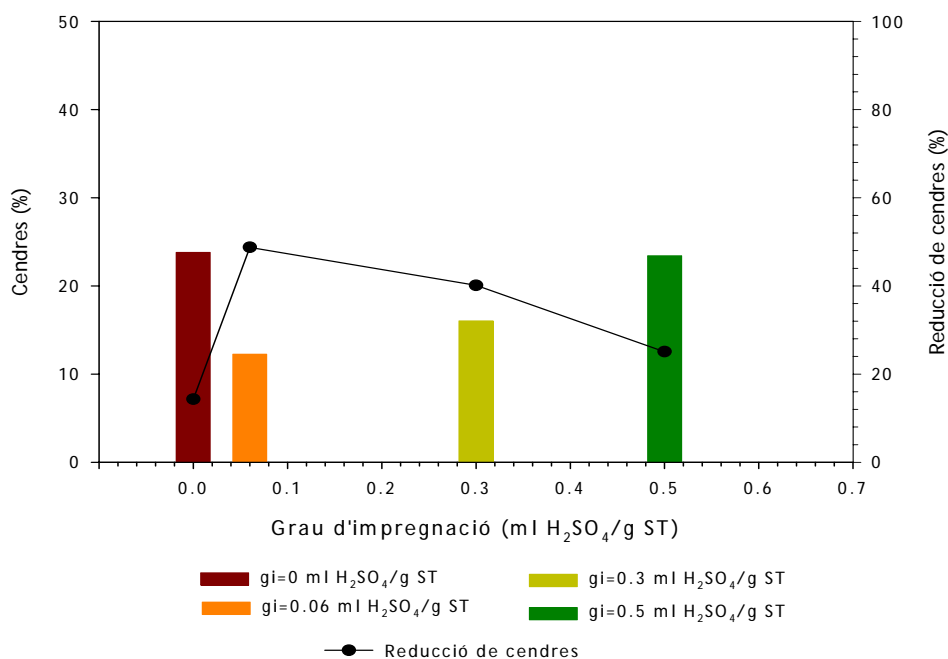


Figura 65. Evolució del contingut en matèria inorgànica en funció del grau d'impregnació dels diferents sòlids després de l'etapa de purificació tractats al a potència de 400 W.

Analitzant la composició química dels diferents sòlids (Figura 66(a)) s'observa que el percentatge en contingut en pes de carboni és pràcticament constant independentment del grau d'impregnació del sòlid. Comparant el contingut en carboni en el sòlid abans de l'etapa de purificació (Figura 61(a)) i després de la purificació (Figura 66(a)) s'observa una augment d'aquest degut a la pèrdua de matèria inorgànica en l'etapa de purificació. Per altra banda el contingut en sofre en el sòlid, després de l'etapa de purificació, presenta una disminució important.

Considerant únicament els sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.06$, 0.3 i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) s'observa un augment de la relació C/ heteroàtoms (Figura 66(b)) presents en el sòlid a mesura que augmenta la quantitat d'àcid sulfúric addicionada. Aquest augment està associat a una disminució del nombre d'heteroàtoms presents en el fang degut a les diferents reaccions que tenen lloc al combinar el tractament per microones del fang amb l'addició d'àcid sulfúric. La reducció més significativa s'observa en el cas del sofre, com a conseqüència de la eliminació del àcid sulfúric present en excés en el sòlid.

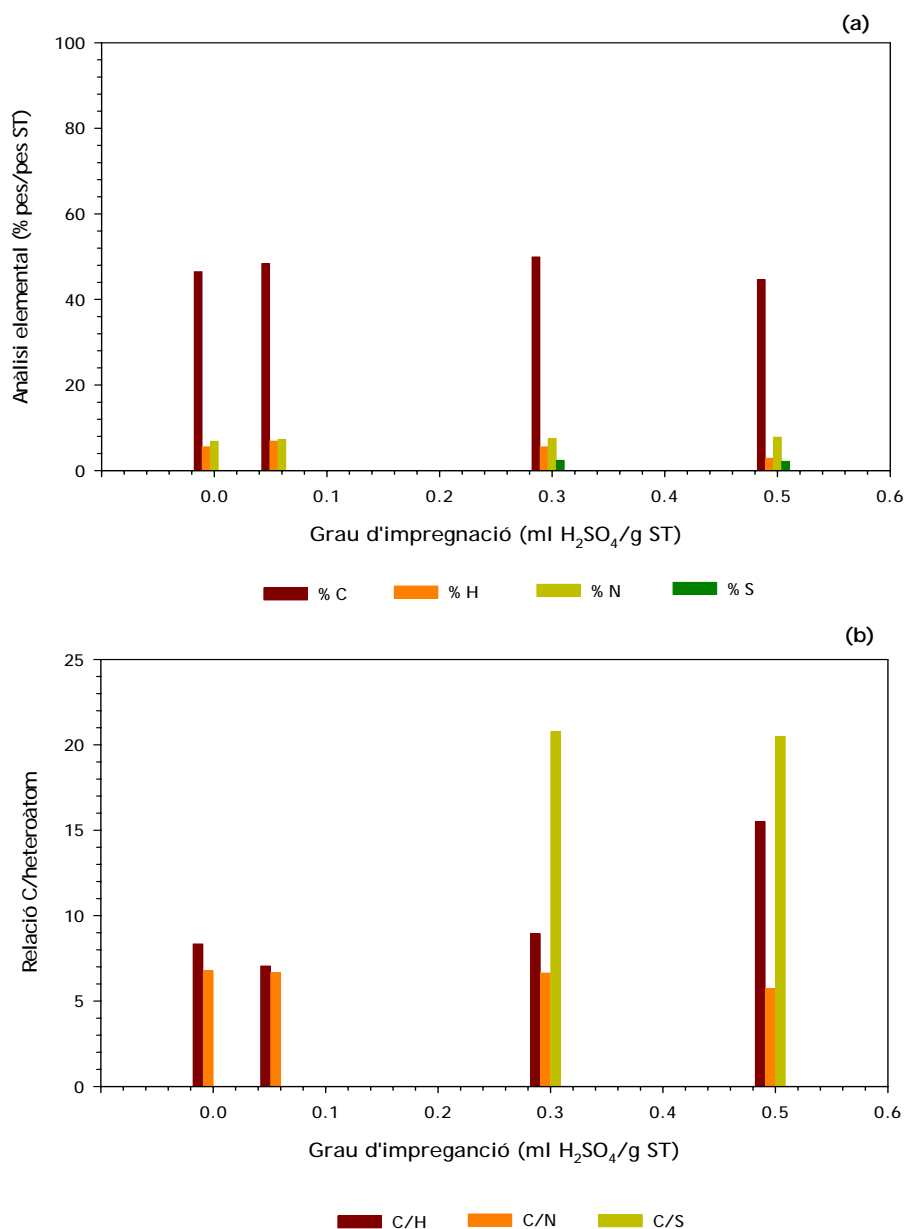


Figura 66. Evolució de la composició dels diferents sòlids purificats tractats a la potència de 400 W en funció del grau d'impregnació.

La purificació dels sòlids millora la seva estabilitat quan es posen en contacte amb aigua. Aquesta millora de l'estabilitat queda reflectit en la Figura 67. El comportament del sòlid purificat quan es posa en contacte amb aigua és el mateix que en el cas del sòlid no purificat. La quantitat de matèria orgànica dissolta disminueix a mesura que augmenta la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang, mentre que la conductivitat pel contrari augmenta al augmentar la quantitat d'àcid sulfúric addicionada. Al comparar els valors de DQO i conductivitat dels dos tipus de sòlid, no purificat i purificat, s'observa una reducció important de la quantitat de matèria orgànica i inorgànica dissolta quan el sòlid es posa en contacte amb aigua un cop purificat.

Per tant el fet d'augmentar la quantitat d'àcid sulfúric present en el fang permet la reducció de la quantitat de matèria orgànica que es pot solubilitzar al posar el sòlid en contacte amb aigua,

però alhora augmenta la conductivitat possiblement degut a la presència d'àcid sulfúric en el fang. L'efecte de la presència d'àcid sulfúric al fang es pot millorar mitjançant l'etapa de purificació ja que disminueix de forma significativa la conductivitat, d'entre un 42-91%, i mentre que la quantitat de matèria orgànica solubilitzada és reduïda d'entre un 4-65%.

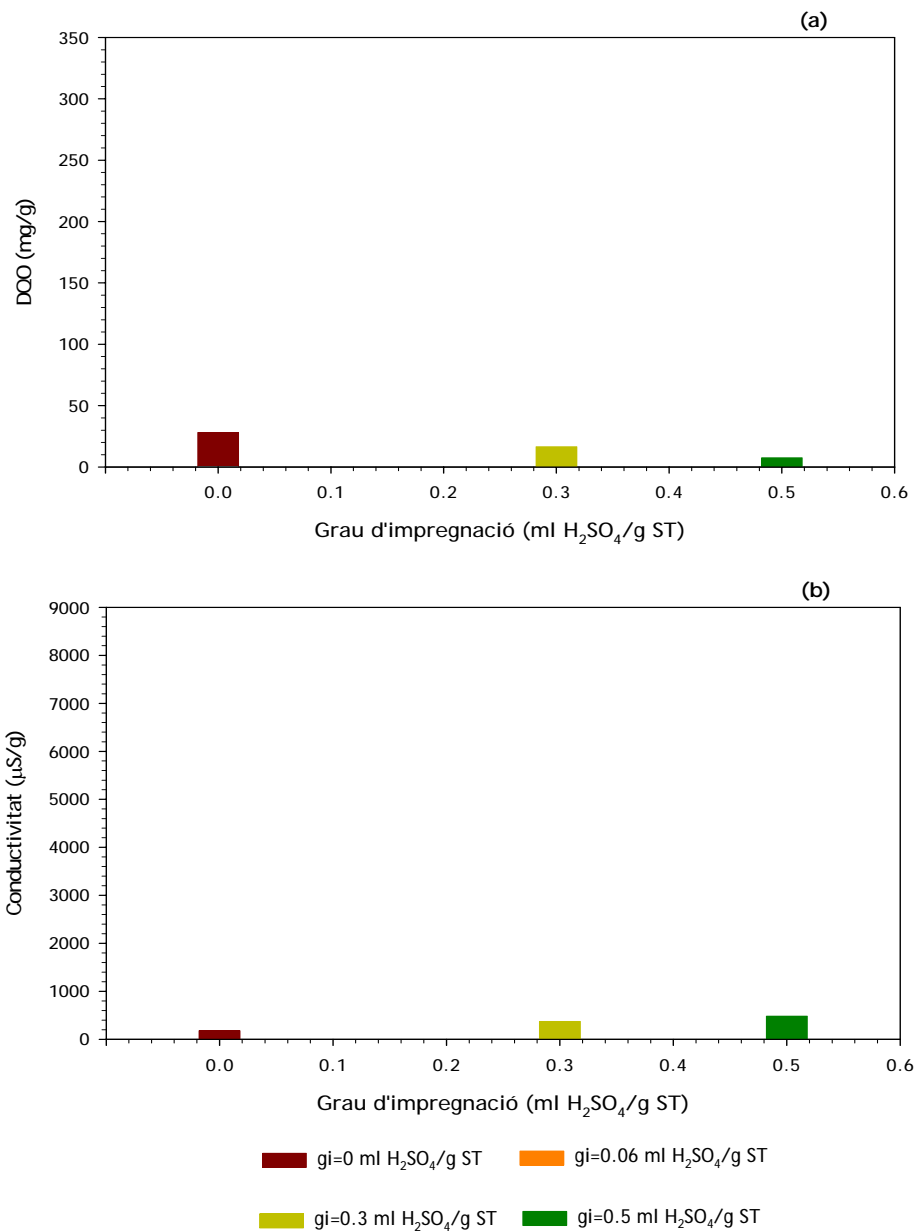


Figura 67. Evolució de la DQO (a) i de la conductivitat (b) dels sòlids $g_i=0, 0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST tractats al microones a la potència de 400 W i purificats.

L'etapa de purificació condueix a una disminució en la quantitat de metalls lixiviat (Figura 68) comparant amb la solubilització d'aquests que s'obtenia amb els sòlids resultants de l'etapa de tractament (Figura 63).

La lixiviació de metalls per part dels sòlids purificats sembla no estar afectada de manera directa per la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang. La concentració de metall detectada en les aigües que han estat en contacte amb els dos sòlids ($g_i=0$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) és similar,

únicament en el cas del zinc la concentració és lleugerament superior en el cas del sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST a la detectada en el cas del sòlid al qual no s'ha addicionat àcid sulfúric. Aquest comportament també s'havia observat al estudiar l'efecte de la potència sobre el grau d'immobilització dels diferents metalls.

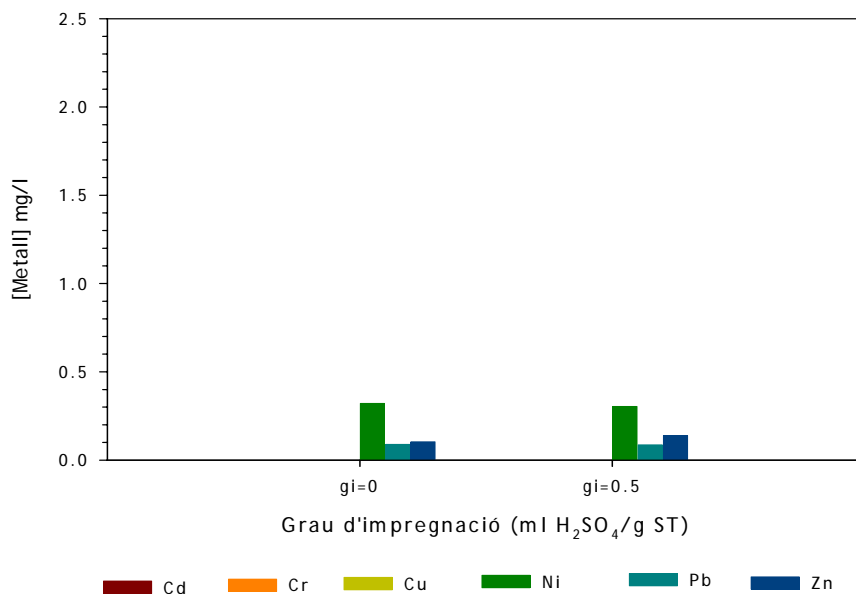


Figura 68. Evolució de la concentració de metalls pels sòlids tractats a la potència de 400 W i purificats en funció del grau d'impregnació.

A l'igual que en els apartats anterior, es determina la capacitat d'intercanvi catiònic dels diferents sòlids després de l'etapa de purificació (Figura 69)

La capacitat d'intercanvi catiònic dels sòlids $g_i=0$ i 0.06 ml H_2SO_4/g ST és pràcticament la mateixa, essent lleugerament inferior en el cas del sòlid $g_i=0.06$ ml H_2SO_4/g ST, indicant que el sòlid $g_i=0.06$ ml H_2SO_4/g ST un cop sotmès a l'etapa de purificació presenta unes propietats químiques molt similars al sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST, tal i com indiquen els resultats corresponents a la composició química dels dos sòlids (Figura 66).

Pels dos sòlids restants ($g_i=0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) s'observa un augment important de la capacitat d'intercanvi catiònic a mesura que augmenta la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang.

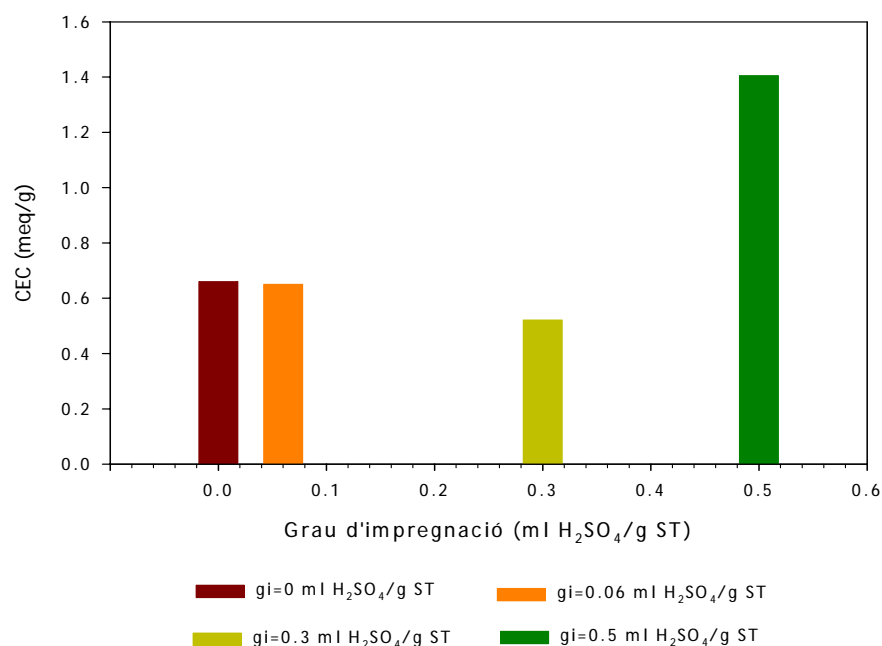


Figura 69. Evolució de la capacitat d'intercanvi catiónic en funció del grau d'impregnació dels sòlids purificats tractats a la potència de 400 W.

Els resultats obtinguts al mesurar la densitat dels diferents sòlids es presenten en la Figura 70. Els resultats de densitat del sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0$ ml H₂SO₄/g ST) difereixen molt dels valors de densitat obtinguts pels sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric en diferents quantitats. El valor de densitat del sòlid $g_i=0$ ml H₂SO₄/g ST és molt més elevat que el que presenten la resta de sòlids, indicant que el desenvolupament de la porositat al tractar tèrmicament el fang sense addicionar-li àcid sulfúric no és gaire important.

Al considerar únicament els valors corresponents als sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.06$, 0.3 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST) s'observa que la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang no afecta de forma considerable els valors de densitat dels sòlids resultants. Per tant els resultats obtinguts indiquen que l'addició d'àcid sulfúric redueix de forma considerable la densitat del sòlid, però el fet d'addicionar més o menys quantitat d'àcid sulfúric no fa ni disminuir ni augmentar de forma considerable la densitat del sòlid.

Aquests valors pràcticament constants de la densitat al variar el grau d'impregnació del sòlid es creu que són deguts a dos efectes que es contraresten entre ells. El primer d'ells és un augment de la porositat a mesura que augmenta el grau d'impregnació dels sòlids degut a les reaccions de oxidació i/o volatilització que promou l'àcid sulfúric però al mateix temps es produeix un augment de la quantitat de matèria inorgànica present en el sòlid, que tot i haver estat sotmès a una etapa de purificació encara pot contenir.

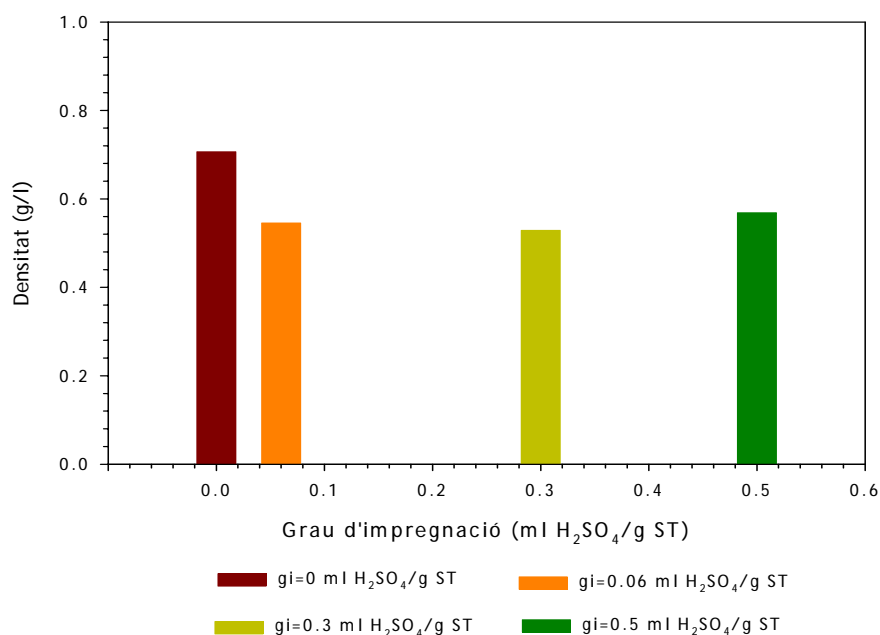


Figura 70. Evolució de la densitat dels sòlids tractats a la potència de 400 W i purificats en funció del grau d'impregnació.

A partir dels resultats obtinguts es pot concloure que un cop els sòlids són sotmesos a una etapa de purificació aquests poden ser aplicats al tractament en fase líquida sense presentar problemes de lixiviació, independentment del grau d'impregnació utilitzat.

Tot i que la lixiviació dels sòlids no sembla dependre del grau d'impregnació, la capacitat d'intercanvi catiónic, la qual està directament relacionada amb la química superficial del sòlid, així com la densitat, relacionada amb el desenvolupament de la porositat presenten variacions importants en funció de si el fang ha sigut o no tractat amb àcid sulfúric.

La química superficial i la porositat juguen un paper fonamental en la capacitat d'adsorció que poden presentar els diferents sòlids. Per tant tenint en compte aquest fet, el grau d'impregnació serà considerat juntament amb la potència com a un paràmetre operacional a considerar en el procés d'obtenció d'adsorbents a partir de fangs mitjançant un tractament per microones.

Un cop determinats els paràmetres que poden afectar les característiques químiques i físiques del sòlid durant el procés d'obtenció, la capacitat d'adsorció dels sòlids adsorbents obtinguts respecte colorants i metalls va ser avaluada tenint en compte les condicions d'obtenció del sòlid.

En el següent Capítol 7, es presenten els resultats obtinguts a l'estudiar l'adsorció en fase líquida de colorants per part dels diferents sòlids adsorbents i seguidament en el Capítol 8 s'avalua la seva capacitat d'adsorció en fase líquida de metalls.

CAPÍTOL 7. ADSORCIÓ EN FASE LÍQUIDA DE COLORANTS.

Aquest Capítol 7, dedicat exclusivament a l'adsorció en fase líquida de colorants per part dels diferents sòlids adsorbents, està dividit en tres parts ben definides. En una primera part es du a terme una anàlisi de l'efecte del nivell de potència i la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang sobre la capacitat d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents. En la segona part s'analitza l'efecte de la química superficial dels diferents sòlids adsorbents en la capacitat d'adsorció dels colorants i finalment es comparen les propietats adsorptives dels sòlids obtinguts a partir de fangs i tractats al microones, amb les propietats d'adsorció d'un carbó actiu obtingut a partir de fangs per activació química amb H_2SO_4 i amb les d'un carbó actiu comercial.

7.1 L'ADSORCIÓ EN EL TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS AMB COLORANTS.

El tractament de les aigües residuals procedents de les indústries tèxtils i de producció de colorants presenta una dificultat important. Aquests efluenten contenen una gran varietat de compostos contaminants entre els que cal destacar els àcids o bases, compostos tòxics i color. De tots aquests compostos, el color és el primer contaminant que es pot reconèixer ja que és visible a l'ull humà.

Al llarg del temps s'han investigat diferents mètodes d'eliminació de color, entre els que s'inclouen la degradació aeròbia i anaeròbia, la coagulació, l'oxidació química, la separació mitjançant membranes, els tractaments electroquímics, la dilució, la filtració, la flotació, la catàlisi amb peròxid d'hidrogen, i l'osmosi inversa (Mohan *et al.*, 2002). L'eliminació de colorants mitjançant aquests mètodes químics i biològics presenta certes dificultats, ja que els colorants són estables en presència de llum i d'agents oxidants i també són resistents a la digestió aeròbia (Graham *et al.*, 2001).

L'adsorció en fase líquida sembla ser una de les opcions més prometedores per a l'eliminació de colorants presents en els efluenten aquosos, essent el carbó actiu l'adsorbent més àmpliament utilitzat per la seva versatilitat i efectivitat (Juang *et al.*, 1996; Reife *et al.*, 1996; Nicolet *et al.*, 1999; Al-Degs *et al.*, 2000; Pereira *et al.*, 2003).

Prenent en consideració l'elevat cost del carbó actiu, alguns investigadors han centrat els seus esforços en buscar adsorbents alternatius de cost inferior. Els adsorbents alternatius considerats inclouen la torba (Poots *et al.*, 1976), terra de Fuller (Korczak *et al.*, 1989), quitosà (Juang *et al.*, 1997), escorça de pi, la bentonita i pellofa d'arròs (McKay *et al.*, 1999 i 1987), terra blanquejat

esgotat (Lee *et al.*, 1999), cendres volants (Mohan *et al.*, 2002) i grans de cafè (Hirata *et al.*, 2002) entre d'altres.

També s'ha considerat l'aplicació en l'eliminació de colorants de carbons actius obtinguts a partir de materials alternatius com serien pinyols d'olives (Güzel, 1996), la pellofa d'arròs (Nawar *et al.*, 1989), brea (Tamai *et al.*, 1999), residus de petroli (Al-Qodah, 2000), l'escorça de pi (Tseng *et al.*, 2003) i residus de pneumàtics (Ariyadejwanich *et al.*, 2003).

Alguns autors també han considerat la possibilitat d'utilitzar els fangs procedents del tractament d'aigües residuals en l'adsorció de colorants amb diferents aproximacions segons el tipus de tractament que rep el fang:

- Fang sense tractar (Chu *et al.*; 2002a i b).
- Fang sec (Aksu 2001; Calvo *et al.*, 2001; Jain *et al.*, 2003; Netpradit *et al.*, 2003; Otero *et al.*, 2003).
- Fang pirolitzat (Graham *et al.*, 2001; Annadurai *et al.*, 2003; Calvo *et al.*, 2001; Martín *et al.*, 2002 i 2003; Rozada *et al.*, 2003). Cal destacar que Annadurai *et al.* (2003) utilitza un tractament per microones del fang en atmosfera de N₂, seguint el mètode proposat per Martín *et al.* (1999).

Basant-nos en els resultats obtinguts per aquests autors, s'ha estudiat la possibilitat d'aplicar els sòlids obtinguts a partir de fangs biològics excedents de depuradora i tractats al microones amb diferents quantitats d'àcid sulfúric en l'adsorció de colorants.

7.2 CAPACITAT D'ADSORCIÓ: EFECTE DE LA POTÈNCIA I DEL GRAU D'IMPREGNACIÓ.

En aquest apartat 7.2, s'estudia l'efecte del nivell de potència del microones i l'efecte que té la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang biològic sobre la capacitat d'adsorció de colorants dels diferents sòlids adsorbents obtinguts. Els sòlids adsorbents utilitzats seran els sòlids obtinguts a partir de fangs biològics i tractats a diferents nivells de potència del microones (200, 300, 400, 600 i 800 W) als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric (gi=0, 0.3 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST).

En qualsevol cas s'utilitzen els sòlids purificats per a dur a terme les proves d'adsorció de colorants, degut a que presenten una millor estabilitat en fase líquida que no els sòlids que no han sigut sotmesos a l'etapa de purificació.

Cal recordar que en un estudi dut a terme amb anterioritat (Serra, 1999), ja s'havia determinat la utilitat de l'etapa de purificació per tal de minimitzar la solubilització de la matèria orgànica i millorar la capacitat d'adsorció del sòlid adsorbent. La majoria d'autors (McKay *et al.*, 1999; Graham *et al.*, 2001; Martín *et al.*, 2002 i 2003; Annadurai *et al.*, 2003) inclouen l'etapa de purificació com a una part més del mètode d'obtenció dels sòlids adsorbents.

Les característiques dels quatre colorants utilitzats per tal d'avaluar la capacitat d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents es mostren en la Taula 18. Els colorants utilitzats presenten unes característiques completament diferenciades, s'utilitza un colorant de tipus catiònic, Vermell Maxilón (CI Basic Red 46), i tres colorants de tipus aniònic, Marró Lanacrón (CI Acid Brown 283), Escarlata Solofenil (CI Direct Red 89) i Negre Sella (CI Direct Black 168). L'estructura de dos dels quatre colorants estudiats es mostra en la Figura 71 (Vermell Maxilón) i la Figura 72 (Negre Sella).

Taula 18. Propietats dels diferents colorants comercials (CIBA-GEIGY)

Propietats	Vermell Maxilón	Marró Lanacron	Escarlata Solofenil	Negre Sella
Colour Index C.I	Basic Red 46	Acid Brown 283	Direct Red 89	Direct Black 168
Tipus	Catiònic	Aniònic	Aniònic	Aniònic
Grups sulfònics	0	1	4	3
Grups azo	1	1	2	3
Pes molecular	322	-	-	734

L'estudi de l'efecte del nivell de potència i del grau d'impregnació en la capacitat d'adsorció de colorants dels diferents sòlids adsorbents s'ha dut a terme utilitzant un disseny d'experiments. El disseny experimental dut a terme és un disseny de superfície de resposta de tipus disseny central compost del tipus centrat en les cares (CCD), aquest tipus de disseny ens permet determinar els efectes principals i les interaccions existents entres els paràmetres considerats: potència i grau d'impregnació. En el següent apartat 7.2.1, es descriu en detall el tipus de disseny experimental utilitzat.

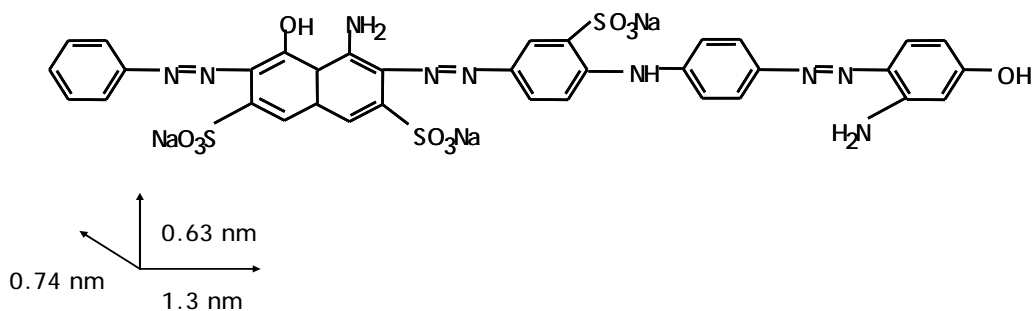


Figura 71. Estructura molecular del colorant Vermell Maxilón

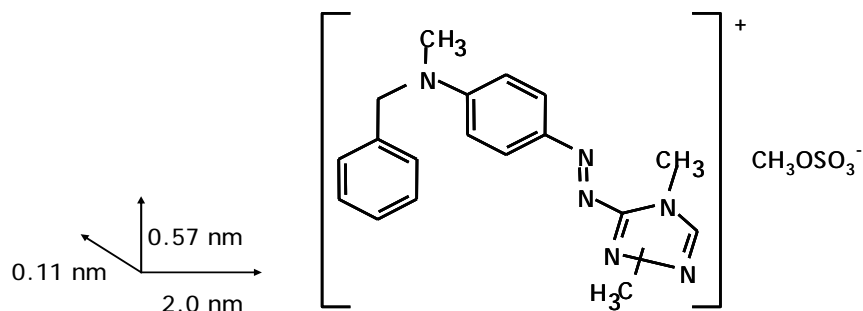


Figura 72. Estructura molecular del colorant Negre Sella

7.2.1 DISSENY D'EXPERIMENTS

Tal i com ja s'ha indicat amb anterioritat, l'anàlisi estadístic per a la determinació de les variables significants es realitzarà utilitzant un disseny experimental. El principal objectiu a l'hora de du a terme un disseny experimental, és el d'obtenir dades amb una determinada qualitat amb un mínim d'esforç experimental. Una vegada obtingudes aquestes dades, el tractament de les mateixes mitjançant diferents eines estadístiques permet augmentar la qualitat dels resultats, facilitar la seva interpretació i obtenir conclusions vàlides i objectives (Montgomery *et al.*, 2002).

En aquest estudi s'utilitzarà un disseny de superfície de resposta del tipus central compost del tipus centrat en les cares (CCD). Un tipus de disseny equivalent a aquest tipus de disseny, és el disseny factorial de tres nivells (3^k), on k correspon al nombre de variables d'entrada. Stepan *et al.*, 1998, indica que els dissenys de superfície de resposta del tipus compost central centrat a les cares són més eficients, requereixen menys experiment i tenen unes millors propietats de predicció que els dissenys factorials a tres nivells.

En el cas del *disseny d'experiments*, l'objectiu dels dissenys de superfície de resposta és optimitzar una *resposta* (variable de sortida) la qual està influenciada per un conjunt de *variables independents* (variables d'entrada). La metodologia de la superfície de resposta consisteix en variar un factor (variable d'entrada) mentre totes les altres condicions es mantenen constants. Tot i així, l'efecte de cadascun dels factors no és necessàriament additiu. Per tant, cal tenir en compte l'influència de cadascun dels factors i les interaccions existents entre aquest factors (Box *et al.*, 1978).

En aquest estudi, la potència aplicada (X_1) i el grau d'impregnació (X_2), es defineixen com a variables d'entrada (Figura 73). Les variables de resposta (Figura 73) es defineixen com la capacitat d'adsorció màxima pels diferents colorants considerats, Vermell Maxilón (Y_1), Marró Lanacron (Y_2), Escarlata Solofenil (Y_3) i Negre Sella (Y_4).

L'ajust de cadascuna de les respostes (Y_n) a partir de les dades experimentals es durà a terme utilitzant un model de segon ordre amb termes d'interacció, per dos factors el model escollit per a dur a terme l'ajust dels resultats experimental es pot descriure a partir de la següent equació (Equació 6).

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 + error \quad \text{Equació 6}$$

On Y és la capacitat màxima d'adsorció per a cadascun dels colorants (Vermell Maxilón (Y_1), Marró Lanacron (Y_2), Escarlata Solofenil (Y_3) i Negre Sella (Y_4)), b_0 és el terme d'intersecció, una constant que correspon a la resposta quan X_n és igual a zero per a cada factor, b_1 determina la influència de la potència aplicada, b_2 determina l'efecte del grau d'impregnació, b_{11} i b_{22} es poden entendre com a paràmetres que determinen la curvatura i b_{12} és el terme que determina l'efecte de la interacció entre la potència i el grau d'impregnació. Finalment X_1 i X_2 són els factors codificats dimensionalment per a la potència aplicada i el grau d'impregnació, respectivament.

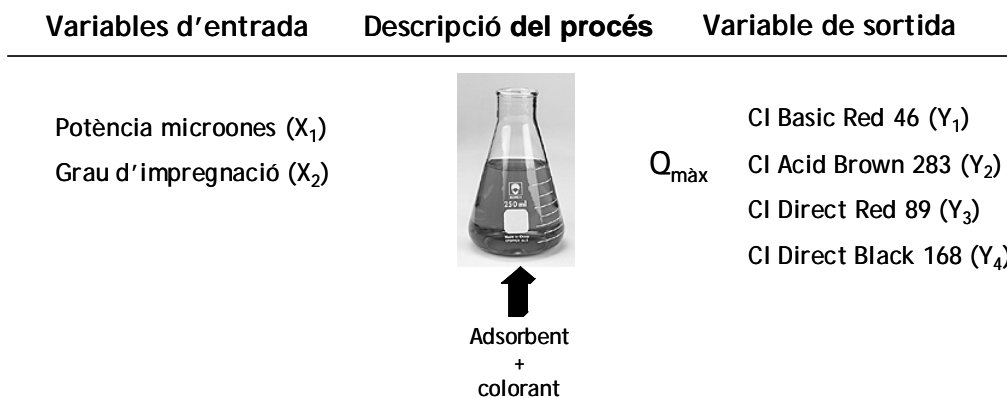


Figura 73. Descripció de les variables d'entrada i sortida considerades per a du a terme l'anàlisi estadístic de la capacitat d'adsorció màxima dels diferents sistemes adsorbent-colorant.

Les variables i els nivells corresponents a cadascuna de les variables considerant un disseny del tipus CCD, es mostren en la Taula 19. La matriu per les dues variables considerades és variada sobre tres nivells (+1, 0, -1). El nivell alt correspon al valor +1, el nivell intermedi li correspon el valor 0, mentre que el nivell baix li correspon el valor -1. És necessari un mínim de tres nivell per a cada variable d'entrada (Taula 19) per tal de poder estimar el terme quadràtic (Equació 6).

Taula 19. Descripció de les variables i els nivells del disseny central compost centrat en les cares (CCD).

Variables	Nivell baix	Nivell intermedi	Nivell alt
Potència (W) (X_1)	200 (-1)	400 (0)	800 (+1)
Grau d'impregnació (gi=ml H ₂ SO ₄ /g ST) (X_2)	0 (-1)	0.3 (0)	0.5 (+1)

Les variables de sortida considerades en el disseny experimental proposat s'han definit com les capacitats d'adsorció màxima per a cadascun dels sistemes adsorbent-colorant. La determinació d'aquest valor de capacitat d'adsorció màxima es du a terme a partir de l'ajust de les dades experimental a alguna de les isoterms d'adsorció proposades en el Capítol 3. En el següent apartat 7.2.2 es descriu l'ajust de les dades experimentals a dues de les isoterms d'adsorció més utilitzades: la isoterma de Langmuir i la isoterma de Freundlich determinant quina d'elles proporciona un millor ajust.

7.2.2 EQUILIBRIS D'ADSORCIÓ: ISOTERMES D'ADSORCIÓ.

En els equilibris d'adsorció, tal i com ja s'ha comentat en el Capítol 3, la relació de variables que descriu l'equilibri i que ha estat estudiat en profunditat per un nombre considerable de investigadors, és la relació entre la capacitat d'adsorció i la concentració de colorant lliure a l'equilibri. Aquesta relació mesurada a temperatura constant, donà lloc a les anomenades isoterms d'adsorció.

En aquesta etapa del treball s'han ajustat les dades d'adsorció obtingudes pels quatre colorants estudiats, utilitzant els sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs biològics sota diferents condicions experimentals, a algun dels models matemàtics proposats com a expressió de les isoterms d'adsorció. Aquests models representen, en el cas concret d'estudi, la relació entre la quantitat de colorant adsorbida en el sòlid adsorbent (x/M , en mg/g) i la concentració de colorant en dissolució, una vegada s'ha assolit l'equilibri (C , en mg/l).

Per a l'avaluació de la capacitat d'adsorció dels diferents sòlids obtinguts, es varen dur a terme els experiments mantenint la quantitat de sòlid adsorbent constant [MTA]=2 g/l i modificant la concentració inicial de colorant entre 30-100 mg/l, concentracions típiques en efluent industrial (Clarke *et al.*, 1980; O'Neill *et al.*, 1999). Les proves d'adsorció en aquest cas s'han realitzat sota condicions de pH lliure.

De totes les equacions proposades al llarg del temps per diferents investigadors (Knaebel, 1995; Suzuki, 1997), se n'han escollit dues per l'ajust de les dades experimentals: l'equació de Freundlich ($x/M = K_f C^{1/n}$) i l'equació de Langmuir ($x/M = K_n \cdot C / (1 + K_n \cdot C)$). La isoterma de Freundlich i la isoterma de Langmuir són les isoterms més comunament utilitzades per fer l'ajust de les dades obtingudes (Korczak *et al.*, 1989; McKay *et al.*, 1999; Al-Degs *et al.*, 2000; Al-Qodah, 2000; Calvo *et*

al., 2001; Graham *et al.*, 2001; Hirata *et al.*, 2002; Martín *et al.*, 2002 i 2003; Netpradit *et al.*, 2003), tant en els sistemes de tractament d'aigües, com en els de tractament de gasos, pels quals aquestes equacions foren inicialment desenvolupades.

La isoterma de Redlich- Peterson ($x/M = K \cdot n_M \cdot C / (1 + K \cdot C^n)$) i la isoterma de Langmuir-Freundlich ($x/M = A \cdot n_M \cdot C / (1 + A \cdot C)$) s'han trobat aplicades algunes vegades en el camp de l'adsorció de colorants en les referències bibliogràfiques consultades (Al-Qodah, 2000; Tseng *et al.*, 2003). Ambdós autors determinen que l'ajust de les dades d'adsorció es pot dur a terme utilitzant isoterms més senzilles, la isoterma de Langmuir i de Freundlich, respectivament.

Per poder comparar els resultats obtinguts a l'estudiar la capacitat d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents obtinguts a partir de fang i tractats al microones, s'haurà de dur a terme la selecció del model d'isoterma més adequat per a descriure el comportament dels diferents sistemes adsorbent-colorant

Amb l'ajust de les dades experimentals als dos models matemàtics proposats s'han obtingut, en cada cas, els valors dels paràmetres de l'equació utilitzada. A la Figura 74, es mostra una exemple d'aquests ajustos de les dades corresponents als sistemes formats pels sòlids MTA_0.3_200, MTA_0.3_400 i MTA_0.3_800 i els quatre colorants estudiats, a les dues isoterms d'adsorció considerades: la isoterma de Freundlich i la isoterma de Langmuir.

A la Taula 20, es resumeixen els resultats obtinguts pels quatre colorants en ajustar les dades experimentals obtingudes pels diferents sistemes adsorbent-colorant a la isoterma de Langmuir, així com l'expressió de la mateixa. Al costat dels paràmetres de l'equació es troba també el coeficient de regressió (r^2) corresponent.

Primer de tot cal indicar que en el cas del sòlid adsorbent obtingut a partir de fang al que se li ha addicionat 0.5 ml H₂SO₄/g ST i s'ha tractat al microones a diferents potències no ha sigut possible dur a terme el càlcul dels paràmetres de la isoterma de Langmuir corresponents a l'ajust dels resultats obtinguts pel sistema format per aquest sòlid adsorbent i el colorant Vermell Maxilón. Sota les condicions experimentals en les que s'han dut a terme les proves d'adsorció, la concentració residual de colorant en sistema format pel sòlid MTA_0.5-Vermell Maxilón es troba per sota dels límits de detecció, és a dir, es produeix una eliminació del 100% del colorant present. Aquests resultats fan que no sigui possible fer un ajust de l'isoterma de Langmuir, ni a cap altre isoterma, tal i com es veurà en els següents apartats. Cal recordar que per fer l'ajust de les diferents isoterms és necessari representar les dades corresponents a la quantitat de colorant adsorbida per pes d'adsorbent (x/M (mg/g)) en funció de la concentració de colorant en equilibri (C_e), per tant al no disposar d'aquesta última dada no es possible realitzar l'ajust per les diferents isoterms d'aquest sistema adsorbent-colorant.

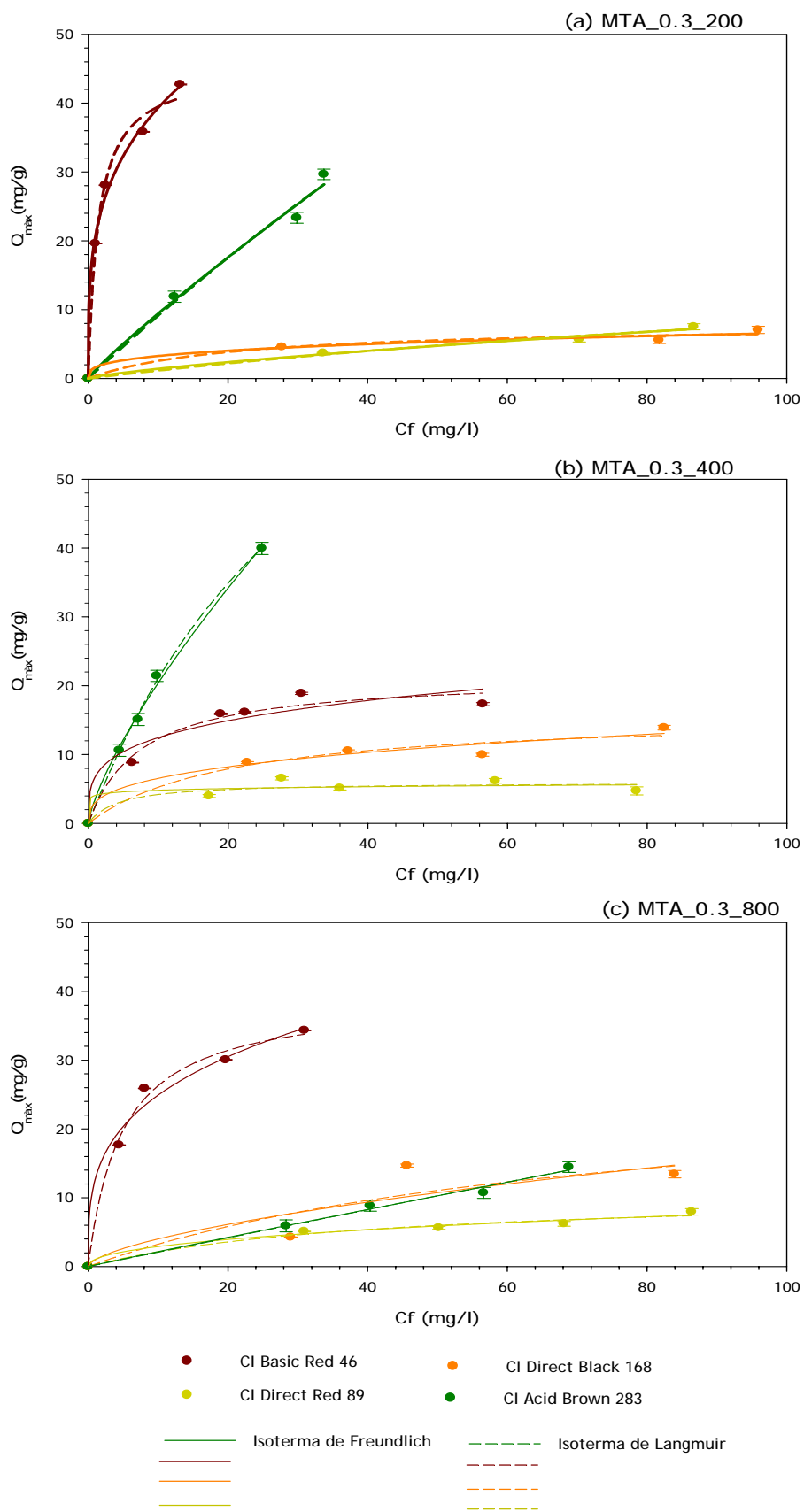


Figura 74. Ajust de les dades experimentals a la isoterma de Freundlich i de Langmuir pels sistemes formats pels sòlids MTA_0.3_200, MTA_0.3_400 i MTA_0.3_800 i cadascun dels quatre colorants investigats.

En base als coeficients de correlació (r^2) (Taula 20), calculats al aplicar el model de Langmuir, es pot considerar que aquest model descriu bé el comportament dels diferents sistemes adsorbent-colorant, en tots els casos els coeficients de regressió són $r^2 > 0.9$. Es pot apreciar però, que cada sistema adsorbent-colorant suposa una situació diferent. De tots els colorants estudiats, són els sistemes formats pel colorant Vermell Maxilón els que presenten un millor coeficient de regressió, mentre que els sistemes formats pel colorant Marró Lanacron són els que presenten un pitjor ajust a la isoterma de Langmuir.

La Taula 21 resumeix els paràmetres obtinguts per a la isoterma de Freundlich. Aquest model considera les superfícies d'adsorció heterogènies, i l'adsorció més enllà d'una capa de molècules de colorant adsorbides, és a dir no assumeix una adsorció en monocapa. Aquesta equació però no té consistència termodinàmica.

El millor ajust per la isoterma de Freundlich el donà el colorant Vermell Maxilón, mentre que els altres tres colorants presenten coeficients de regressió intermedis. En tots els casos els coeficients de regressió són superiors a 0.9 indicant un bon ajust de les dades experimentals a la isoterma de Freundlich. Aquest ajust (Taula 21) és igual o inferior a l'ajust obtingut al aplicar la isoterma de Langmuir (Taula 20) pels diferents sistemes adsorbent-colorant.

Si ens fixem en els valors obtinguts per K (Taula 21), constant que expressa l'afinitat de l'adsorbent per una espècie determinada. Es pot veure que aquestes varien molt en funció del tipus de colorant adsorbit i també del tipus de sòlid utilitzat durant el procés d'adsorció. Cal indicar, però que de forma general, són els sistemes adsorbent-colorant formats amb els colorants Vermell Maxilón i Marró Lanacron els que presenten uns valors de K més elevats. Per tant semblaria indicar que els sòlids adsorbent obtinguts a partir de fangs sota diferents condicions experimentals presenten una major afinitat cap a aquests dos colorants. Tot i així, en els següents apartats es durà a terme un estudi més detallat per confirmar aquest comportament.

Mckay (1996) ha interpretat el coeficient $1/n$ com una mesura de la heterogeneïtat de l'adsorbent. El rang de valors d'aquest coeficient es troba entre 0 i 1, en el cas de superfícies molt heterogènies el valor de $1/n$ és molt proper a zero. Els resultats obtinguts semblen indicar que l'heterogeneïtat dels llocs d'adsorció depèn tant del tipus d'adsorbent com del colorant adsorbit.

El sistema format pel sòlid MTA_0 tractat a 200 W i el colorant Escarlata Solofenil, presenta un valor de $1/n$ molt proper a 1, aquest valor elevat del coeficient indica de forma general que en aquest cas els llocs d'adsorció en el sòlid MTA_0_200 pel colorant Escarlata Solofenil són molt més homogenis que no pas en el cas dels altres colorants estudiats

Taula 20 Paràmetres de l'equació de Langmuir ($x/M = K \cdot n / (n_m + K \cdot n)$) per als diferents sistemes adsorbent - colorant

Tipus de solid	Potència (W)	Cl Basic Red 46	Cl Acid Brown 283	Cl Direct Red 89	Cl Direct Black 168								
						n_m (mg/g)	K (l/g)	r^2	n_m (mg/g)	K (l/g)	r^2	n_m (mg/g)	K (l/g)
200	0	23.092	0.05175	0.9904	34.219	0.1564	0.9591	46.831	0.00134	0.9672	21.788	0.0339	0.9995
		22.555	0.03706	0.9943	11.527	8.478	0.9803	10.187	0.0080	0.9759	8.691	0.0477	0.9985
400	0	25.078	0.0243	0.9808	21.617	0.0268	0.9761	55.500	0.0022	0.9987	7.708	0.0389	0.9715
		51.716	0.01713	0.9982	5.337	0.2136	0.9816	4.419	0.05813	0.9527	11.959	0.0178	0.9954
800	0	32.966	0.02094	0.9999	29.534	0.0172	0.9661	4.617	0.1107	0.9869	13.563	0.0860	0.9839
		18.129	0.09278	0.9977	44.744	0.0787	0.9891	13.407	0.04166	0.9733	32.174	0.0187	0.9840
200	0	45.229	0.6865	0.9909	32.496	0.0438	0.9948	22.792	0.00530	0.9858	7.849	0.0479	0.9679
		21.399	0.1343	0.9746	51.726	0.07706	0.9309	7.969	0.05531	0.9975	17.543	0.0507	0.9916
800	0	39.065	0.2054	0.9930	42.459	0.0061	0.9945	10.853	0.02461	0.9721	37.676	0.00392	0.9911
		102.964	0.0447	0.9474	43.672	0.4581	0.9999	28.434	2.2383	0.9810			
300	0	157.460	0.0300	0.9438	10.347	0.0821	0.9585	98.338	0.0473	0.9822			
		29.748	0.0556	0.9745	15.116	0.1328	0.9535	46.523	0.0151	0.9574			
600	0	48.152	0.0191	0.9762	12.882	0.0899	0.9916	62.486	0.0144	0.9916			
		37.536	0.0177	0.9822	9.198	0.2468	0.9948	71.484	0.0093	0.9998			

Taula 21 Paràmetres de l'equació de Freundlich ($K/M \cdot K \cdot C$ $F^{1/n}$) per als diferents sistemes adsorbent -colorant

Tipus de sòlid	CI Basic Red 46			CI Acid Brown 283			CI DirectRed 89			CI DirectBlack 168				
	Potència (W)	(ml H ₂ SO ₄ /gST)	F^2	K (mg/g)	1/n (l/g)	F^2	K (mg/g)	1/n (l/g)	F^2	K (mg/g)	1/n (l/g)	F^2		
200			2.817	0.4617	0.9986	10.39	0.2168	0.9215	0.06328	0.9751	0.9672	1.959	0.1670	0.9992
			300	2.116	0.4950	0.9995	11.41	8.78266	0.9799	0.1631	0.7297	0.9685	1.155	0.4221
400	0		1.743	0.5573	0.9816	1.596	0.5168	0.9922	0.3247	0.6330	0.9999	1.275	0.3520	0.9668
			600	1.443	0.7320	0.9959	3.188	0.09805	0.9785	0.7929	0.3555	0.9990	0.609	0.563
800			1.498	0.6201	0.9991	1.257	0.6046	0.9494	1.860	0.1832	0.9904	3.492	0.2902	0.9856
			400	0.06	3.851	0.3484	0.9979	6.049	0.4887	0.9747	2.447	0.3301	0.9751	1.748
200			20.50	0.2826	0.9955	1.182	0.9011	0.9882	0.2456	0.7569	0.9887	1.613	0.3059	0.9731
			400	0.3	6.863	0.2592	0.9350	6.648	0.5066	0.9288	1.402	0.3642	0.9998	3.7494
800			12.72	0.2919	0.9861	0.2351	0.9658	0.9897	1.059	0.4386	0.9804	0.2565	0.8108	0.9932
			200		5.8152	0.7295	0.9474	20.6876	0.2257	0.9978	16.5869	0.1843	0.9585	
300			4.7238	0.7957	0.9358	3.3855	0.2254	0.9419	5.7733	0.7342	0.9853			
			400	0.5	5.246	0.3644	0.9745	5.3033	0.2320	0.9411	1.7204	0.6243	0.9986	
600			2.1015	0.6199	0.9711	3.2133	0.3054	0.9922	1.3712	0.7710	0.9946			
			800		1.2803	0.6693	0.9728	5.0717	0.1316	0.9946	1.0307	0.7948	0.9999	

En els cas del colorant Vermell Maxilón, els valors del coeficient $1/n$ semblen indicar un augment de la heterogeneïtat dels llocs d'adsorció del colorant al augmentar el grau d'impregnació del sòlid ($g_i = \text{ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$). Aquest augment de l'heterogeneïtat dels llocs d'adsorció es pot relacionar tant amb les característiques superficials dels sòlids com amb les propietats del colorant.

Com es pot veure pels resultats obtinguts amb l'ajust de les diferents isoterms (isoterma de Langmuir i de Freundlich), cada sistema adsorbent-colorant representa una situació diferent. Per això es creu important estudiar l'efecte que pot tenir la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang i la potència aplicada durant l'etapa de tractament mitjançant microones sobre la capacitat d'adsorció dels diferents sòlids.

Tot i que cada equació parteix de supòsits diferents, tant l'equació de Langmuir com l'equació de Freundlich es consideren vàlides per a descriure els diferents sistemes adsorbent-colorant. Donat que els coeficients de correlació obtinguts per l'equació de Langmuir són, en general, millors que els obtinguts per l'equació de Freundlich i que a partir dels valors de capacitat d'adsorció màxima (Q_{max}) que s'obtenen a partir de l'equació de Langmuir es poden comparar de forma més simple els resultats obtinguts pels diferents sistemes adsorbent-colorant, el model escollit hauria de ser el de Langmuir.

La utilització d'aquest model amb el qual es treballa normalment en els sistemes de tractament d'aigües (Korckzak *et al.*, 1989; McKay *et al.*, 1999; Al-Degs *et al.*, 2000; Al-Qodah, 2000) permetrà comparar més fàcilment els resultats d'aquest estudi amb altres valors trobats a la bibliografia.

7.2.3 ANÀLISI ESTADÍSTIC PER A LA DETERMINACIÓ DE LES VARIABLES SIGNIFICANTS.

La capacitat d'adsorció màxima ($Q_{\text{màx}}$) obtinguda a partir de la isoterma de Langmuir, serà el paràmetre utilitzat per a du a terme l'estudi de l'efecte de la potència aplicada i de la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang durant l'etapa de tractament sobre la capacitat d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents obtinguts.

A partir d'aquests valors de capacitat d'adsorció màxima (Q_{max}) es pot definir la matriu completa del disseny d'experiments, amb cadascuna de les variables d'entrada i les seves corresponents variables de sortida (Taula 22).

Taula 22. Matriu que descriu el disseny experimental dut a terme i capacitats d'adsorció màxima obtingudes pels diferents sistemes adsorbent-colorant.

Tipus de sòlid		Capacitat d'adsorció màxima (mg/g)			
Potència (X ₁)	Grau d'impregnació (X ₂)	Vermell Maxilón (Y ₁)	Marró Lanacron (Y ₂)	Escarlata Solofenil (Y ₃)	Negre Sella (Y ₄)
+1	-1	32.97	1.3	4.62	13.6
0	-1	25.1	1.6	55.5	7.7
-1	-1	23.1	10	46.8	21.79
+1	0	39	42.46	10.9	37.68
0	0	21.4	51.7	7.97	17.5
-1	0	45	32.5	22.79	7.9
+1	+1	128.4	37.5	9.2	71.48
0	+1	127.8	29.8	15.1	46
-1	+1	129.3	103	43.7	28.4

A partir dels valors de capacitat d'adsorció màxima que componen la matriu de disseny, es du a terme l'ajust del model proposat (Equació 6) a les dades experimentals. Els resultats d'aquest ajust per a cadascun dels colorants estudiats es mostren en la Taula 23, conjuntament amb el coeficient de regressió de cadascun dels ajustos.

Els coeficients de correlació (r^2) dels diferents sistemes adsorbent-colorant, indiquen que són els sistemes formats pels colorants Vermell Maxilón i Negre Sella els que s'ajusten millor al model proposat pel disseny experimental. Els coeficients de correlació (r^2) entre les capacitats d'adsorció màxima calculades pel model i les determinades experimentalment són de 0.989, amb un error estàndard associat al model del 7.66% i de 0.966 amb un error estàndard del 5.48%, pel colorant Vermell Maxilón i Negre Sella, respectivament.

Pels colorants Marró Lanacron i Escarlata Solofenil, els valors de correlació (r^2) obtinguts no són tant bons, essent el colorant Escarlata Solofenil el que presenta una pitjor correlació entre els valors de $Q_{\text{màx}}$ calculats teòricament i els valors experimentals (Taula 23). L'error estàndard associat al model és del 20.08% pel colorant Marró Lanacron i del 13.08% pel colorant Escarlata Solofenil.

Taula 23. Resultats obtinguts al ajustar l'equació del disseny experimental per a cadascun dels colorants considerats

Colorant	Equació ajustada						Coeficient de regressió
	$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$						
	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}	r^2
Vermell Maxilón (Y ₁)	44.96	-0.122	-135.67	0.03596	710.67	0.000123	0.989
Marró Lanacron (Y ₂)	4.3	0	277.23	0	-215.70	-0.138	0.703
Escarlata Solofenil (Y ₃)	57.93	-0.0477	-166.28	0	280.67	0	0.683
Negre Sella (Y ₄)	22.71	-0.03855	-88.40	3.443e-5	166.08	0.159	0.966

Per tal de determinar l'efectivitat d'aquest models dins de la regió estudiada s'han realitzat una sèrie d'experiments utilitzant diferent nivells de potència i de grau d'impregnació. Els resultats obtinguts pels diferents sistemes adsorbent-colorant es comparen amb els predits pels diferents models (Taula 24). Per a cada valor de Q_{\max} predit també s'ha inclòs el valor de l'error estàndard de la predicció. L'error estàndard associat a la predicció dels valors de Q_{\max} pels colorants Vermell Maxilón i Negre Sella és inferior al que presenten els colorants Marró Lanacron i Escarlata Solofenil, aquest fet està degut al millor ajust del model teòric a les dades experimentals per aquests dos colorants (Taula 23).

Els resultats de la Taula 24, indiquen que els quatre models teòrics considerats prediuen correctament els valors de Q_{\max} . Per tant, dins de la regió estudiada el model proposat pel disseny experimental és efectiu i pot ser utilitzat per a descriure el comportament dels diferents sistemes adsorbent-colorant.

Taula 24. Comparació entre els valors de Q_{\max} obtinguts experimentalment pels diferents sistemes adsorbent-colorant amb els valors de Q_{\max} teòrics. (Potència =400 W).

Colorants	Q_{\max} (mg/g)	Grau d'impregnació (ml H ₂ SO ₄ /g ST)		
		0	0.3	0.5
Vermell Maxilón (Y ₁)	Experimental	25.1	21.4	127.8
	Teòrica	20.9±9.9	29.7±9.8	123.6±9.9
Marró Lanacron (Y ₂)	Experimental	ND	51.7	29.8
	Teòrica	ND	42.7±28	59.3±28.1
Escarlata Solofenil (Y ₃)	Experimental	55.5	7.97	15.1
	Teòrica	38.9±16.1	17.1±16.1	25.9±16.1
Negre Sella (Y ₄)	Experimental	7.7	17.5	46
	Teòrica	12.9±6.9	16.4±6.8	41.8±6.8

A partir de l'ajust de les dades experimentals a l'equació del disseny experimental es poden obtenir les superfícies de resposta per a cadascun dels colorants. Aquestes superfícies de resposta indiquen la variació de la capacitat d'adsorció màxima en funció de la potència aplicada i el grau d'impregnació, tenint en compte el model utilitzat en el disseny experimental. Les superfícies de resposta obtingudes per a cadascun dels colorants es presenten en les Figures 75, 76, 77 i 78.

Els paràmetres obtinguts en l'ajust del model del disseny experimental, conjuntament amb els gràfics que descriuen les superfícies de resposta, permetran dur a terme la discussió dels efectes de la potència i el grau d'impregnació sobre la capacitat màxima d'adsorció.

Els resultats de la Taula 23, indiquen que tant la magnitud de l'efecte de la potència i del grau d'impregnació, com el seu signe (positiu o negatiu), difereixen en funció del tipus de colorant estudiat. Així es distingeix clarament el comportament del colorant bàsic i de tipus catiònic (Vermell Maxilón), mentre que entre els colorants aniònics s'estableixen diferències segons el tipus: àcid (Marró Lanacron); i directe (Escarlata Solofenil i Negre Sella).

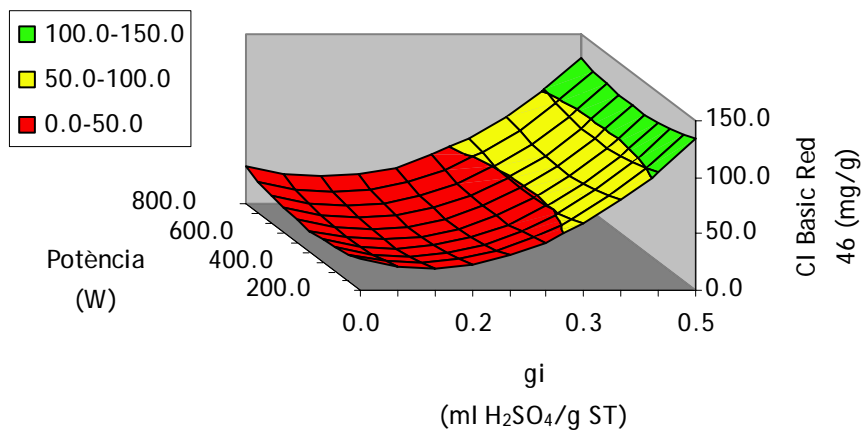


Figura 75. Superfície de resposta obtinguda a l'ajustar l'equació del model utilitzat en el disseny experimental pell colorant Vermell Maxilón.

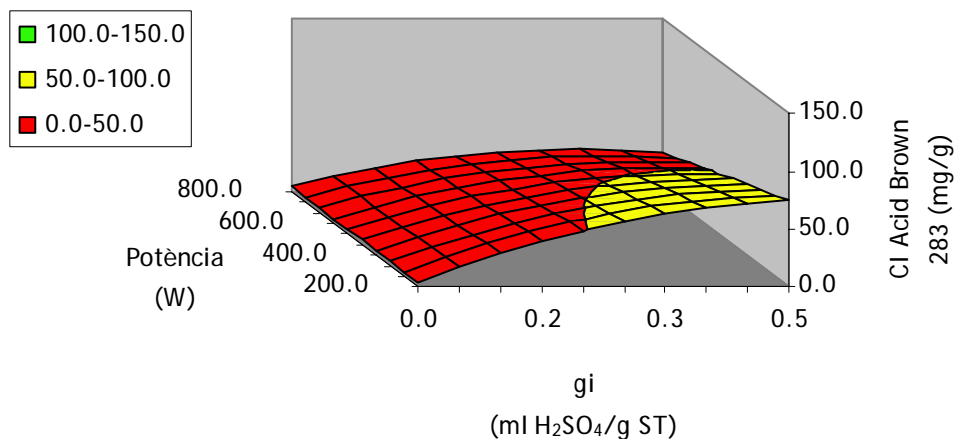


Figura 76. Superfície de resposta obtinguda a l'ajustar l'equació del model utilitzant en el disseny experimental pel colorant Marró Lanacron.

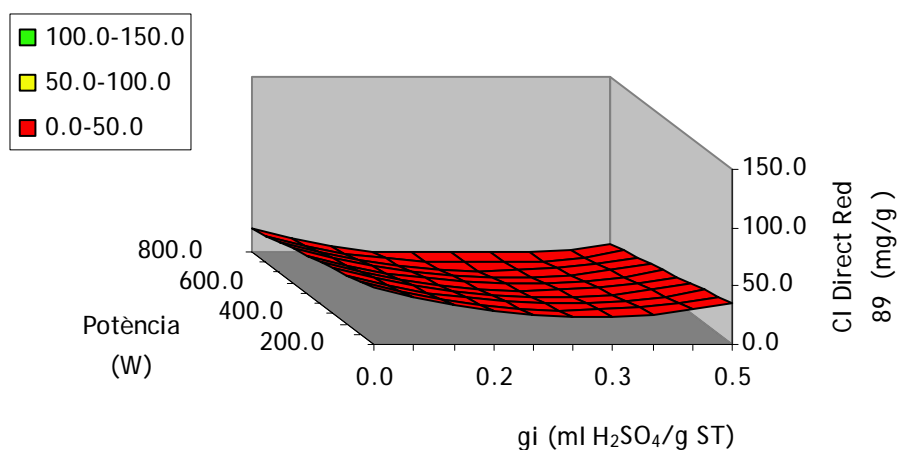


Figura 77. Superfície de resposta obtinguda a l'ajustar l'equació del model utilitzat en el disseny experimental pel colorant Escarlata Solofenil.

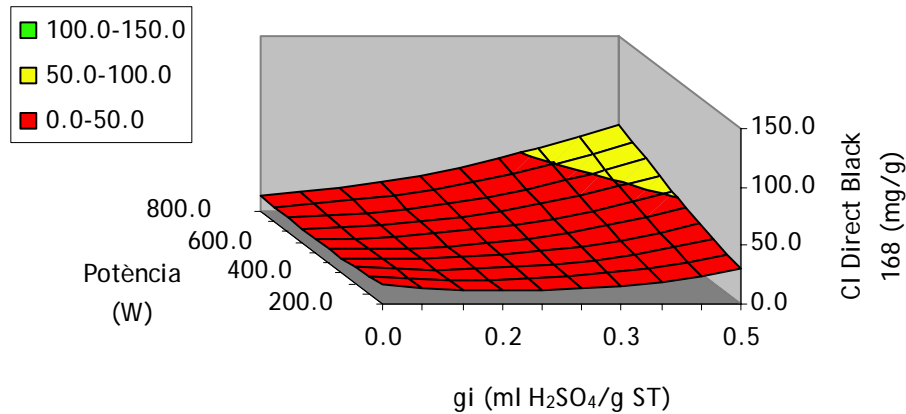


Figura 78. Superfície de resposta obtinguda a l'ajustar l'equació del model utilitzat en el disseny experimental pel colorant Negre Sella.

Reife et al.(1996) ja indica que l'adsorció de colorants principalment depèn de les propietats del colorant (tipus i estructura molecular, nombre i posició de substituents en la molècula de colorant). Segons aquest autor, l'adsorció augmenta per la presència de grups hidroxil, nitro i azo, però decreix per la presència de grups sulfònics.

Aquest fet explicaria els alts valors de $Q_{m\grave{a}x}$ que presenta el colorant Vermell Maxilón, un colorant de tipus catiónic i bàsic, sense cap grup sulfònic i amb un grup azo (Taula 18). Seguit del colorant Marró Lanacron, colorant aniónic i àcid, però que presenta un grup azo i un grup sulfònic en la seva estructura. Els colorants aniónics i de tipus directe, Escarlata Solofenil i Negre Sella, són els que presenten uns valors de $Q_{m\grave{a}x}$ menys elevats (Figura 77, Figura 78). Aquests són els colorants que presenten un nombre de grups sulfònics més elevats, essent el colorant Negre Sella amb tres grups azo i tres grups sulfònics el que presenta uns valors de $Q_{m\grave{a}x}$ superiors al Escarlata Solofenil amb quatre grups sulfònics i dos grups azo.

De les dues variables d'entrada considerades: nivell de potència (X_1) i grau d'impregnació (X_2), és el grau d'impregnació la variable que té un efecte més important sobre la capacitat d'adsorció dels quatre colorants, tal i com indiquen els coeficients b_2 i b_{22} en comparació a b_1 i b_{11} (Taula 23). Pel contrari, el nivell de potència únicament té cert efecte en la capacitat d'adsorció d'un dels quatre colorants, concretament el Vermell Maxilón, pel colorant Marró Lanacron té un efecte nul, i en el cas dels colorants Escarlata Solofenil i Negre Sella l'efecte d'aquesta variable és molt petit.

En el cas del colorant Vermell Maxilón, la potència i el grau d'impregnació tenen un efecte negatiu sobre els valors de $Q_{m\grave{a}x}$, tal i com indiquen els paràmetres $b_1=-0.112$ i $b_2=-135.67$. El terme quadràtic associat a la potència és pràcticament nul ($b_{11}=0.03596$), mentre que el terme quadràtic corresponent al grau d'impregnació té un efecte positiu i molt elevat ($b_{22}=710.60$), aquest paràmetre fa que en conjunt el grau d'impregnació tingui un efecte positiu i molt important sobre la capacitat d'adsorció d'aquest colorant, tal i com mostra la Figura 75, augmentant la capacitat d'adsorció d'aquest colorant al augmentar el grau d'impregnació del sòlid.

Del colorants aniónics, la capacitat d'adsorció màxima del colorant àcid, Marró Lanacrón no es veu afectada per la variació del nivell de potència. El paràmetre ($b_2=277.23$) corresponent al grau d'impregnació indica, que aquest té un efecte important i positiu sobre la $Q_{m\grave{a}x}$ d'aquest colorant. El terme quadràtic ($b_{22}=-215.70$) corresponent al grau d'impregnació és del mateix ordre però de signe contrari al terme lineal. L'efecte d'aquest terme s'observa en la Figura 76, on hi ha una lleugera davallada de la superfície de resposta a graus d'impregnació elevats. A l'efecte de la interacció dels dos factors (X_1 i X_2) li correspon un valor ($b_{12}=-0.138$) inferior al que presenta el grau d'impregnació (b_2), però superior al de la potència (b_1), indicant que dins la regió de variabilitat estudiada la interacció entre aquest dos factors es força important respecte la potència, el que podria explicar la lleugera variació que hi ha en els valors de $Q_{m\grave{a}x}$ a l'augmentar la potència a graus d'impregnació elevats.

L'efecte de les dues variables: potència i grau d'impregnació, és molt similar pels dos colorants aniónics de tipus directe considerats, Escarlata Solofenil i Negre Sella, essent els valors dels diferents paràmetres més elevats pel colorant Escarlata Solofenil.

La potència té un efecte negatiu sobre la $Q_{m\grave{a}x}$ dels colorant aniónics de tipus directe, tal i com indiquen els valors del paràmetre b_1 (Taula 23). Per altre banda, els valors del paràmetre lineal corresponent al grau d'impregnació (b_2) indiquen que aquesta variable té un efecte negatiu sobre la capacitat d'adsorció d'aquests dos colorants. Al igual que succeïa en el cas del colorant Vermell Maxilón, el terme quadràtic (b_{22}) associat al grau d'impregnació té un efecte positiu sobre la capacitat d'adsorció dels dos colorants. Aquest efecte oposat dels dos termes, lineal i quadràtic, fa que la $Q_{m\grave{a}x}$ per aquests dos colorants de tipus directe, pràcticament no es vegi afectada per la variació del grau d'impregnació. Indicar però, que en el cas del colorant Negre Sella el paràmetre corresponent a la interacció entre el grau d'impregnació i la potència ($b_{12}=0.159$) és superior a l'efecte del nivell de potència ($b_1=-0.03855$), el que podria explicar que a valors de grau d'impregnació elevats al augmentar la potència, augmenti lleugerament la capacitat d'adsorció per aquest colorant (Figura 78).

De forma general es pot concloure que de les dues variables estudiades, és el grau d'impregnació del sòlid adsorbent la variable que té un efecte més important sobre la capacitat d'adsorció dels diferents colorants. Essent molt més important aquest efecte en el cas del colorant catiónic de tipus bàsic (Vermell Maxilón).

El nivell de potència aplicat durant el procés de tractament del fang té un efecte molt reduït si es compara amb el grau d'impregnació, tot i així, aquesta variable no serà descartada alhora de dur a terme l'avaluació de les condicions òptimes per a l'obtenció d'adsorbents aplicats a l'eliminació de colorants. La decisió de no descartar aquesta variable s'ha pres tenint en consideració els resultats obtinguts en el Capítol 6, on s'ha determinat que el nivell de potència té un efecte important sobre l'eficiència i el temps de tractament del fang.

7.2.4 AVALUACIÓ DE LES CONDICIONS ÒPTIMES PER A L'OBTENCIÓ D'ADSORBENTS APLICATS A L'ELIMINACIÓ DE COLORANTS.

A partir dels resultats obtinguts al ajustar el model utilitzat en el disseny experimental a les dades experimentals obtingudes pels diferents sistemes adsorbent-colorant (Taula 23) i observant les gràfiques corresponents a les superfícies de resposta (Figura 75, Figura 76, Figura 77, Figura 78), es dedueix que les condicions de treball, potència aplicada i grau d'impregnació, òptimes dependran en gran mesura del tipus de colorant. Per tant, l'avaluació de les condicions òptimes per a l'obtenció d'adsorbents, és dur a terme considerant cada colorant per separat. L'objectiu de l'avaluació de les condicions òptimes, en un primer moment és determinar les condicions de potència i grau d'impregnació en que s'haurien de treballar durant l'etapa de tractament del fang per tal d'obtenir el millor sòlid adsorbent per a cadascun dels colorants.

La Taula 25 mostra els resultats obtinguts en el procés d'avaluació de les condicions òptimes per a l'obtenció d'adsorbents. Es pot veure com per tres dels colorants considerats Vermell Maxilón, Marró Lanacron i Escarlata Solofenil, la potència de tractament òptima és la de 200 W. Cal indicar, que tal i com ja s'ha comentat al Capítol 6, la utilització d'aquest nivell de potència durant l'etapa de tractament del fang mitjançant microones representa allargar el temps de tractament de manera considerable, així com una reducció molt important de la eficiència energètica del procés quan es compara amb els altres nivells de potència considerats. En el cas del colorant Negre Sella, el nivell de potència òptim, correspon a la màxima potència utilitzada en el procés de tractament, 800 W.

Pel que fa al grau d'impregnació ($g_i = \text{ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$), per tres dels quatre colorants estudiats: Vermell Maxilón, Marró Lanacron i Negre Sella, és el sòlid al qual se li ha addicionat la màxima quantitat d'àcid sulfúric durant l'etapa de tractament del fang ($g_i = 0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$) el que presenta un valor de capacitat d'adsorció màxima (Taula 25). En el cas del colorant Escarlata Solofenil, és el sòlid obtingut a partir de fang al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric el que presenta una major capacitat d'adsorció respecte aquest colorant.

Taula 25. Condicions de l'etapa de tractament mitjançant microones: potència i grau d'impregnació que permeten obtenir el millor adsorbent per a cadascun dels colorants estudiats, així com els valors de capacitat d'adsorció màxim obtinguts a partir del model.

Colorant	Condicions òptimes		Capacitat màxima d'adsorció
	Potència (W)	Grau impregnació ($g_i = \text{ml H}_2\text{SO}_4/\text{g ST}$)	$Q_{\text{màx}}$ (mg/g)
Vermell Maxilón	200	0.5	131.30
Marró Lanacron	200	0.5	75.60
Escarlata Solofenil	200	0	48.38
Negre Sella	800	0.5	75.82

Un cop determinades les condicions que s'haurien de utilitzar durant l'etapa de tractament del fang per tal d'obtenir el millor sòlid adsorbent per a cadascun dels colorants estudiats, s'ha considerat interessant determinar les condicions d'operació que permeten obtenir el millor sòlid adsorbent per a tots els colorants.

El sòlid adsorbent obtingut al assecat el fang a la potència de 200 W i al qual se li ha addicionat la màxima quantitat d'àcid sulfúric ($g_i=0.5 \text{ ml H}_2\text{SO}_4/g \text{ ST}$) és el que presenta els màxims valors de capacitat d'adsorció pels quatre colorants considerats (Taula 26).

Taula 26. Condicions del procés que permeten obtenir el millor adsorbent pels quatre colorants considerats, així com els resultats obtinguts al utilitzar la potència a la que li correspon el màxim valor de eficiència energètica.

Condicions del procés		Capacitats d'adsorció màximes $Q_{m\grave{a}x}$ (mg/g)			
Potència (W)	Grau d'impregnació ($g_i=\text{ml H}_2\text{SO}_4/g \text{ ST}$)	Vermell Maxilón	Marró Lanacron	Escarlata Solofenil	Negre Sella
200	0.5	133.69	75.56	35.38	29.63
400	0.5	122.46	61.46	25.85	41.93

Al nivell de potència de 200 W, tal i com s'indica en el Capítol 6, li correspon el mínim valor d'eficiència energètica (21.94 %) i el màxim valor de temps de tractament (455 min), això fa que tot i que sigui al utilitzar aquesta potència durant l'etapa de tractament quan es produeixi el millor adsorbent per a tots quatre colorants, es consideri la possibilitat d'utilitzar un altre nivell de potència.

A l'iniciar l'estudi estadístic de les dades experimentals obtingudes al du a terme l'adsorció de colorants utilitzant els diferents sòlids adsorbents produïts en l'etapa de tractament del fang mitjançant microones, ja s'ha indicat que el nivell de potència al que li corresponia el valor d'eficiència energètica màxima (58.79%) i el mínim temps de tractament (75 min) és el de 400 W. Aquest fet ha portat a avaluar els valors de capacitat d'adsorció màxima que s'obtidrien segons els models del disseny experimental si enlloc d'utilitzar el nivell de potència de 200 W, s'utilitzés el de 400 W. Els resultats obtinguts es mostren en la Taula 26. Per tres dels quatre colorants considerats, Vermell Maxilón, Marró Lanacron i Escarlata Solofenil, s'observa una disminució en el valor de capacitat d'adsorció màxima, la reducció és del 8.40, 18.65 i 26.94%, respectivament. Mentre que en el cas del colorant Negre Sella, el fet d'augmentar la potència aplicada de 200 W a 400 W implica un augment del 39.34% en el valor de capacitat d'adsorció màxima. Aquest comportament de la capacitat d'adsorció al augmentar la potència de tractament ja era d'esperar si es prenen en consideració els valors de potència òptims per a l'obtenció del millor adsorbent per a cadascun dels colorants (Taula 25). En el cas dels colorants, Vermell Maxilón, Marró Lanacron i Escarlata Solofenil, la potència òptima és la de 200 W, i per tant, l'augment del nivell de potència a 400 W, era d'esperar que impliqués una reducció en el valors de capacitat d'adsorció màxima per a aquests colorants, pel contrari en el cas del colorant Negre Sella, el nivell de potència òptim per a

la producció del millor adsorbent és el de 800 W, per tant un increment del nivell de potència suposa un increment en el valor de capacitat d'adsorció per aquest colorant.

Les avantatges econòmiques que suposa la utilització del nivell de potència de 400 W, respecte l'ús del nivell de potència de 200 W durant l'etapa de tractament del fang queden clarament reflectides en la següent Taula 27.

Taula 27. Energia consumida i cost econòmic en assecat un quilo de fang (humitat =82.81 %) al qual se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST) en funció de la potència aplicada. (preu energia= 0.07952 €/kWh)

Potència (W)	Velocitat evaporació (Kg H_2O/h)	Energia d'evaporació (kW)	Energia consumida (kWh / Kg fang)	Cost (€/Kg)
200	0.0684	0.044	1.882	0.1497
400	0.368	0.235	0.529	0.0421

Tal i com era d'esperar, l'energia consumida per quilo de fang tractat al utilitzar la potència de 200 W és aproximadament unes quatre vegades més gran que la energia consumida a l'aplicar la potència de 400 W. Com a conseqüència el cost econòmic que suposa assecat un quilo de fang utilitzant el nivell mínim de potència (200 W) és molt més elevat que en el cas d'assecat el fang a 400 W (Taula 27).

Per tant tots els resultats obtinguts al estudiar tant els valors de capacitat d'adsorció màxima pel sòlid obtingut a partir de fang al qual se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST) i tractat al microones a la potència de 400 W, conjuntament amb el cost econòmic associat a aquesta potència de tractament, indiquen que la utilització del sòlid MTA_0.5_400 per a l'adsorció dels diferents colorants estudiats és òptima tant des del punt de vista de capacitat d'adsorció (Taula 26) com des del punt de vista econòmic (Taula 27).

7.3 EFECTE DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL EN LA CAPACITAT D'ELIMINACIÓ DE COLORANTS

La química superficial dels adsorbents és el factor que sembla determinar l'eficàcia per a l'eliminació de colorants (Korczak *et al.*, 1989; Lee *et al.*, 1999; Al-Degs *et al.*, 2000; Graham *et al.*, 2001; Netpradit *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2003), essent la porositat i l'àrea superficial un factor secundari (Wang *et al.*, 1998; Tamai *et al.*, 1999, Pereira *et al.*, 2003).

En aquest apartat el que es pretén és estudiar l'efecte de la naturalesa química dels adsorbents obtinguts a partir dels excedents de fangs biològics, tractats al microones a 400 W de potència als quals se'ls hi han addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric ($g_i=0, 0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) sobre la capacitat d'adsorció dels quatre colorants escollits. Amb la constatació experimental sobre la variació de la composició amb les condicions d'obtenció, es du a terme en

primer lloc la caracterització de la química superficial dels diferents sòlids adsorbents mitjançant valoracions potenciomètriques i IR. Basant-nos en aquests resultats s'avaluarà en segon lloc l'efecte del pH a l'equilibri sobre la capacitat d'adsorció dels quatre colorants escollits.

7.3.1 COMPORTAMENT ÀCID / BASE DELS SÒLIDS ADSORBENTS.

Les principals característiques dels adsorbents utilitzats per a dur a terme l'estudi de l'efecte del pH, ja s'han anat comentat al llarg d'aquest treball. En aquest apartat, únicament es presentaran les corbes de valoració d'aquests sòlids adsorbents, que ens permetran determinar el contingut en grups àcids i bàsic d'aquests sòlids adsorbents (Figura 79), així com els espectres d'IR corresponents a aquests sòlids adsorbents per acabar de corroborar la presència d'aquest tipus de grups en la superfície dels diferents sòlids adsorbents.

Les valoracions potenciomètriques dels grups bàsic i àcids dels diferents sòlids adsorbents es mostren en la Figura 79. Els pendents relativament suaus de les corbes (Figura 79), indiquen una presència moderada de grups bàsics (Figura 79(a)) i una presència més important de grups àcids (Figura 79(b)). Si es comparen les corbes de valoració dels grups bàsics pel diferents sòlids adsorbents amb la corba de referència, s'observa com la quantitat de grups bàsics augmenta al disminuir la quantitat de àcid sulfúric addicionat al fang. Tot i així, cal indicar que tot i el major nombre de grups bàsics presents a la superfície de l'adsorbent obtingut a partir de fang al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric, el seu contingut no difereix molt del contingut en grups bàsics dels altres tres sòlids adsorbents (Figura 79(a)).

Tal i com era d'esperar, la quantitat de grups àcids que presenten els sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs, augmenta a mesura que augmenta la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang (Figura 79(b)). Aquests resultats concorden amb els obtinguts per Cox *et al.*, (1999), aquest autor detecta un augment de la presència de grups àcids en la superfície d'un carbó actiu a mesura que augmenta la concentració de l'àcid sulfúric addicionat. Dins d'aquests grups àcids, Cox *et al.*, (1999) detecta una presència majoritària de grups de tipus carboxílic.

La forma de les corbes de valoració dels grups àcids i bàsic, indica que no existeixen punts d'inflexió definits, aquest descens suau de la corba de valoració al augmentar la quantitat d'HCl i NaOH addicionada, suggereix la presència de grups amb un pK molt proper. En el cas dels grups àcid aquest podrien ser del tipus carboxílic o fenòlic, sense oblidar la contribució de la matèria inorgànica que contenen els diferents sòlids adsorbents.

Indicar que en el cas dels sòlids adsorbents MTA_0.06 i MTA_0.3 la corba de valoració dels grups àcids presenta un salt important fins a un valor de pH proper a 10, i una lenta variació del pH en augmentar la quantitat de base addicionada a partir d'aquest punt. Aquest salt no és tant marcat en el cas del sòlid MTA_0.5 (Figura 79 (b)).

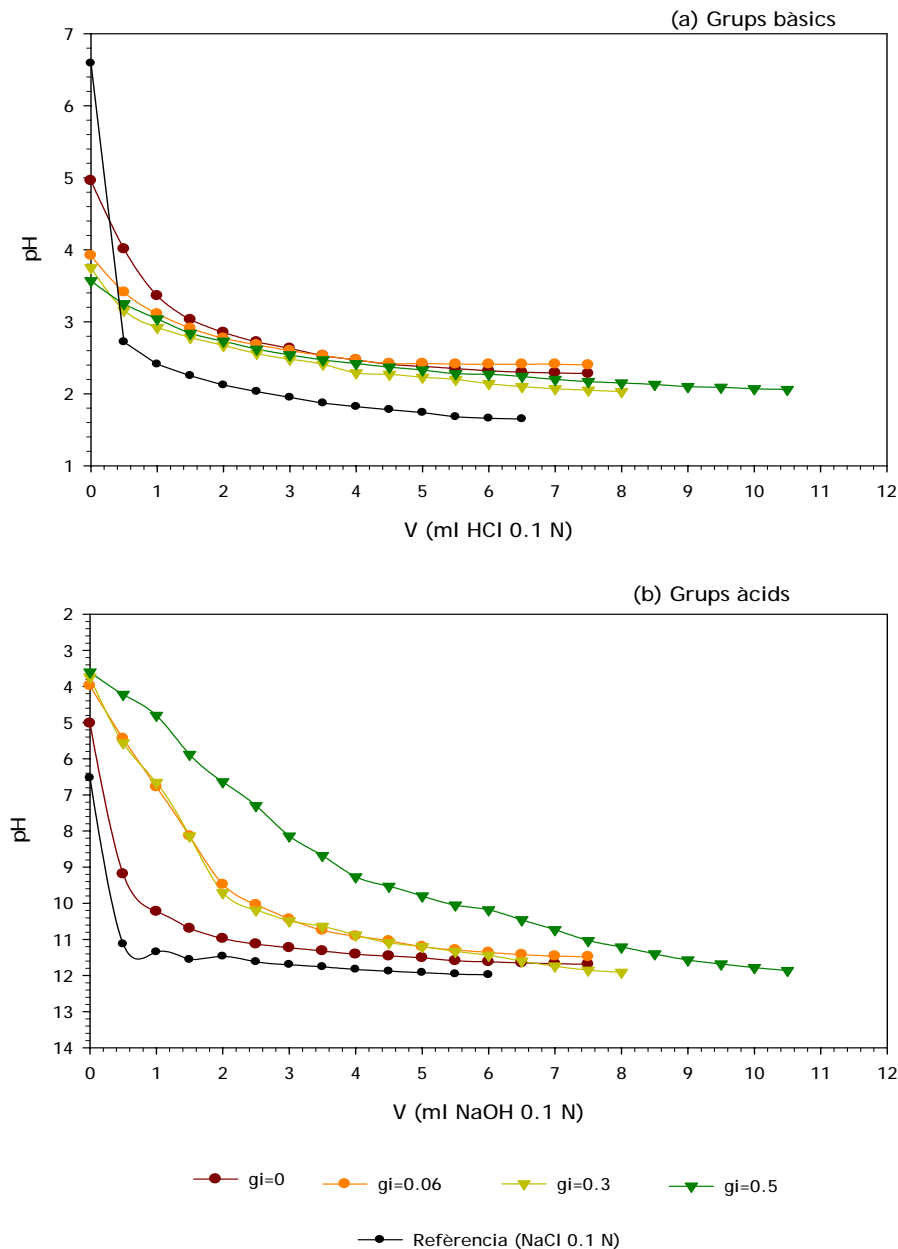


Figura 79. Valoracions dels grups bàsics (a) i grups àcids (b) presents en la superfície dels diferents sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs tractats al microones a la potència de 400 W i als que se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'acid sulfúric.

Qualsevol sòlid amb un contingut d'oxigen en la seva superfície, com és el cas dels sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs, poden crear una càrrega positiva o negativa en la seva superfície. Aquesta càrrega és proporcional al pH de la solució que envolta aquests àtoms d'oxigen continguts en la superfície del sòlid. La càrrega superficial dels diferents sòlids adsorbents s'ha calculat utilitzant el mètode seguit per Martín *et al.* (2003). a partir de la diferència existent entre la corba de valoració del sòlid adsorbent i la corba de valoració del blanc (Capítol 5, apartat 5.2.9). Les dades obtingudes pels diferents sòlids adsorbents considerants es presenten en la Figura 80.

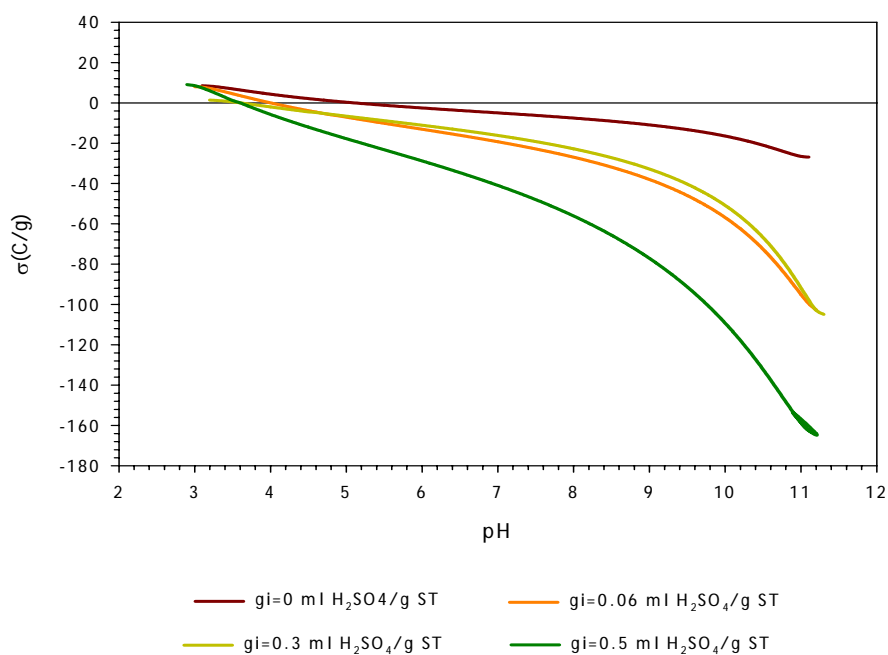


Figura 80. Càrrega superficial dels sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'acid sulfúric i tractats al microones a la potència de 400 W, en funció del pH. Força iònica: NaCl 0.01 N.

La corba corresponent dels sòlids als quals se'ls hi ha addicionat acid sulfúric (gi=0.06, 0.3 i 0.5 ml H₂SO₄/g ST) reflecteix una forta dependència de la càrrega superficial en funció del pH del medi, mentre en el cas del sòlid al qual no se li ha addicionat acid sulfúric (gi=0 ml H₂SO₄/g ST) la dependència de la càrrega superficial en funció del pH és menys important. Únicament a valors de pH àcids els sòlids adquireixen una càrrega superficial positiva. El pH corresponent a una càrrega superficial neta nul·la (pHpzc) varia segons les condicions d'obtenció (Taula 28).

Taula 28. Valors de pHpzc dels sòlids adsorbents obtinguts al aplicar una potència de 400 W.

Grau d'impregnació	pHpzc
0	5.20
0.06	3.90
0.3	3.75
0.5	3.60

Així, s'observa que els valors de pH_{pzc} disminueixen a mesura que augmenta el grau d'impregnació del sòlid. El sòlid al qual no se li ha addicionat H_2SO_4 és el que presenta un valor de pH_{pzc} més elevat, indicant que la superfície del sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST es càrrega negativament a valors de pH més elevats (Figura 80).

Aquest valor més elevat de pH_{pzc} , comparat amb els valors de pH_{pzc} (Taula 28) que presenten els sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST), indica una menor presència de grups de tipus carboxílic (R-COOH) i de tipus fenòlic (R-OH) en la superfície del sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric. Aquests resultats concorden amb els resultats obtinguts en les valoracions dels grups àcids i bàsics, ja que és el sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST el que presenta un menor contingut en aquest tipus de grup, augmentant el contingut del mateixos a mesura que augmenta el grau d'impregnació del sòlid adsorbent (Figura 79(b)).

Els grups carboxílics es dissocien en l'interval de pH comprés entre 3-6, mentre que els grups fenòlics es dissocien a valors de pH superiors a 6. Els sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) comencen a presentar una càrrega superficial negativa a valors de pH propers a tres (Figura 80), mentre que en el cas del sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric comença a valors superiors a 5, aquest fet indica la presència de pocs grups de tipus carboxílic en el sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST). Val a dir que l'augment del contingut de grups carboxílics a l'augmentar la quantitat d'àcid sulfúric addicionat concorda amb els resultats obtinguts per Cox *et al.*, (1999) al valorar un carbó actiu.

Els espectres d'IR obtinguts pels diferents sòlids adsorbents, poden donar certa informació sobre la naturalesa dels grups funcionals localitzats a la superfície dels diferents adsorbents (Figura 81). Les diferències existents entre els grups superficials presents en el sòlid adsorbent al qual no se li ha addicionat sulfúric ($g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST) i els altres tres sòlids adsorbents obtinguts a partir de fang assecat al microones al qual se li ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric ($g_i=0.06$ ml H_2SO_4/g ST) es fan evidents a l'observar la Figura 81.

El sòlid adsorbent obtingut a partir de fang al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST) presenta una banda ampla en el rang de $3000-3500\text{ cm}^{-1}$, aquesta banda està associada a les vibracions d'extensió del grup O-H, com que aquesta banda és propera als 3500 cm^{-1} , aquestes vibracions estan associades amb enllaços d'hidrogen (Boehm, 2002; Cox *et al.*, 1999; Menéndez *et al.*, 1999) i segurament els grups OH presents a la superfície del sòlid adsorbent probablement interactuen amb les molècules d'aigua presents en el medi que envolta el sòlid adsorbent, segons suggereix Cox *et al.*, (1999). Aquesta banda també es present en els espectres d'IR dels sòlids adsorbents als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST).

Les dues bandes que apareixen en el rang d'entre $2930-2850\text{ cm}^{-1}$ en els espectres de IR dels tres sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST), són degudes a les vibracions simètriques i asimètriques corresponents a l'extensió dels grups C-H alifàtics (Menéndez *et al.*, 1999; Pradhan *et al.*, 1999). En aquest interval també apareix la banda corresponent a l'extensió del grup S-H (Prestch *et al.*, 1994). També s'observa una banda en la

zona dels 1710 cm^{-1} , aquesta banda està associada a les vibracions d'extensió de grups C=O altament conjugats (cetones, quinones o àcids carboxílics). La presència d'una banda a la zona propera a 1660 cm^{-1} , indica que aquest grups C=O corresponen a grups d'àcid carboxílic. Aquesta banda a 1660 cm^{-1} s'atribueix a les deformacions per vibració dels O-H dels grups carboxílics (Pradhan *et al.*, 1999).

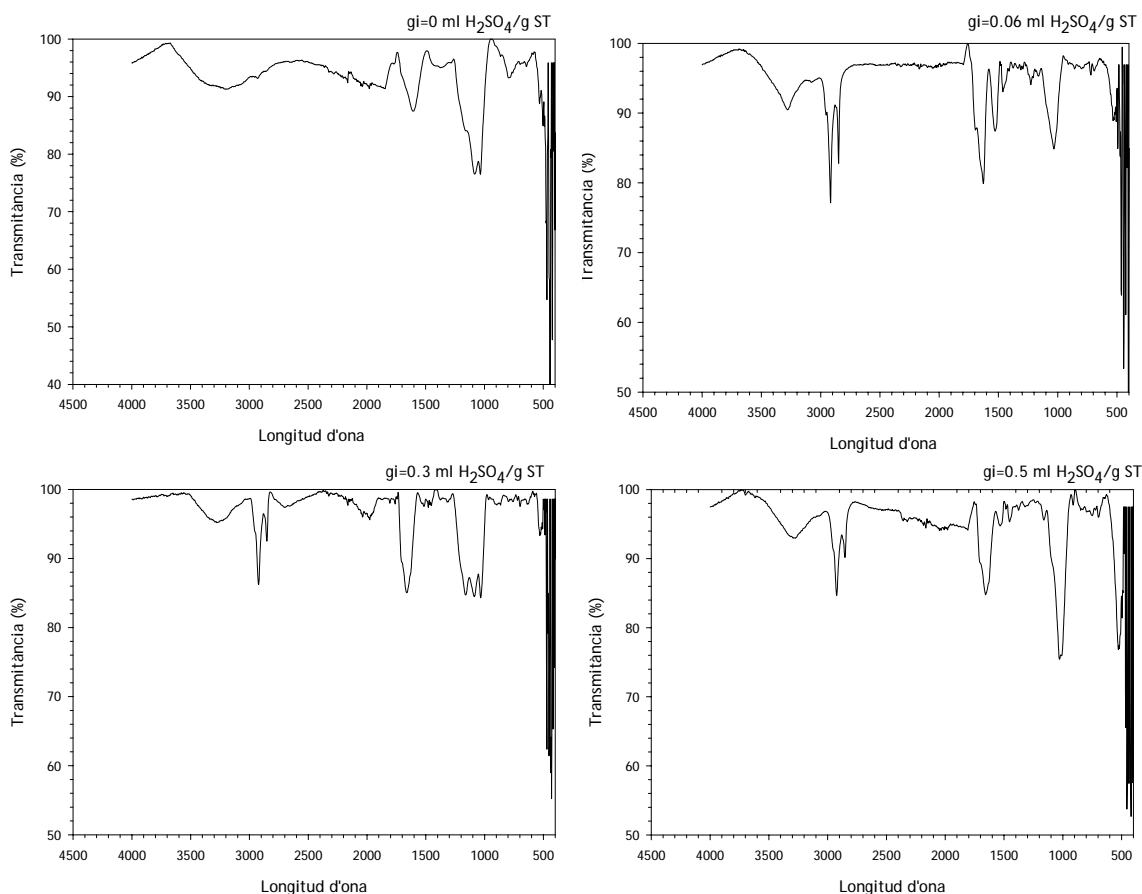


Figura 81. Espectre d'IR dels sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs biològics als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric i tractats al microones a la potència de 400 W.

La banda que apareix a prop dels 1600 cm^{-1} , per a tots els sòlids estudiats, pot ser deguda a les vibracions d'extensió asimètrica i simètrica dels grups COO^- , o a vibracions del esquelet aromàtic dels grups C=C (Cox *et al.*, 1999; Menéndez *et al.*, 1999; Pradhan *et al.*, 1999).

Boehm (2002) associa els pics que apareixen entre $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ a enllaços senzills C-O, Cox *et al.*(1999) i Pradhan *et al.*(1999), consideren que aquestes bandes són associables a grups hidròxils o estructures tipus èter, èters aromàtics o grups epòxids, a l'extensió simètrica dels grups =C-O, o OH fenòlics o alifàtics. En aquesta zona també poden aparèixer certes bandes associades a la presència del S. Gomez-Serrano *et al.*, (1997) al caracteritzar la superfície d'una sèrie de carbons actius tractats amb àcid sulfúric, detecta una sèrie de bandes al voltant dels 1230 cm^{-1} . La presència d'aquestes bandes en l'espectre són compatibles amb l'adsorció deguda a l'extensió dels grups S=O i S-O en espècies com HSO_4^- i SO_4^{2-} . En el cas dels sòlids als quals se'ls hi ha addicionat

àcid sulfúric ($g_i=0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) i donada la seva composició química (Capítol 6, Figura 66), és d'esperar la presència d'aquest tipus de banda associades al S.

Per tant, tant les corbes de valoració com els IR semblen apuntar a la presència de grups àcids del tipus carboxílic i/o fenòlic en la superfície dels diferents sòlids adsorbents. També semblen indicar la presència de grups superficials que contenen sofre en els sòlids adsorbents als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric.

7.3.2 EFICIÈNCIA DELS SÒLIDS ADSORBENTS EN L'ELIMINACIÓ DE COLORANTS: EFECTE DEL pH.

El pH és un dels paràmetres més importants que afecten el procés d'adsorció (Mohan *et al.*, 2002). Per tal de determinar aquest efecte es varen efectuar proves d'adsorció modificant el pH del medi. Els experiments es duen a terme variant el valor de pH inicial mantenint el valor de concentració inicial de colorant constant $[colorant]_0=100$ mg/l i una dosi d'adsorbent de 1 g/l. Els adsorbents escollits, tal i com s'ha indicat, són els sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs biològics als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric i tractats al microones a la potència de 400 W. El rang de valors de pH estudiat es troba entre 3-10.

Val a dir que es va descartar experimentalment que no hi hagués influència del pH en la determinació de la concentració per mesura de l'absorció de llum (Annex 3). Aquests resultats indiquen que tot i les diferents propietats químiques dels colorants, aquestes no es veuen afectades pel pH del medi.

Un cop determinat que el pH no té un efecte important sobre la mesura de la concentració dels diferents colorants, s'ha determinat la dependència de les capacitats d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents pels colorants estudiats en funció del pH (Figura 82).

La quantitat adsorbida dels colorants aniònics, tant pel colorant de tipus àcid (Marró Lanacron), com els dos colorants de tipus directe (Escarlata Solofenil i Negre Sella) en els diferents sòlids adsorbents ($g_i=0, 0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) disminueix a mesura que augmenta el pH del medi, mentre que l'adsorció del colorant Vermell Maxilón, colorant de tipus catiònic, augmenta a mesura que augmenta el pH. El sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST presenta percentatges d'eliminació d'aquest colorant del 100% al llarg de tot el rang de pH estudiat.

Aquest comportament dels sòlids adsorbents respecte els colorants dins del rang de pH considerats es pot explicar a partir de la naturalesa de la càrrega superficial durant el procés d'adsorció, ja que la càrrega superficial varia en funció del pH, tal i com mostra la Figura 80.

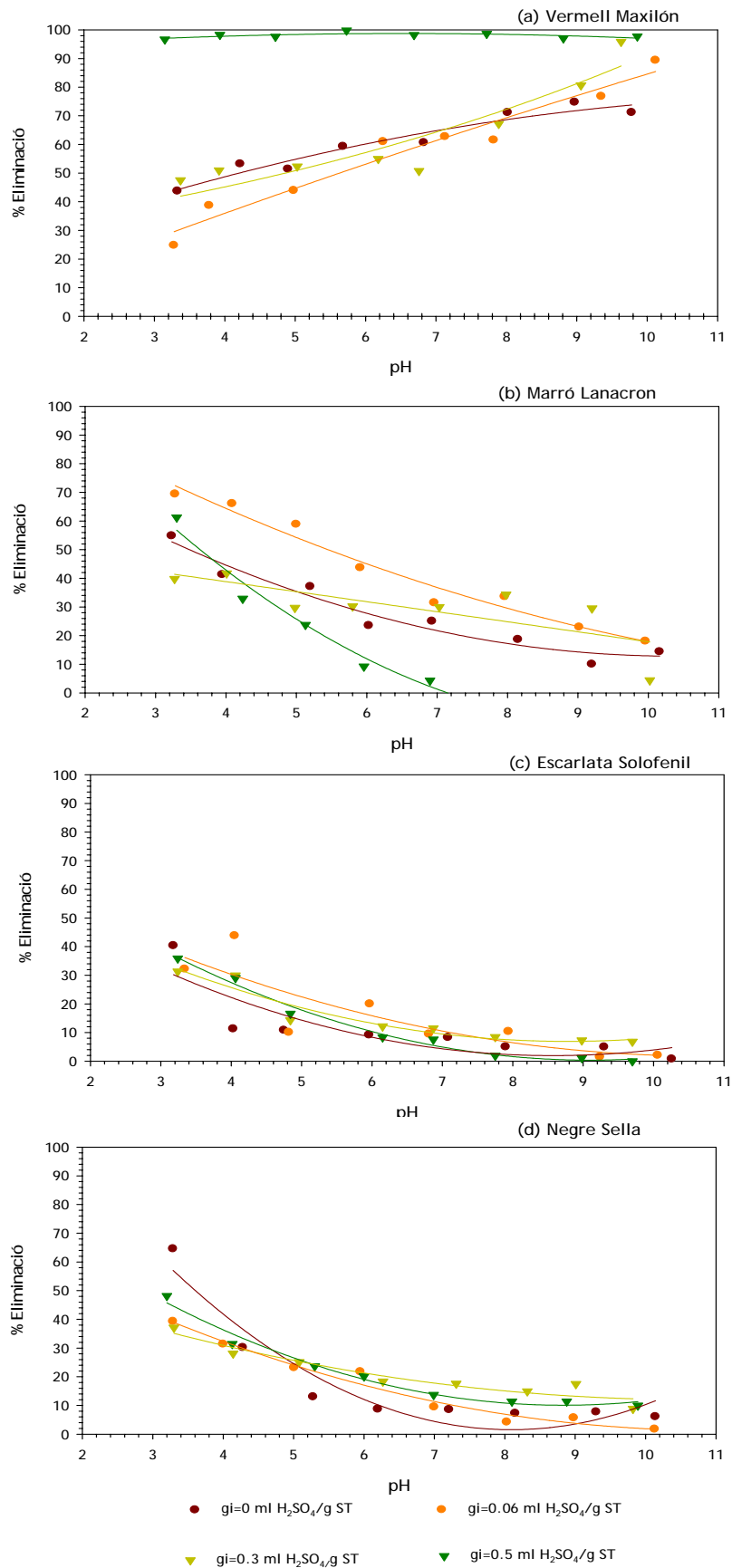


Figura 82. Efecte del pH en la capacitat d'adsorció dels colorants dels diferents adsorbents obtinguts a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric i tractats a 400 W de potència.

Les corbes de càrrega superficial dels diferents sòlids adsorbent indiquen que la càrrega superficial és clarament depenent del pH, la càrrega superficial canvia de positiva a negativa a valors de pH superiors al pH_{pzc} dels sòlids (Taula 28). Tant el pH_{pzc} del sòlid com la seva càrrega superficial depenen de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada, així el sòlid al qual se li ha addicionat la màxima quantitat d'àcid sulfúric presenta el valor més petit de pH_{pzc} i un augment més important de la càrrega superficial negativa a mesura que augmenta el pH del medi.

D'acord amb aquest comportament és el sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST el que presenta uns percentatges d'eliminació més elevats pel colorant bàsic (Vermell Maxilón). En el cas dels altres tres sòlids ($g_i=0, 0.06, 0.3$ ml H_2SO_4/g ST), la capacitat d'adsorció respecte aquest colorant augmenta a mesura que augmenta el pH del medi, aquest fet s'atribueix a l'increment de les interaccions electrostàtiques favorables existents entre el sòlid amb una càrrega superficial negativa i el colorant. Es pot observar que per valors de pH inferiors a 8, la capacitat d'adsorció per aquest colorant dels tres sòlids adsorbents ($g_i=0, 0.06$ i 0.3 ml H_2SO_4/g ST) és molt similar. A partir de $pH > 8$ la capacitat d'adsorció dels sòlids als quals se'ls hi ha addicionat H_2SO_4 augmenta considerablement respecte la que presenta el sòlid $g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST (Figura 82 (a)). Aquest comportament concorda amb la variació de la càrrega superficial d'aquests sòlids en funció del pH, pels sòlids $g_i=0.06$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST s'observa un augment important de la càrrega superficial negativa a valors de pH propers a 8, afavorint l'adsorció d'aquest colorant de tipus catiònic.

Pels colorants aniónics, el colorant de tipus àcid (Marró Lanacron), és el que presenta uns percentatges d'eliminació més elevats per a tots quatre sòlids a valors de pH àcids (Figura 82 (b)), i alhora és el que presenta una disminució més acusada dels percentatges d'eliminació a mesura que augmenta el pH del medi. L'efecte negatiu del pH sobre la capacitat d'eliminació de colorants de tipus aniónic ja ha sigut recollit per diferents autors (Wang *et al.*, 1998; Al-Degs *et al.*, 2000; Martín *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2003). Cal destacar que el sòlid $g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST, a partir de valors de pH propers a 8 no presenta eliminació d'aquest colorant àcid, aquest fet es relaciona amb l'augment tant important de la càrrega superficial negativa d'aquest sòlid a aquest valor de pH, augmentant les repulsions electrostàtiques entre aquest sòlid i el colorant de manera que no pugui ser adsorbit.

Els colorants aniónics de tipus directe (Escarlata Solofenil i Negre Sella), presenten un comportament molt similar per tots els sòlids adsorbents, a valors de $pH > pH_{pzc}$ dels sòlids, els percentatges d'eliminació es troben al voltant del 50%, a mesura que augmenta el pH del medi, hi ha un augment de la càrrega negativa del sòlid i per tant augmenten les repulsions electrostàtiques entre els colorants i els sòlids. Indicar que a partir de valors de pH propers a 5, hi ha una estabilització en els percentatges d'eliminació. Aquesta estabilització és molt més marcada en el colorant Negre Sella.

La presència d'un nombre més gran de grups sulfònics en el colorant Escarlata Solofenil (Taula 18) li confereix una càrrega negativa molt més important que el colorant Negre Sella, per tant les repulsions electrostàtiques entre aquest colorant i el sòlid augmentaran de forma més considerable

que en el cas del colorant Negre Sella, a mesura que augmenta el pH del medi. Explicant les diferències existents en el comportament de l'eliminació d'aquests dos colorants de tipus directe a valors de pH elevats.

Els resultats obtinguts al avaluar l'efecte del pH sobre l'eficiència d'eliminació dels colorants per part dels diferents sòlids adsorbents, han demostrat que la capacitat d'adsorció dels colorants depèn tant de les propietats químiques del colorant com de la química superficial del sòlid adsorbent. El fet que, els sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs biològics tractats al microones a la potència de 400 W i als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d' H_2SO_4 , presentin una càrrega superficial negativa en un ampli rang de pH, afavoreix l'adsorció dels colorants de tipus catiònic (Vermell Maxilón), mentre que l'adsorció de colorants de tipus aniònic (Marró Lanacron, Escarlata Solofenil i Negre Sella), es veu desafavorida a valors de pH elevats.

7.4 COMPARACIÓ DE LES PROPIETATS ADSORTIVES DE DIFERENTS SÒLIDS ADSORBENTS.

En aquest apartat es comparen les propietats adsortives d'un sòlid obtingut a partir de fangs mitjançant un tractament a baixa temperatura (MTA) amb un carbó actiu derivat de fangs obtingut a altes temperatures (SBAC) i amb un carbó actiu comercial (CAC).

Els estudis que s'han dut a terme fins al moment per a la transformació de fangs en materials adsorbents han utilitzat processos d'activació química, és a dir, piròlisi en presència d'algun agent activant (Figura 83). En particular la transformació dels fangs per piròlisi a 700°C en presència d' H_2SO_4 ha permès obtenir un adsorbent carbonós amb elevades capacitats per a l'eliminació de colorants (Martín *et al*, 2003), el qual rep el nom de SBAC.

El sòlid MTA s'ha obtingut a partir de fang assecat al microones a la potència de 400 W i al qual se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.5 \text{ ml } H_2SO_4/g \text{ ST}$). Aquest sòlid presenta unes capacitats d'adsorció elevades i alhora el fet de treballar a la potència de 400 W implica una eficiència energètica elevada i un temps d'assecat relativament curt.

Finalment l'últim sòlid adsorbent utilitzat per a dur a terme la comparació de les seves propietats adsortives, és un carbó actiu comercial Chemviron GW (CAC). Obtingut a partir de la piròlisi (tractament a alta temperatura) d'un carbó bituminós seguit d'activació amb vapor d'aigua.

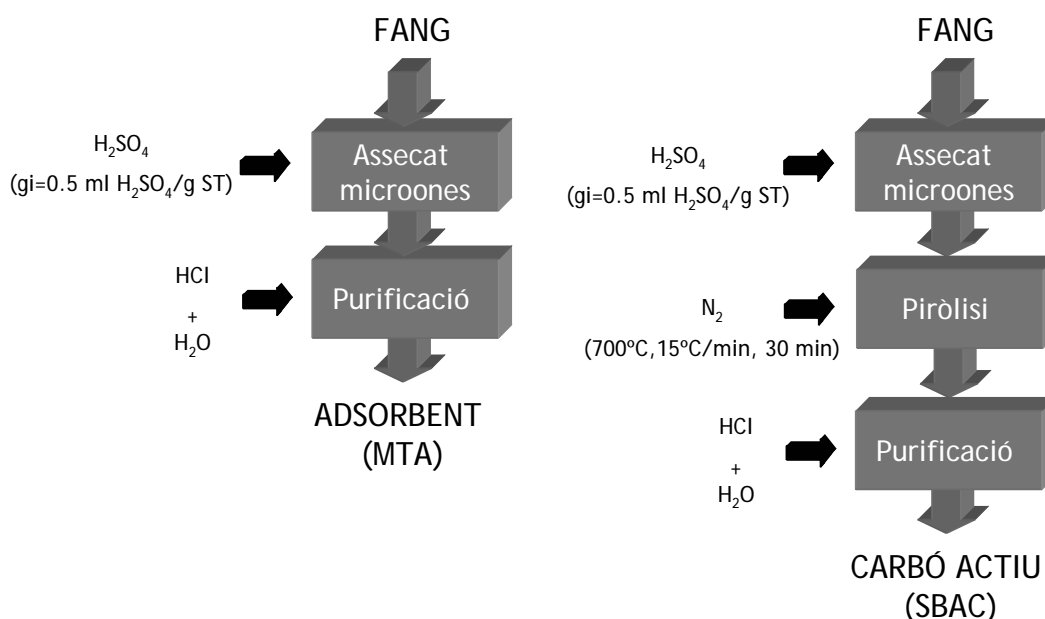


Figura 83. Esquema del procés d'obtenció del sòlid adsorbent obtingut a partir de fang i tractat al microones (MTA) i del procés d'obtenció del carbó actiu derivat de fangs (SBAC).

7.4.1 PROPIETATS FÍSICO-QUÍMIQUES DELS ADSORBENTS.

Les propietats físiques i químiques dels tres sòlids adsorbent utilitzats es presenten en la Taula 29 (Martín *et al.*, 2003).

Les condicions d'obtenció del sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs i tractat la microones (MTA), han fet impossible disposar dels paràmetres de textura i dels valors d'àrea superficial del mateix, obtinguts pel mètode convencional d'adsorció de N_2 a 77K . El MTA s'ha obtingut treballant a valors de temperatura inferiors a 100°C . La necessària desgasificació prèvia a l'adsorció de N_2 a temperatures per sota d'aquesta temperatura no va ser possible sense l'alteració de la mostra analitzada.

Com es pot constatar pels resultats recollits a la Taula 29, el carbó actiu comercial (CAC) presenta un valor d'àrea superficial BET (S_{BET}) superior a la del sòlid adsorbent derivat de fang (SBAC). El baix valor de S_{BET} del SBAC està relacionada amb el baix contingut en microporus que presenta aquest sòlid, és a dir, baixa presència de porus de diàmetre $d < 2 \text{ nm}$, mentre que presenta una estructura mesoporosa ben desenvolupada ($2\text{nm} < d < 50 \text{ nm}$). El valor de $V_{\text{N}_2}^{\text{meso}}$ associat a l'estructura mesoporosa és molt similar a la que presenta el carbó actiu comercial. Aquests resultats concorden amb els obtinguts per Graham *et al.*, (2001) al determinar l'àrea superficial i la porositat d'un carbó actiu derivat de fang i comparar-la amb la d'un carbó actiu comercial.

Com a mètode alternatiu per a l'obtenció d'informació sobre l'estructura porosa dels tres sòlids adsorbents estudiats, s'ha dut a terme l'adsorció de iode (I_2) en fase líquida. L'adsorció de I_2 en fase líquida es considera un test simple i ràpid que permet avaluar l'àrea superficial dels sòlids adsorbents associada a porus amb un diàmetre $d > 1 \text{ nm}$ (Jankowska *et al.*, 1991). S'assumeix que

el I_2 a una concentració d'equilibri de 0.02 N és adsorbit en el sòlid adsorbent en forma de monocapa i la quantitat adsorbida a l'equilibri rep el nom de *Iodine Number* (mg I_2 /g sòlid). La multiplicació del valor de IN (Taula 29) pel volum molar del I_2 , donarà el valor del volum màxim accessible (V_{I_2} , Taula 29) per a l'adsorció de iode des de la fase líquida (Hsieh *et al.*, 2000).

Taula 29. Característiques de l'adsorbent tractat al microones derivat de fang (MTA); carbó actiu derivat de fangs (SBAC) i carbó actiu comercial (CAC).

	MTA	SBAC	CAC	
pHpzc	3.6	4	7.2	
Adsorció de Nitrogen	S_{BET} (m ² /g)	-	253	1026
	S_{micro} (m ² /g)	-	90	630
	Diàmetre de porus (nm)	-	2.3	1.8
	V_{N_2} (cm ³ /g)	-	0.20	0.49
	$V_{N_2}^{micro}$	-	0.08	0.39
	$V_{N_2}^{meso}$	-	0.12	0.10
Adsorció de iode	IN (mg I_2 /g)	399	575	810
	V_{I_2} (cm ³ /g)	0.11	0.15	0.22
	V_{I_2}/V_{N_2}	-	0.75	0.44

Els valors de V_{I_2} dels sòlids SBAC i CAC obtinguts a partir de l'adsorció en fase líquida de I_2 són més petits que els valors de volum de porus total determinats per adsorció de N_2 (V_{N_2}), indicant que pel CAC, part dels microporus que formen part de l'estructura d'aquest sòlid no són accessibles per la molècula de iode en solució aquosa. La relació V_{I_2}/V_{N_2} , per aquests dos sòlids, indica que una fracció important (0.75) de la porositat total del sòlid SBAC és accessible a la molècula de iode en solució aquosa, mentre que pel carbó actiu comercial (CAC) la relació únicament és de 0.44, constatant que la proporció de porus de diàmetre $d < 1$ nm inaccessibles per a la molècula de iode és força important.

Al sòlid MTA li correspon un valor de V_{I_2} , similar al del sòlid SBAC, indicant que el MTA té una estructura mesoporosa ($2\text{nm} < d < 50\text{ nm}$) desenvolupada. El sòlid MTA té una àrea superficial associada a porus amb diàmetre $d > 1\text{nm}$ inferior a la dels altres dos sòlids adsorbents (SBAC, CAC).

Chiang *et al.* (2001), tenint en compte la composició del fang actiu que prové d'un tractament biològic d'aigües residuals, proposa un model conceptual de desenvolupament de la porositat. Els

microorganismes tenen una estructura menys rígida que la d'alguns precursors carbonosos. La seva estructura bàsica està formada per cadenes de polisacàrids i polipeptids enllaçades covalentment entre elles (àcid N-acetil muramic; N-acetilglucosamina, i amino àcids). L'energia d'enllaç dels polisacàrids és més baixa que la dels peptidoglicans. Els polisacàrids per tant poden ser volatilitzats a temperatures baixes i formar macroporus i mesoporus, mentre que quan la temperatura supera els 700-800°C, els peptidoglicans es trenquen i formen mesoporus i microporus. Aquest model de desenvolupament de la porositat explicaria l'estructura macroporosa i mesoporosa del sòlid MTA, donat que la temperatura de treball utilitzada per a l'obtenció del MTA és $T < 100^{\circ}\text{C}$.

Les diferències existents entre la mida i l'estructura dels porus entre els sòlids adsorbents derivats de fang (MTA i SBAC) i el carbó actiu comercial (CAC), queden clarament reflexades en les fotos obtingudes amb el microscopi electrònic SEM (Figura 84).

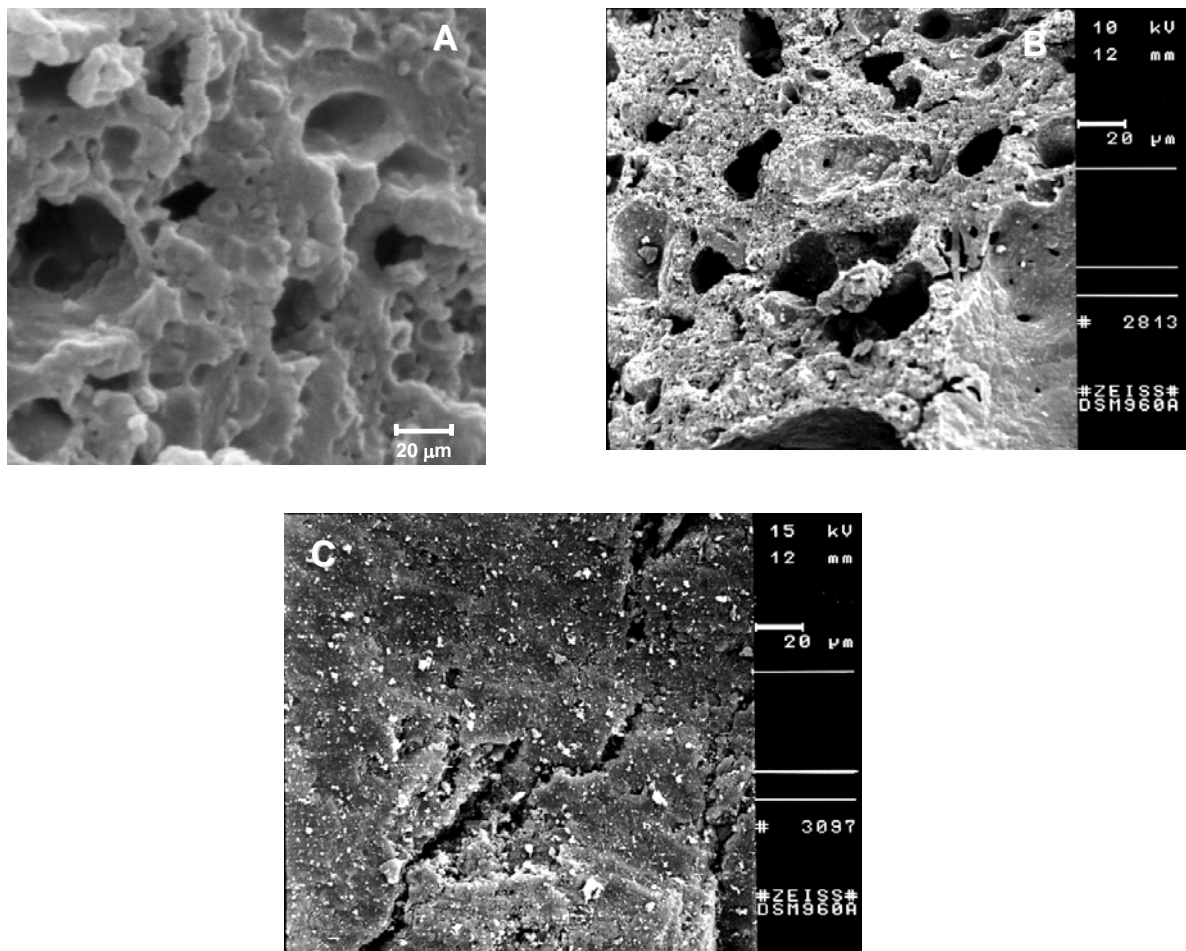


Figura 84. Fotografies fetes amb el microscopi electrònic (SEM) pel sòlid MTA (A), el carbó actiu SBAC (B) i el carbó actiu comercial CAC (C).

Pel mateix nivell d'augment, en la superfície del sòlid SBAC s'identifiquen porus amb una mida de l'ordre de 2000-20000 nm, porus de tamany similar es detecten en la superfície del sòlid MTA. Pel contrari, la superfície del carbó actiu comercial (CAC) no presenta porus d'aquest tamany excepte algun trencament o esquerda ocasional amb una mida estimada d'uns 4000 nm d'amplada.

Els tres adsorbents comparats també difereixen significativament en la seva composició química (Taula 30).

Taula 30. Composició química dels sòlids adsorbents MTA, SBAC i CAC.

Sòlids	Cendres	Anàlisi elemental (%)				Relació molar	
		%C	%H	%N	%S	C/H	C/N
MTA	23.44	58.61	3.78	10.25	2.86	1.29	6.79
SBAC	39.2	69.7	2.1	10.2	8.2	2.76	7.97
CAC	3.2	89.8	0.8	-	-	9.35	0

La heterogeneïtat dels materials obtinguts a partir de fangs (MTA, SBAC) es tradueix en un contingut en heteroàtoms més important que el carbó actiu comercial (CAC). L'alt contingut en nitrogen que presenten ambdós sòlids (MTA, SBAC), està associat a la seva existència en el fang biològic utilitzat com a matèria primera, mentre que el sofre que contenen, està associat a l' H_2SO_4 que s'ha addicionat durant el procés d'obtenció d'aquests dos sòlids.

Aquest alt contingut en heteroàtoms es tradueix en una forta dependència de la càrrega superficial d'aquests sòlids en funció del pH del medi (Figura 85). El sòlid MTA, és el que presenta uns valors de càrrega superficial negativa més importants, canviant de positiva a negativa a valors de pH per sobre del $pH_{pzc}=3.6$. El sòlid SBAC presenta aquests canvi de càrrega a $pH \geq 4$. Aquesta càrrega negativa és deguda a la desprotonació dels grups àcids que presenten aquests sòlids a la superfície. Pel carbó actiu comercial (CAC) la càrrega superficial varia de positiva a negativa a valors de $pH \geq 7.2$, per altre banda i tal com indica la forma de la corba corresponent a la càrrega superficial (Figura 85), aquesta només es veu modificada de forma significant a valors de pH extrems.

En el següent apartat es du a terme la comparació de les capacitats d'adsorció obtingudes pels tres adsorbents (MTA, SBAC, CAC) al ser aplicats en l'adsorció de colorants. Les dades corresponents a l'àrea superficial i porositat dels sòlids, així com les característiques químiques de la superfície del sòlid s'utilitzaran per interpretar els resultats.

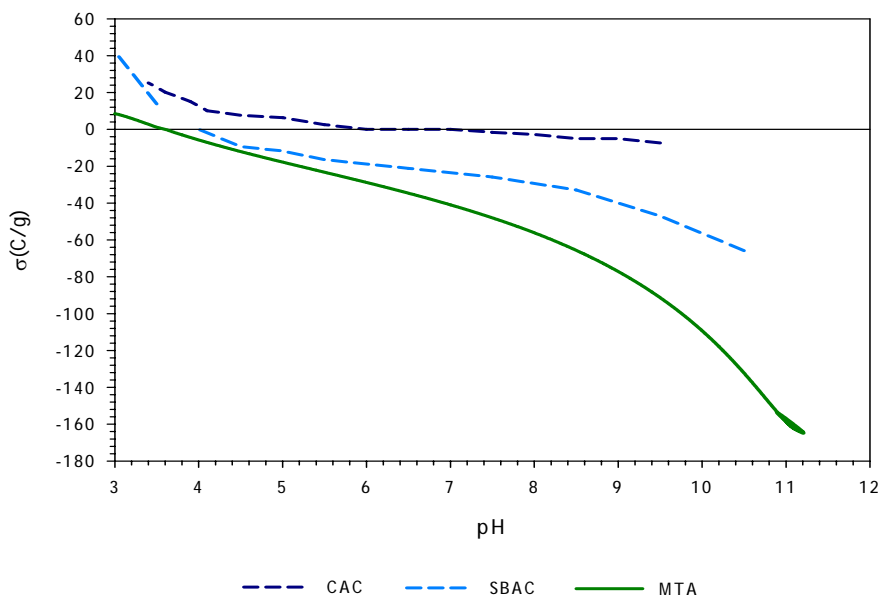


Figura 85. Càrrega superficial del carbó actiu comercial (CAC), el carbó actiu derivat de fangs (SBAC) i el sòlid adsorbent derivat de fangs tractats al microones (MTA).

7.4.2 ANÀLISI COMPARATIVA DE LES CAPACITATS D'ADSORCIÓ.

S'ha avaluat l'eficiència de tres sòlids adsorbent: MTA, SBAC i CAC en l'adsorció de colorants. Els colorants utilitzats són: Vermell Maxilón, Marró Lanacron, Escarlata Solofenil i Negre Sella. Les característiques d'aquests colorants és mostren el l'apartat 5.1.4 del Capítol 5. El procés d'adsorció s'ha dut a terme sense cap control sobre el pH del medi.

L'anàlisi comparativa de les capacitats d'adsorció, s'ha dut a terme utilitzant els valors de Q_{\max} obtinguts pels diferents sòlids adsorbents a partir de les isoterms d'adsorció. El model d'isoterma d'adsorció utilitzada per a dur a terme l'ajust de les dades obtingudes en els diferents experiments d'adsorció és l'isoterma de Langmuir ($x/M = K \cdot n_M / (1 + KC)$).

Els resultats de la Figura 86 indiquen que el sòlid MTA amb una estructura mesoporosa desenvolupada i amb porus de diàmetre $d > 1\text{nm}$ (Taula 29), és superior al carbó actiu comercial (CAC) en l'adsorció dels quatre colorants considerats, mentre que si es compara amb el carbó actiu derivat de fangs (SBAC), el sòlid MTA presenta una capacitat d'adsorció superior per dos dels colorants aniónics considerats (Marró Lanacron i Negre Sella (Figura 86 (b) i (d))). En el cas del colorant de tipus catiónic Vermell Maxilón (Figura 86 (a)), tots dos adsorbents presents uns valors de Q_{\max} relativament elevats, essent el valor de Q_{\max} del sòlid SBAC un 32% superior al del sòlid MTA. La diferència més clara, té lloc a l'avaluar la capacitat d'adsorció del colorant aniónic de tipus directe Escarlata Solofenil (Figura 86(c)). El sòlid SBAC és clarament superior al sòlid MTA i al sòlid CAC pel que fa a la capacitat d'adsorció d'aquest colorant, aquest sòlid elimina un 69% més de colorant que el sòlid MTA.

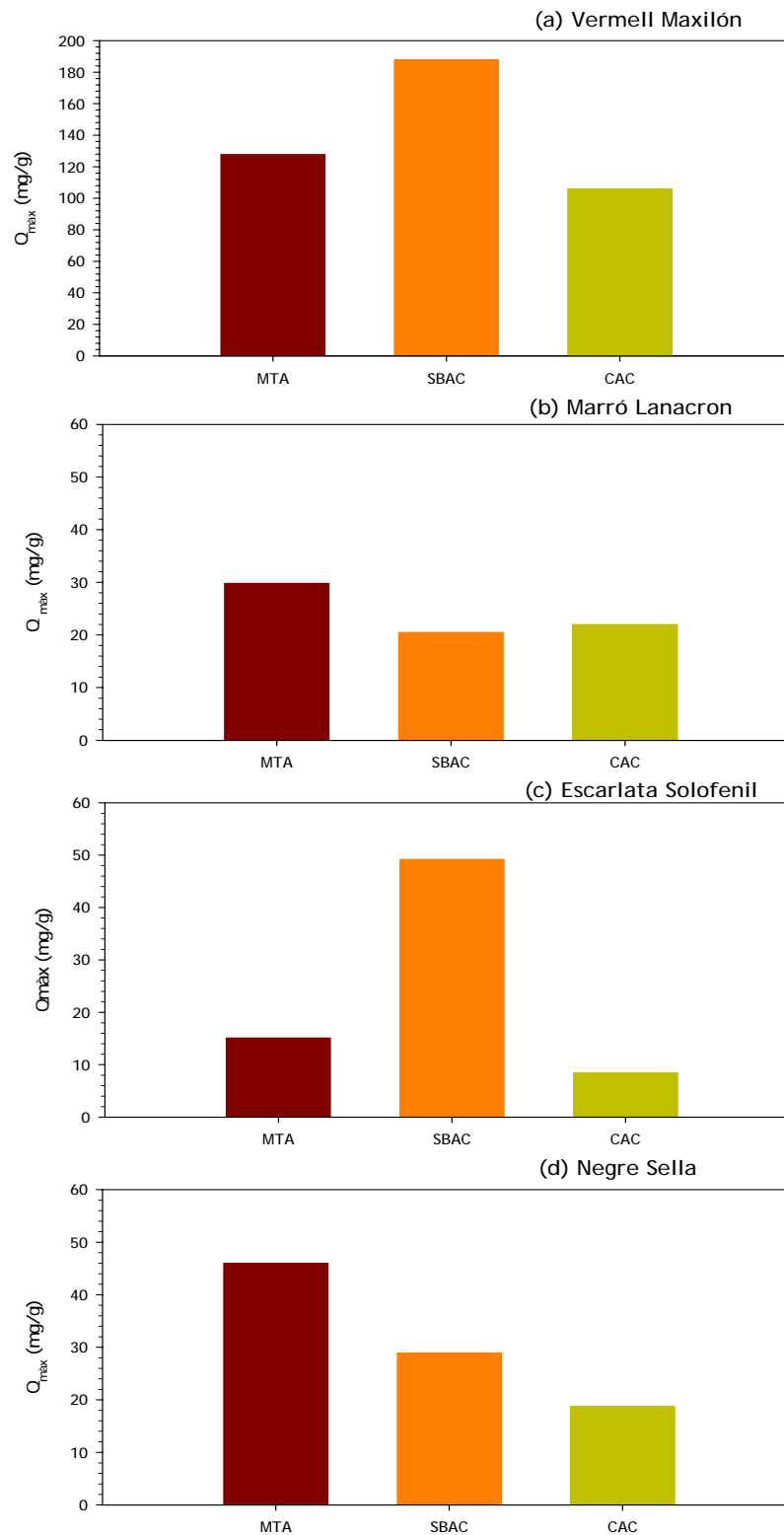


Figura 86. Valors màxims de capacitat d'adsorció (Q_{\max}) dels colorants Vermell Maxilón (a), Marró Lanacron (b), Escarlata Solofenil (c) i Negre Sella (d) obtinguts a partir de les isoterms d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents (MTA, SBAC, CAC)

El diferent comportament dels tres sòlids adsorbents (MTA, SBAC, CAC) està associat tant a la diferents estructura porosa dels tres sòlids com a es interaccions adsorbent-colorant que depenen en gran part de la química superficial dels adsorbents.

El colorant Vermell Maxilón (Figura 86 (a)) és un colorant bàsic i per tant amb caràcter catiònic. Es pot observar com són els sòlids derivats de fang (MTA i SBAC) els que presenten uns valors de capacitat d'adsorció màxima més elevats que no el carbó actiu comercial (CAC). Aquest fet es atribuïble a la presència d'un major nombre de grups àcids superficials en aquests sòlids adsorbents derivats de fang (MTA, SBAC), especialment grups de tipus carboxílic. Aquests grups presenten una gran afinitat cap als colorants bàsics degut a les interaccions electrostàtiques existents.

Per altre banda, el sòlid (MTA), l'adsorbent amb una acidesa més elevada (Taula 28), presenta una capacitat d'adsorció respecte el colorant catiònic (Vermell Maxilón) més petita que el SBAC amb un valor de pH_{pzc} més elevat. Segons Pereira *et al.*, (2003), aquest fet pot estar relacionat amb la baixa microporositat que presenta aquest sòlid adsorbent (MTA) respecte el carbó actiu derivat de fangs (SBAC) (Taula 29). Radovic *et al.*, (1997) en un estudi de l'adsorció de l'anilina en carbó actiu, ja determina l'existència d'aquests dos tipus de mecanisme d'adsorció.

Prenent en consideració aquestes afirmacions, l'estructura microporosa del sòlid CAC hauria d'afavorir l'adsorció del colorant Vermell Maxilón, amb un tamany de molècula inferior a la mida dels microporus del sòlid CAC (Taula 18). L'existència d'aquests dos tipus de mecanisme d'adsorció, però, fa que tot i que l'elevada àrea superficial d'aquest sòlid afavoreix l'adsorció, la lleugera càrrega negativa superficial que presenta el CAC dificulta l'adsorció d'aquest colorant de tipus catiònic, obtenint-se valors de Q_{max} inferiors a la dels sòlids adsorbents derivats de fang (MTA, SBAC).

Els colorant de tipus àcid (Marró Lanacron) i els colorants de tipus directe (Escarlata Solofenil i Negre Sella) tenen caràcter aniònic. El caràcter aniònic d'aquests colorants, fa que la seva eliminació es vegi afavorida al aplicar adsorbents amb caràcter bàsic. Tenint en compte aquesta relació, el carbó actiu comercial (CAC) amb un valor de $pH_{pzc}=7.2$, hauria de presentar uns valors de capacitat d'adsorció elevats en comparació als dels dos sòlids derivats de fang (MTA, SBAC), amb un valor de pH_{pzc} àcid (Taula 28).

Tal i com es pot comprovar al observar la Figura 86(b), (c), (d), corresponents als colorants de tipus aniònic. Per cap dels colorants, el carbó actiu comercial (CAC) presenta el valor màxim de capacitat d'adsorció sinó que en tots els casos els sòlids derivats de fang (MTA, SBAC) presenten una major afinitat envers aquest tipus de colorant, tot i el seu caràcter marcadament àcid. Això indica tal i com ja s'ha comentat, que l'àrea superficial dels sòlids conjuntament amb la mida dels colorants són també un factor important en l'adsorció de colorants (Tamai *et al.*, 1999; Martín *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2003).

El colorant Negre Sella amb un tamany de la molècula superior als 2 nm (Taula 18), el màxim tamany atribuïble als microporus, pot ser exclòs de l'estructura microporosa del sòlid CAC, i per tant els sòlids MTA i SBAC amb una estructura porosa més oberta, poden eliminar millor aquest colorant.

7.4.3 ANÀLISI COMPARATIVA DE L'EFECTE DEL pH EN LA CAPACITAT D'ADSORCIÓ.

Tot i que la distribució dels porus així com la mida de la molècula tenen un paper important en la capacitat d'adsorció, la naturalesa química del adsorbent també és d'una gran importància. Aquest fet ha portat a estudiar l'efecte que pot tenir el pH sobre la química superficial i com això afecta a l'eliminació dels colorants. La dependència del pH de la capacitat d'adsorció a l'equilibri dels sòlids (MTA, SBAC i CAC) pels quatre colorants estudiats es mostra en la Figura 87.

Les quantitats adsorbides dels colorants anònics; el colorant de tipus àcid (Marró Lanacron) i els dos colorants de tipus directe (Escarlata Solofenil i Negre Sella) en els sòlids derivats de fangs (MTA i SBAC) decreixen gradualment a mesura que augmenta el pH, mentre que l'adsorció del colorant Vermell Maxilón, colorant de tipus catiónic, incrementa a mesura que incrementa el pH pel sòlid SBAC, mentre que el sòlid MTA elimina completament aquest colorant independentment del pH de treball. Aquest mateix comportament presenta el carbó actiu comercial (CAC) respecte aquest colorant, la quantitat de colorant eliminada és del 100 % i roman constant a qualsevol pH de treball (Figura 87 (a)). L'adsorció dels colorants de tipus aniónic en el cas del carbó actiu comercial (CAC) no està influenciada pel pH, al treballar entre pH=6 i pH=10, però millora al treballar a pH inferiors a 5 (Figura 87 (b), (c) i (d)).

El comportament de l'adsorció dels diferents sòlids adsorbents respecte els diferents colorants dins del rang de pH investigat, es pot explicar a partir de la naturalesa de la càrrega superficial durant el procés d'adsorció. A la Figura 85, es pot veure com la càrrega superficial dels diferents sòlids (MTA, SBAC i CAC) varia al variar el pH del medi.

Pel carbó actiu comercial (CAC), la càrrega superficial únicament es modifica de forma significant a valors de pH extrems, entre $\text{pH} < 4.5$ i $\text{pH} > 10$. Això indica que dins el rang de pH d'entre 5.5 i 9, la superfície del sòlid CAC es manté neutre, el que fa que l'adsorció es mantingui pràcticament constant dins aquest rang de pH degut a que no hi ha cap canvi en les interaccions electrostàtiques entre els colorants i la superfície de l'adsorbent. La capacitat d'adsorció pels colorants anònics (Figura 87 (b), (c) i (d)), incrementa a valors de pH inferiors a 5, degut a que aquests valors de pH la superfície d'aquest sòlid està carregada positivament afavorint les interaccions entre els colorants de tipus aniónic i la superfície d'aquest sòlid.

El comportament dels sòlids derivats de fangs (SBAC i MTA) es completament diferent del que presenta el carbó actiu comercial (CAC). La càrrega superficial d'aquests sòlids està clarament influenciada pel pH del medi, essent més important l'efecte del pH en el cas del sòlid MTA (Figura 85).

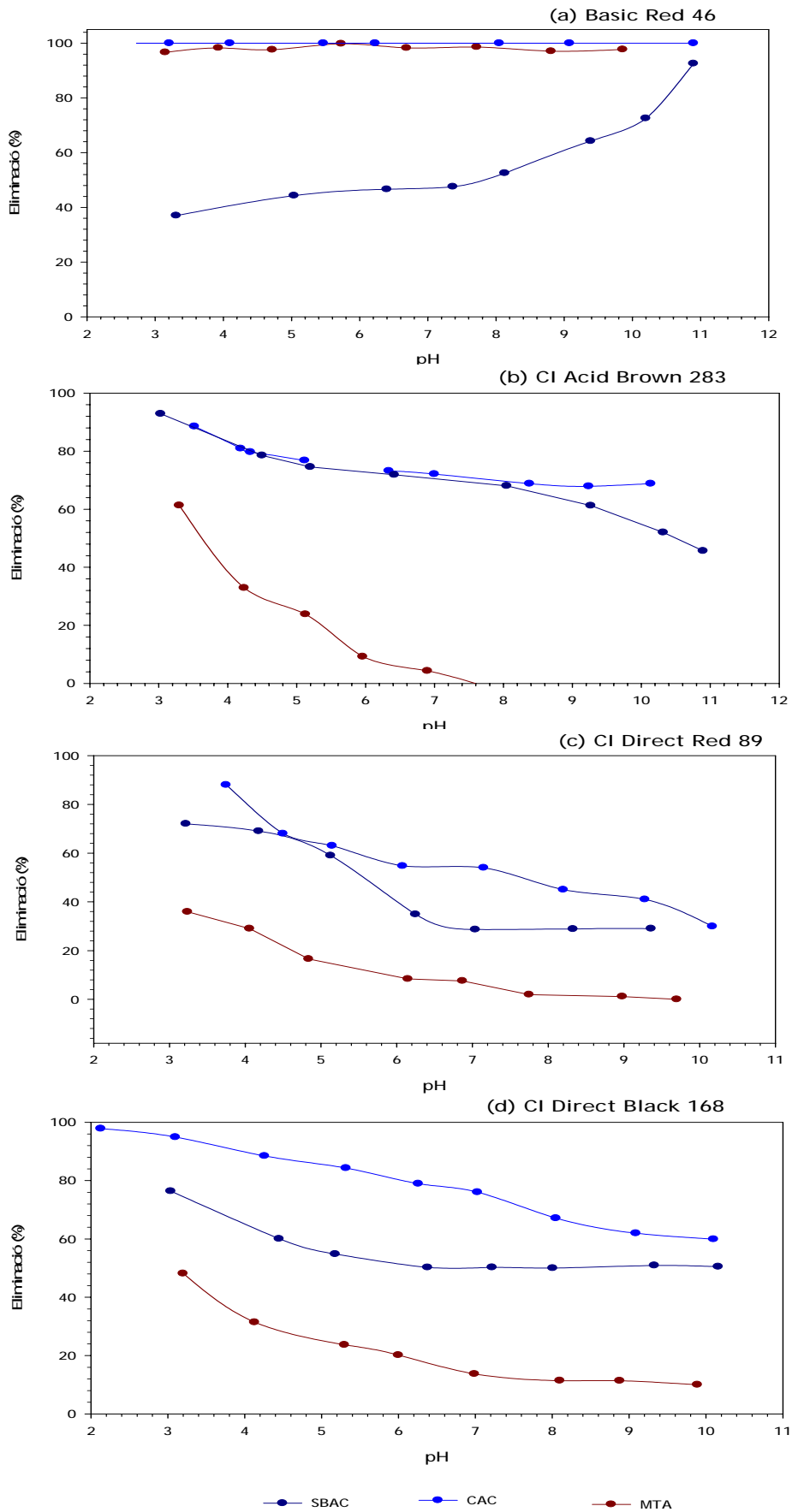


Figura 87. Efecte del pH en la capacitat d'adsorció dels colorants pels sòlids SBAC, CAC, MTA.

D'acord amb aquest comportament de la càrrega superficial, la capacitat d'adsorció dels sòlids MTA i SBAC, decreix a mesura que augmenta el pH del medi. Aquesta disminució és molt més important en el cas del sòlid MTA, essent els percentatges d'eliminació per aquest sòlid inferiors als del sòlid SBAC (Figura 87 (b), (c) i (d)). L'elevada càrrega negativa del sòlid MTA a valors de $\text{pH} > 4$, augmenta les repulsions electrostàtiques entre el colorant i la superfície del sòlid, disminuint la seva capacitat d'adsorció.

En el cas del colorant Vermell Maxilón, el colorant catiònic investigat, els sòlids derivats de fang presenten un comportament diferenciat. La capacitat d'adsorció d'aquest colorant per part del sòlid SBAC augmenta a mesura que augmenta el pH del medi, aquest augment es degut les interaccions electrostàtiques favorables existents entre la molècula de colorant i la superfície del sòlid, la qual és càrrega negativament a mesura que augmenta el pH. Per altra banda, el sòlid MTA, presenta elevada capacitat d'adsorció pel colorant Vermell Maxilón, observant-se valors d'eliminació propers al 100 % en tot el rang de pH considerat. Aquest fet s'associa a l'elevada càrrega superficial negativa que presenta aquest sòlid a valors de $\text{pH} > 4$.

Aquest comportament és el mateix que presenta el carbó actiu comercial (CAC), aquest sòlid també presenta valors d'eliminació del colorant Vermell Maxilón (Figura 87(a)) propers al 100 % en tot el rang de pH. Aquest sòlid presenta una càrrega superficial negativa poc important en comparació amb el sòlid MTA, la qual no afavoreix les interaccions electrostàtiques entre aquest colorant de tipus catiònic i la superfície del CAC. Per tant en el cas del sòlid CAC sembla ser que l'àrea superficial, així com la seva estructura porosa tenen un paper més important en l'adsorció d'aquest colorant que no la química superficial.

Els resultats mostren que la química superficial dels sòlids derivats de fangs (SBAC, CAC) juga un paper molt important en l'adsorció dels diferents colorants, mentre que en el cas del carbó actiu comercial (CAC) sembla tenir més importància l'àrea superficial i la porositat.

A partir de l'estudi de l'efecte del pH en la capacitat d'adsorció dels sòlids, es pot concloure que al treballar amb els sòlids derivats de fangs, i més concretament amb el sòlid absorbent obtingut a partir de fangs i tractat al microones (MTA), és molt important el pH del medi en el que es treballa, sobretot en el cas de l'eliminació de colorants de tipus aniònic. Pel contrari el pH no representa cap tipus de problema si s'aplica aquest sòlid en l'eliminació de colorants de tipus catiònic, ja que la seva elevada càrrega superficial negativa afavoreix l'eliminació d'aquest tipus de colorant.

CAPÍTOL 8 . ADSORCIÓ EN FASE LÍQUIDA DE METALLS

Aquest Capítol 8, està dedicat exclusivament a l'estudi de la capacitat d'adsorció de metalls per part dels diferents sòlids adsorbents. Primer de tot s'estudia l'efecte que té el grau d'impregnació del sòlid en la capacitat d'adsorció màxima pels diferents metalls. Seguidament es compara la capacitat d'adsorció dels sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs i tractats al microones amb un carbó actiu derivat de fangs i un carbó actiu comercial. Les dades bibliogràfiques de capacitat d'adsorció de diferents adsorbents s'utilitzaran per a determinar si la capacitat d'adsorció del sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs tractats al microones és comparable a la d'altres adsorbents de diferent naturalesa.

8.1 L'ADSORCIÓ EN EL TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS AMB METALLS.

La presència de metalls pesants dins del camp del medi ambient suposa un problema força important, principalment degut a la toxicitat d'aquests. Alguns processos industrials produeixen efluent aquosos que contenen metalls pesants contaminants. Segons l'Organització Mundial de la Salut, els metalls amb una problemàtica més important són l'alumini, el crom, el manganès, el ferro, el cobalt, el níquel, el coure, el zinc, el cadmi, el mercuri i el plom. Essent el coure i el cadmi especialment perillosos i altament tòxics. Els tractaments de reducció de la concentració d'aquests metalls s'han desenvolupat per una necessitat de la indústria d'aconseguir un efluent amb una concentració de metalls dins dels límits permesos per l'administració.

Actualment existeixen un gran nombre de tècniques de tractament per a l'eliminació de metalls (Brown *et al.*, 2000). Tot i així, aquestes tècniques d'eliminació de metalls no sempre són suficients per adaptar-se als canvis en els límits màxims d'abocament, particularment en noves aplicacions, com el control de la contaminació associada a les aigües de pluja.

La precipitació és una de les tècniques utilitzades més àmpliament en el tractament d'aigües residuals amb un alt contingut de metalls. Aquesta tècnica de tractament però, presenta algunes desavantatges. Durant el procés de precipitació es produeix un gran volum de fang residual que conté metalls pesants i alhora el contingut de metalls pesants en l'efluent normalment encara és força elevat. Generalment, és necessari un tractament addicional, tal i com pot ser l'intercanvi iònic, l'osmosi inversa, o processos d'adsorció per reduir la presència de metalls en l'efluent abans de la seva descàrrega al medi.

Un altre dificultat associada a l'eliminació de metalls pesants, és el tractament d'aigües residuals amb un contingut baix de metalls pesants. En aquest cas els mètodes més comunament

utilitzats solen ser econòmicament desfavorables i sovint no poden ser assumits per a indústries petites (ex. intercanvi iònic, extracció líquida o amb electrolít, electrodiàlisi) o complicats tècnicament (osmosi inversa) (Horacek *et al.*, 1994). Aquests problemes han portat al desenvolupament de noves e innovadores tècniques de tractament de les aigües residuals que contenen metalls pesants, fonamentalment mètodes de tractament que siguin factibles econòmicament. L'adsorció i/o intercanvi iònic mitjançant adsorbents de baix cost, tal i com pot ser un adsorbent obtingut a partir de fangs biològics excedents de depuradora, és una opció atractiva i econòmica (Ullmanu *et al.*, 2003; Brown *et al.*, 2000)

Alguns materials que es poden trobar a la natura presenten propietats com a adsorbents o intercanviadors iònics. Com exemples d'aquests materials, alguns autors han utilitzat la bentonita, les zeolites, l'apatita i la diatomita per a l'eliminació de metalls en aigües residuals (Mellah *et al.*, 1997; Baley *et al.*, 1999; Chegrouche *et al.*, 2002; Ullmanu *et al.*, 2003).

El carbó actiu és un dels adsorbents més àmpliament utilitzats en l'eliminació de metalls (Leyva-Ramos *et al.*, 1995; Allen *et al.*, 1997; Seco *et al.*, 1997; Johns *et al.*, 1998; Martín, 1998; Wartelle *et al.*, 2001; Dastgheib *et al.*, 2002; Puziy *et al.*, 2002; Ranganathan, 2003) principalment degut a la seva estructura porosa que li confereix una gran àrea superficial. El seu elevat cost ha portat a desenvolupar nous materials amb característiques similars al carbó actiu però amb un cost menys important. La torba ha sigut utilitzada per diferents autors per a l'eliminació de metalls, Brown *et al.* (2000) presenta un recull bibliogràfic de les aplicacions d'aquest adsorbent. Allen *et al.* (1997) investiga la utilització de la torba, i la lignita per a l'eliminació de Cd^{2+} i Cu^{2+} . Les cendres volants s'han utilitzat per a l'adsorció i estabilització de níquel (Ricou-Hoeffler *et al.*, 2000). La quitina ha sigut utilitzada en l'eliminació de Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} (Juang *et al.*, 2002). Chamrathy *et al.* (2001) i Wafwoyo *et al.* (1999) utilitzen les pel·lofes de cacauet per a l'adsorció de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} . Baylei *et al.* (1999) du a terme un recull de diferents adsorbents de baix cost utilitzats en la eliminació de metalls pesants.

La utilització de la biomassa per a l'eliminació de metalls ha rebut una considerable atenció per part de diferents autors degut sobretot al seu baix cost. Rivera-Utrilla *et al.* (2003) utilitza el carbó actiu conjuntament amb un bacteri en l'eliminació de Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cr^{6+} , Su *et al.* (2003) utilitza el micel.li *Penicillium chrysogenum* per a impregnar un adsorbent que aplica en l'eliminació de Ni^{2+} . Les propietats com a adsorbent dels fangs residuals per a l'eliminació de metalls també han sigut estudiats per alguns autors (Gould *et al.*, 1984; Artola *et al.*, 1997, 1998, 2000 i 2001; Atkinson *et al.*, 1998).

Martín (1999) utilitza els fangs biològics excedents de depuradora per a la fabricació de carbó actiu, una de les aplicacions d'aquest carbó actiu és l'eliminació de metalls, concretament Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , i Zn^{2+} . En una referència més actual, Aksu *et al.* (2003) utilitza el fang biològic sec en l'eliminació de Cr^{6+} i Ni^{2+} .

Considerant aquests estudis duts a terme amb els excedents de fang biològics procedents del tractament d'aigües residuals (Artola *et al.*, 1997, Martín, 1999), s'ha considerat la possibilitat

d'aplicar els sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs biològics i tractats al microones (MTA) als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric per a l'eliminació de metalls.

8.2 ADSORCIÓ DE METALLS EN ELS ADSORBENTS OBTINGUTS A PARTIR DE FANGS I TRACTATS AL MICROONES.

Al llarg de tot el treball s'ha anat avaluant l'efecte que tenien les diferents variables considerades en el procés de tractament mitjançant microones sobre diferents propietats dels sòlids adsorbents. L'elecció del grau d'impregnació com a única variable a considerar en l'adsorció de metalls, està motivada per els resultats que s'han anat obtenint al avaluar tant el procés d'obtenció dels diferents sòlids adsorbents com la seva capacitat d'eliminació de colorants.

Tenint en compte aquests resultats, els sòlids obtinguts a partir dels excedents de fangs biològics tractats al microones a la potència de 400 W i als quals se'ls hi ha addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric ($g_i=0, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) s'aplicaran en l'eliminació de quatre metalls pesants (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Els sòlids adsorbents utilitzats per a dur a terme els diferents experiments d'adsorció, són sòlids adsorbents que han sigut sotmesos a una etapa de purificació amb àcid clorhídric.

8.2.1 ISOTERMES D'ADSORCIÓ.

Els experiments d'adsorció es varen dur a terme mantenint la quantitat de sòlid adsorbent constant $[MTA]=2$ g/l i modificant la concentració inicial de metall entre 1-5 mmol/l. Les proves d'adsorció en aquest cas s'han realitzat sota condicions de pH lliure.

S'han ajustat les dades d'adsorció obtingudes pels quatre metalls estudiats, utilitzant els diferents sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs biològics, a algun dels models matemàtics proposats com a expressió de les isoterms d'adsorció, concretament a la isoterma de Langmuir i la isoterma de Freundlich. Aquests models representen, en el cas concret d'estudi, la relació entre la quantitat de metall adsorbida en el sòlid adsorbent (MTA) i la concentració de metall en dissolució, una vegada s'ha assolit l'equilibri.

Per poder comparar els resultats obtinguts al estudiar la capacitat d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs i tractats al microones en funció de la quantitat d' H_2SO_4 addicionada, s'haurà de dur a terme la selecció del model d'isoterma més adequat per a descriure el comportament dels diferents sistemes adsorbent-metall.

Amb l'ajust de les dades experimentals als dos models matemàtics proposats s'han obtingut, en cada cas, els valors dels paràmetres de l'equació utilitzada. En els següents apartats es resumeixen i comenten els resultats obtinguts per a les equacions de les isoterms de Langmuir i Freundlich.

8.2.1.1 Isotherma de Freundlich.

La Taula 31, resumeix els paràmetres obtinguts per a la isoterma de Freundlich (Figura 88), així com els valors dels coeficients de regressió (r^2) per a cadascun dels sistemes adsorbent-metall. Aquest model tal i com ja s'ha indicat anteriorment, considera superfícies d'adsorció heterogènies i considera que l'adsorció va més enllà d'una monocapa de molècules de metall adsorbides. Aquesta equació però, no té consistència termodinàmica.

El millor ajust de la isoterma de Freundlich el dona els sistemes adsorbent - Zn^{2+} i el pitjor, amb diferència, el Ni^{2+} . El Cu^{2+} i el Cd^{2+} presenten coeficients de regressió intermedis i força semblants entre ells. Indicar però que l'ajust obtingut pels diferents sistemes depèn també del tipus de sòlid adsorbent utilitzat. Els millors ajustos s'obtenen pels sòlids obtingut a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST).

Si ens fixem en els valors obtinguts per K (Taula 31), constant que expressa l'afinitat de l'adsorbent per una espècie determinada. Es pot veure que aquestes varien molt en funció del tipus de metall adsorbit i també del tipus de sòlid utilitzat durant el procés d'adsorció. Cal indicar, però que de forma general, són els sistemes adsorbent-metall formats amb el Zn^{2+} i Cu^{2+} els que presenten uns valors de K més elevats. Per tant semblaria indicar que els sòlids adsorbent obtinguts a partir de fangs sota diferents condicions experimentals presenten una major afinitat cap a aquests dos metalls.

El valor de l'exponent de la isoterma de Freundlich $1/n$ ha sigut interpretat per alguns autors com un paràmetre indicador de l'heterogeneïtat de l'adsorbent (McKay, 1996), augmentant el seu valor de 0 a 1 quan més homogenis són els centres actius de la superfície del sòlid. Analitzant els valors de $1/n$ obtinguts per l'adsorció dels cations metàl·lics, es pot veure com el valor de $1/n$ depèn tant del tipus de catió com del sòlid adsorbent analitzat. De forma general, és veu com com els llocs d'adsorció en l'adsorbent són menys heterogenis pel Cadmi ($1/n= 0.4-0.8$), seguit del Níquel ($1/n= 0.1-0.6$), el Coure ($1/n=0.1-0.3$) i finalment pel Zinc ($1/n=0$).

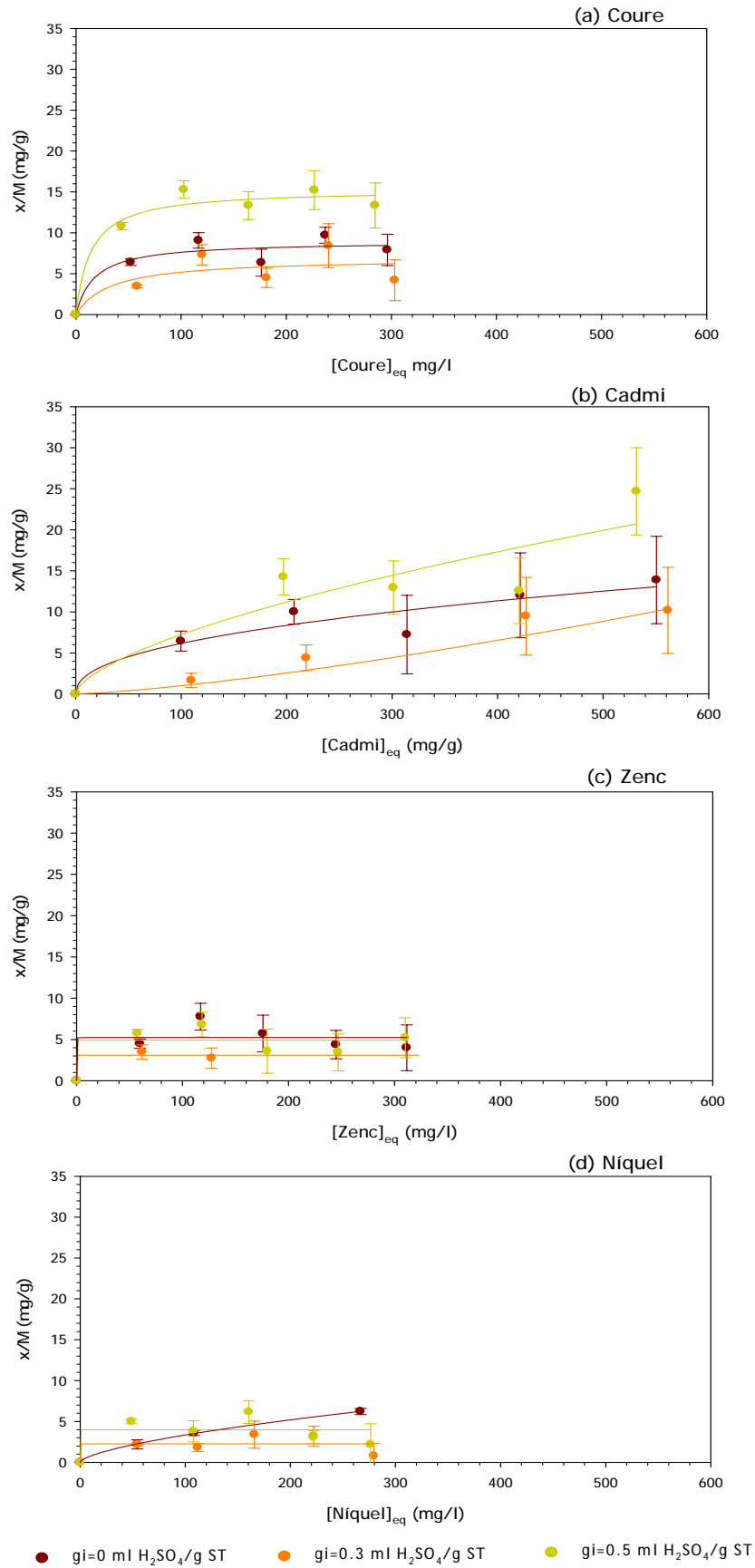


Figura 88. Ajust de les dades dels diferents sistemes adsorbent-metal·l a la isoterma de Freundlich.

Si ens fixem en els valors de $1/n$ (Taula 31) obtinguts en funció del tipus de sòlid adsorbent ($g_i=0, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) , s'observa que els sòlids als quals se'ls hi ha addicionat H_2SO_4 (MTA-0.3 i MTA_0.5) presenten uns valors de $1/n$ més elevats que el sòlid MTA_0 per dos dels metalls considerats, concretament el Cu^{2+} i el Cd^{2+} . Pels altres dos metalls, Zn^{2+} i Ni^{2+} , és el sòlid MTA_0 el que presenta uns valors de $1/n$ més elevats, indicant la presència de llocs d'adsorció més específics per a l'adsorció d'aquests dos metalls. Això indica que per aquests dos metalls els sòlids adsorbents als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric, presenten una naturalesa més heterogènia dels centres actius i, en conseqüència, un més ampli ventall d'interaccions possibles entre metall-adsorbent que condueixen a l'eliminació dels metalls en solució.

Taula 31. Paràmetres de l'equació de Freundlich ($X= KC_f^{1/n}$) pels diferents sistemes adsorbent-metall.

Metalls	Paràmetres	Tipus de sòlid ($g_i=$ ml H_2SO_4/g ST)		
		0	0.3	0.5
Coure (Cu^{2+})	K (mg/g)	4.186	0.8595	8.101
	$1/n$ (l/g)	0.1257	0.3634	0.1049
	r^2	0.8781	0.9796	0.9476
Cadmi (Cd^{2+})	K (mg/g)	1.058	0.0549	0.1698
	$1/n$ (l/g)	0.4071	0.8343	0.7735
	r^2	0.9925	0.9790	0.8899
Zenc (Zn^{2+})	K(mg/g)	4.635	3.084	5.897
	$1/n$ (l/g)	0.00015	8.065e-6	1.243e-6
	r^2	0.9114	0.9583	0.9512
Níquel (Ni^{2+})	K(mg/g)	0.2989	0.3876	2.571
	$1/n$ (l/g)	0.6506	0.3943	0.1450
	r^2	0.7026	0.8923	0.8848

La diferent naturalesa superficial dels sòlids adsorbents en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang ha sigut objecte d'estudi en el Capítol anterior. Els resultats obtinguts ja indicaven l'existència de diferències importants dels sòlids adsorbents als quals se'ls hi ha

addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) en comparació amb el sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0$ ml H_2SO_4/g ST).

8.2.1.2 Isoterma de Langmuir.

Les isoterms de Langmuir pels diferents sistemes adsorbent-metall es mostren en la Figura 89. Els resultats obtinguts a l'ajustar les dades experimentals dels diferents sistemes adsorbent-metall a la isoterma de Langmuir, així com els corresponents valors del coeficient de regressió (r^2), és mostren en la Taula 32. La isoterma de Langmuir suposa que els llocs d'enllaç a la superfície són idèntics, al igual que les energies associades a aquests llocs. Aquest model, també suposa una adsorció monocapa i que no hi ha interacció entre les molècules adsorbides.

Tenint en compte els valors dels coeficients de regressió (r^2), el millors ajust és l'obtingut pels sistemes adsorbent- Zn^{2+} i el pitjor ajust, s'aconsegueix pel Níquel (Ni^{2+}). Cal indicar, però que de forma general els valors dels coeficients de regressió dels diferents sistemes adsorbent-metall no són superiors a $r^2 > 0.99$. Aquest fet podria estar relacionat amb la variació de pH associada a les dades ajustades al model. Els models de les isoterms d'adsorció representen la relació entre la quantitat de metall adsorbida en el fang i la concentració de metall en dissolució, una vegada assolit l'equilibri. Faust *et al.* (1987) indica que la posició d'equilibri és característica per a cada sistema determinat, és a dir, per a un conjunt d'adsorbat, adsorbent, temperatura, composició del medi i pH.

Si es considera la variació dels valors de pH del medi amb la concentració de metall a l'equilibri, es pot veure com la variació en el cas del Zn^{2+} és molt suau, el pH oscil·la entre 0.03-0.09 unitats de pH de diferència, i va essent cada vegada més gran per a Cd^{2+} (0.05-0.19 unitats de pH), Cu^{2+} (0.21-0.25 unitats de pH) i el Ni^{2+} (0.23-0.52 unitats de pH). Pel Zinc doncs, el pH és podrà considerar pràcticament constant en l'interval de concentracions de metall de treball, mentre que pels altres metalls, sobretot pel Níquel, es podran atribuir a la variació del pH del sistema les possibles desviacions dels models d'isoterma.

El valor de n_m , correspon a la capacitat d'adsorció de monocapa (Taula 32), es pot interpretar com a un valor de capacitat d'adsorció màxima ($Q_{m\max}$), degut a que rarament el valor de n_m representa una veritable capacitat d'adsorció en monocapa (McKay *et al.*, 1996)

En base als valors de n_m , de forma general es podria establir un ordre creixent d'afinitats del metall pel sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs segons:

cadmi > coure > níquel > zinc.

Tot i així, cal indicar que l'afinitat metall-adsorbent depèn tant del metall estudiat com del tipus d'adsorbent considerat, és a dir, l'afinitat metall-adsorbent depèn també del grau d'impregnació del sòlid adsorbent.

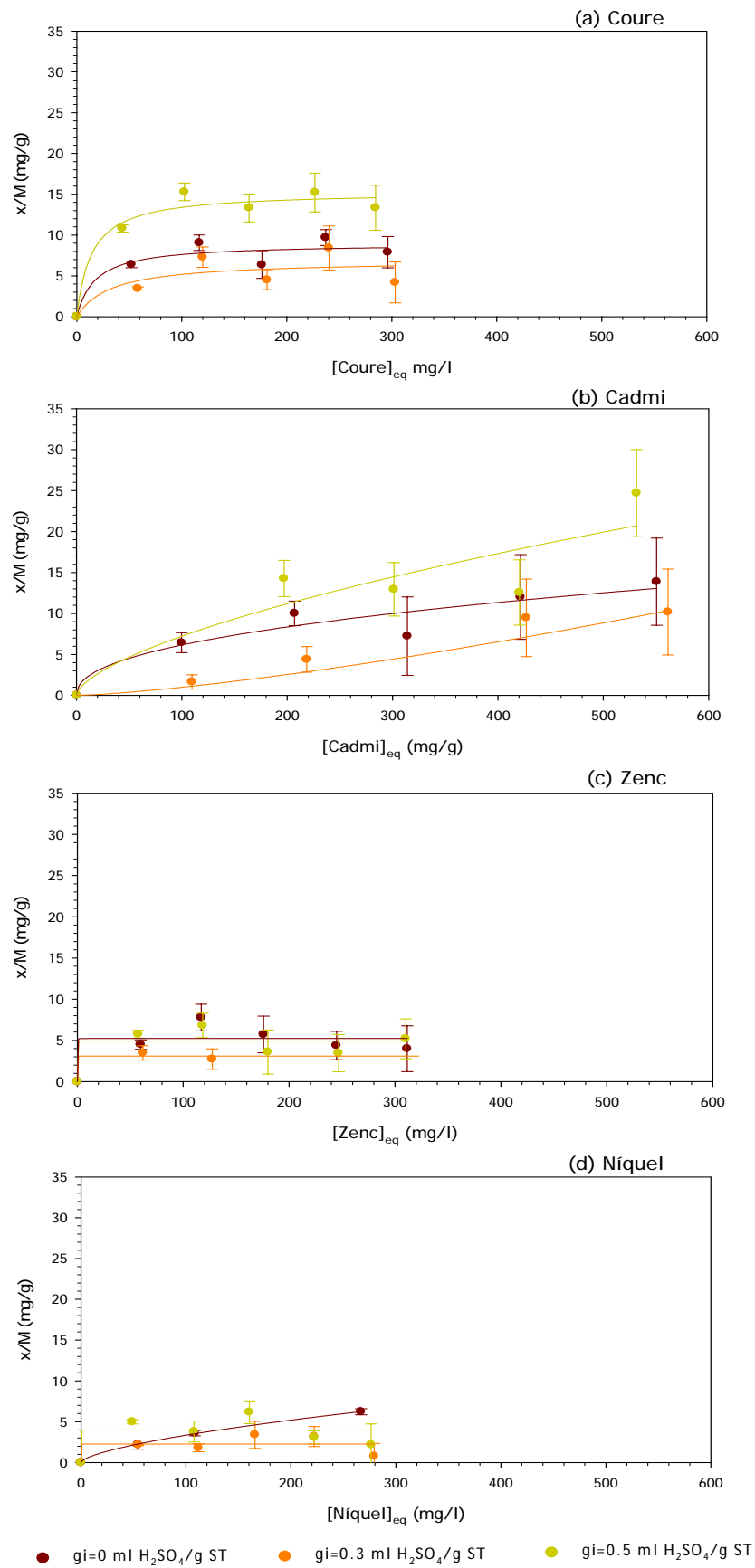


Figura 89. Ajust de les dades dels diferents sistemes adsorbent-metal·l a la isoterma de Langmuir.

Com es pot constatar a partir dels resultats presentats en la Taula 31 i Taula 32, tant el model de Freundlich com el de Langmuir reproduïen satisfactòriament el comportament dels diferents sistemes adsorbent-metall. Donat que els coeficients de correlació obtinguts per l'equació de Langmuir són, en general, millors que els obtinguts per l'equació de Freundlich i que a partir dels valors de capacitat d'adsorció màxima (Q_{\max}) que s'obtenen a partir de l'equació de Langmuir es poden comparar de forma més simple els resultats obtinguts pels diferents sistemes adsorbent-metall, el model escollit hauria de ser el de Langmuir.

Taula 32. Paràmetres de l'equació de Langmuir ($X=K n_m/1+KC$) per als diferents sistemes adsorbent-metall

Metalls	Paràmetres	Tipus de sòlid (gi= ml H ₂ SO ₄ /g ST)		
		0	0.3	0.5
Coure (Cu ²⁺)	n_m (mg/g)	8.96	8.29	15.30
	K (l/g)	0.0565	0.01341	0.07038
	r^2	0.8837	0.9922	0.9602
Cadmi (Cd ²⁺)	n_m (mg/g)	17.70	40.73	102.92
	K (l/g)	0.00586	0.000629	0.000514
	r^2	0.9952	0.9821	0.8811
Zenc (Zn ²⁺)	n_m (mg/g)	4.64	3.094	5.91
	K (l/g)	0.3506	0.00622	0.001593
	r^2	0.9115	0.9584	0.9512
Níquel (Ni ²⁺)	n_m (mg/g)	15.37	4.27	5.49
	K (l/g)	0.00482	0.01343	0.1158
	r^2	0.7331	0.8783	0.8755

A continuació, els valors de capacitat d'adsorció màxima obtinguts a partir de l'equació de Langmuir (Q_{\max}), s'utilitzaran per avaluar l'efecte del grau d'impregnació sobre les propietats adsorptives dels diferents sòlids adsorbents.

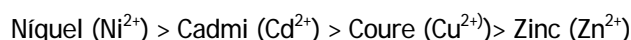
Donada la diferència de pesos moleculars existents entre els diferents metalls estudiats, és considera més adequat per tal de dur a terme l'estudi de l'efecte de la quantitat d' H_2SO_4 addicionada al fang, expressar els valors de capacitat d'adsorció màxima en mmol de metall adsorbit /g sòlid adsorbent, enlloc de mg de metall adsorbit /g de sòlid adsorbent, tal i com s'havia fet fins el moment (Taula 31 i Taula 32). Aquestes unitats ens permeten comparar els valors de $Q_{\text{màx}}$, ja que impliquen considerar el mateix nombre de llocs actius a la superfície de l'adsorbent per a tots els metalls considerats. Els valors de $Q_{\text{màx}}$ (mmol/g ST) pels diferents sistemes adsorbent-metall, es recullen en la Taula 33.

De forma general es pot determinar que el Cd^{2+} i el Cu^{2+} , són els metalls, independentment del grau d'impregnació, pels quals els adsorbents MTA tenen una major afinitat, tal i com indiquen els valors de $Q_{\text{màx}}$ de la Taula 33.

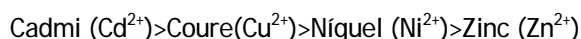
Taula 33. Valors de $Q_{\text{màx}}$ (mmols/g ST) per els diferents sistemes adsorbent-metall en funció del grau d'impregnació del fang.

Tipus de sòlid (gi=ml H_2SO_4 /g ST)	Metalls $Q_{\text{màx}}$ (mmol/g ST)			
	Coure (Cu^{2+})	Níquel (Ni^{2+})	Cadmi (Cd^{2+})	Zinc (Zn^{2+})
0	0.1411	0.2618	0.1575	0.0710
0.3	0.1305	0.0727	0.3623	0.0473
0.5	0.2410	0.0935	0.9156	0.0904

Existeixen diferències significatives entre els valors de $Q_{\text{màx}}$ en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang durant el procés d'obtenció del sòlid adsorbent. En el cas del sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric (gi=0 ml H_2SO_4 /g ST), es pot establir un ordre creixent d'afinitats del metall pel sòlid adsorbent segons:



Aquest ordre d'afinitats difereix amb el que presenten els sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric (gi=0.3 i 0.5 ml H_2SO_4 /g ST), essent en aquest cas el mateix per a tots dos sòlids:



Indicar que tot i que l'ordre d'afinitats és el mateix per els dos sòlids adsorbents obtinguts a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric (gi=0.3 i 0.5 ml H_2SO_4 /g ST), és el sòlid al qual se li ha addicionat la màxima quantitat d'àcid sulfúric (gi=0.5 ml H_2SO_4 /g ST) el que presenta uns valors de capacitat d'adsorció màxima ($Q_{\text{màx}}$) més elevats (Taula 33).

Segons diferents autors (Seco *et al.*, 1997; Artola *et al.*, 2000), l'afinitat dels sòlids adsorbent per els metalls estudiats pot estar relacionada amb la solubilitat dels hidròxids metàl·lics i amb l'electronegativitat dels ions metàl·lics. Aquests autors indiquen que els sòlids adsorbents presenten una alta afinitat per metalls amb una electronegativitat elevada i una primera constant d'hydròlisis alta. La Taula 34 resumeix els valors d'aquests dos paràmetres per els quatre metalls estudiats.

La relació entre la capacitat d'adsorció màxima i l'electronegativitat és aplicable als sistemes adsorbent-metall, formats per el sòlid adsorbent MTA_0. Aquest sòlid presenta una major capacitat d'adsorció pel Ni^{2+} , seguit del Cd^{2+} (Taula 33), essent aquests, els metalls amb un valor més elevat d'electronegativitat. El Zn^{2+} és el metall pel qual el sòlid MTA_0 presenta una capacitat d'adsorció més baixa i alhora és el metall que presenta un valor d'electronegativitat més baix.

Taula 34. Propietats dels quatre metalls estudiats, relacionades amb l'ordre d'afinitat adsorbent-metall

Metall	Electronegativitat (Pauling)	pKs $\text{M}(\text{OH})_2$
Coure (Cu^{2+})	1.70	18.8
Níquel (Ni^{2+})	1.90	14.4
Cadmi (Cd^{2+})	1.90	13.3
Zinc (Zn^{2+})	1.60	14.8

En els cas dels sòlids adsorbent obtinguts a partir de fangs als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric ($\text{gi}=0.3$ i 0.5 ml $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g}$ ST), la relació entre la capacitat d'adsorció i l'electronegativitat únicament és aplicable al Cd^{2+} i al Zn^{2+} . Aquests sòlids presenten una major capacitat d'adsorció pel Cd^{2+} (Taula 33), un dels metalls amb la electronegativitat més elevada (Taula 34). Seguidament, és el Cu^{2+} el metall pel qual els dos sòlids MTA_0.3 i MTA_0.5 presenten una major afinitat. A aquest metall li correspon un valor de electronegativitat força elevat i un valor de pKs molt elevat (Taula 34). La combinació d'aquests dos paràmetres afavoreix l'adsorció d'aquest metall per davant del Ni^{2+} , el qual presenta un valor d'electronegativitat més elevat que el Cu^{2+} però un valor de pKs més baix (Taula 34). Mentre que el Zn^{2+} , el metall amb un valor d'electronegativitat més baix, és el metall pel qual els sòlids MTA-0.3 i MTA-0.5 presenten una menor capacitat d'adsorció.

Cal indicar però, que en el rang de pH de treball entre 3-5, no és possible la precipitació dels hidròxids metàl·lics, pel que les diferències existents entre l'afinitat mostrada pel sòlid MTA_0 i els sòlids MTA_0.3 i MTA_0.5 s'han d'atribuir a altres tipus de mecanismes que influeixen en la capacitat d'adsorció dels metalls, i no als valors de pKs.

Aquests mecanismes inclouen, l'intercanvi iònic, l'adsorció superficial, la quimisorció, la complexació i la combinació de l'adsorció i la complexació (Brown *et al.*, 2000). Comunament és creu que el mecanisme d'intercanvi iònic és el més important. Els metalls reaccionen amb els grups carboxílics o fenòlics presents a la superfície del sòlid eliminant els ions H^+ ; o a pH suficientment alts, amb els llocs carregats negativament a la superfície del sòlid (Crist *et al.*, 1996).

El diferent comportament dels sòlids adsorbents front els metalls ve donat per la diferent naturalesa dels grups superficials que presenten cadascun d'ells. L'augment de l'afinitat adsorbent-metal·lic a l'augmentar la quantitat d'àcid sulfúric addicionat al fang és degut a l'augment del nombre de grups àcids presents a la superfície del sòlid adsorbent. Aquest increment és degut a un augment de les interaccions entre els grups àcids i els ions metàl·lics carregats positivament. Wafwoyo *et al.* (1999) aplica les cloves de cacauet sotmeses a diferents tractaments en l'eliminació de metalls. Els resultats obtinguts indiquen que el tractament amb àcid d'aquest residu millora la seva eficiència en la eliminació de metalls, obtenint percentatges d'eliminació d'entre 19-34% en comparació al 5.7% de les mostres que no ha sigut sotmeses a tractament amb àcid.

Els resultats obtinguts en l'estudi de la capacitat d'adsorció de metalls per part dels sòlids MTA, permeten concloure que és el sòlid al qual se li ha addicionat la màxima quantitat d'àcid sulfúric (MTA_0.5) el que presenta una capacitat d'adsorció superior per a tres dels metalls estudiats (Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}), mentre que el Ni^{2+} és eliminat de forma més efectiva pel sòlid MTA_0.

El sòlid MTA_0.5 donat la seva elevada capacitat d'adsorció per tres del quatre metalls estudiats, és el sòlid escollit per a comparar les seves propietats adsorptives amb les de diferents sòlids adsorbents.

8.3 ANÀLISI COMPARATIVA DE LES PROPIETATS ADSORTIVES DE DIFERENTS SÒLIDS ADSORBENTS.

En aquest apartat, es compararan les propietats adsorptives del sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs tractats al microones i al qual se li ha addicionat àcid sulfúric (MTA) amb una sèrie de sòlids adsorbents. En primer lloc es compararà amb un carbó actiu derivat de fangs (SBAC) i un carbó actiu comercial (CAC). Seguidament, es compararan els valors de capacitat d'adsorció d'aquest sòlid adsorbent amb la d'alguns adsorbents seleccionats de la bibliografia.

8.3.1 COMPARACIÓ DE LES PROPIETATS ADSORTIVES : MTA. SBAC i CAC.

De la mateixa manera que en l'estudi de la capacitat d'adsorció de colorants per part dels sòlids adsorbents derivats de fangs, es durà a terme una anàlisi comparativa de les propietats adsorptives dels sòlids adsorbent derivats de fangs tractats al microones als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric (MTA), amb un carbó actiu derivat de fangs (SBAC) i un carbó actiu comercial (CAC) en l'eliminació de metalls.

La Figura 90, mostra els valors de $Q_{\text{màx}}$ obtinguts a partir de l'ajust de la isoterma de Langmuir a les dades d'adsorció dels diferents sistemes adsorbent-metall.

Per tots els metalls estudiats, el carbó actiu comercial (CAC) és el que presenta uns valors de capacitat d'adsorció màxima inferiors a la resta dels sòlids considerats. Altres estudis d'eliminació de metalls en carbó actiu descrits a la bibliografia (Corapcioglu *et al.*, 1987; Marzal *et al.*, 1996; Leyva-Ramos *et al.*, 1997;) han demostrat la baixa efectivitat dels carbons actius comercials, de l'ordre del carbó actiu comercial utilitzat per a du a terme aquest estudi en relació a adsorbents considerats menys convencionals.

El sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs tractats al microones (MTA), presenta uns valors de $Q_{\text{màx}}$ inferiors al que presenta el carbó actiu derivat de fangs (SBAC) per tres dels quatre metalls estudiats. El valor de capacitat d'adsorció màxima del sistema MTA-Cadmi és superior al del sistema SBAC-Cadmi.

És important destacar que per tots els sistemes adsorbent-metall considerats els valors de pH a l'equilibri són bàsics, únicament en el cas dels sistemes formats per sòlid adsorbent derivats de fangs tractats al microones (MTA) es treballa a valors de pH àcids. La presència de H^+ en el medi que competeixen amb els ions metàl·lics M^{2+} pels llocs d'adsorció disponibles en el sòlid adsorbent, implica una disminució de la capacitat d'adsorció. Cal remarcar, doncs, que tot i treballar a pH àcids els valors de capacitat d'adsorció del sòlid MTA, per alguns metalls, els valors de capacitat d'adsorció són similars o superiors als del sòlid SBAC.

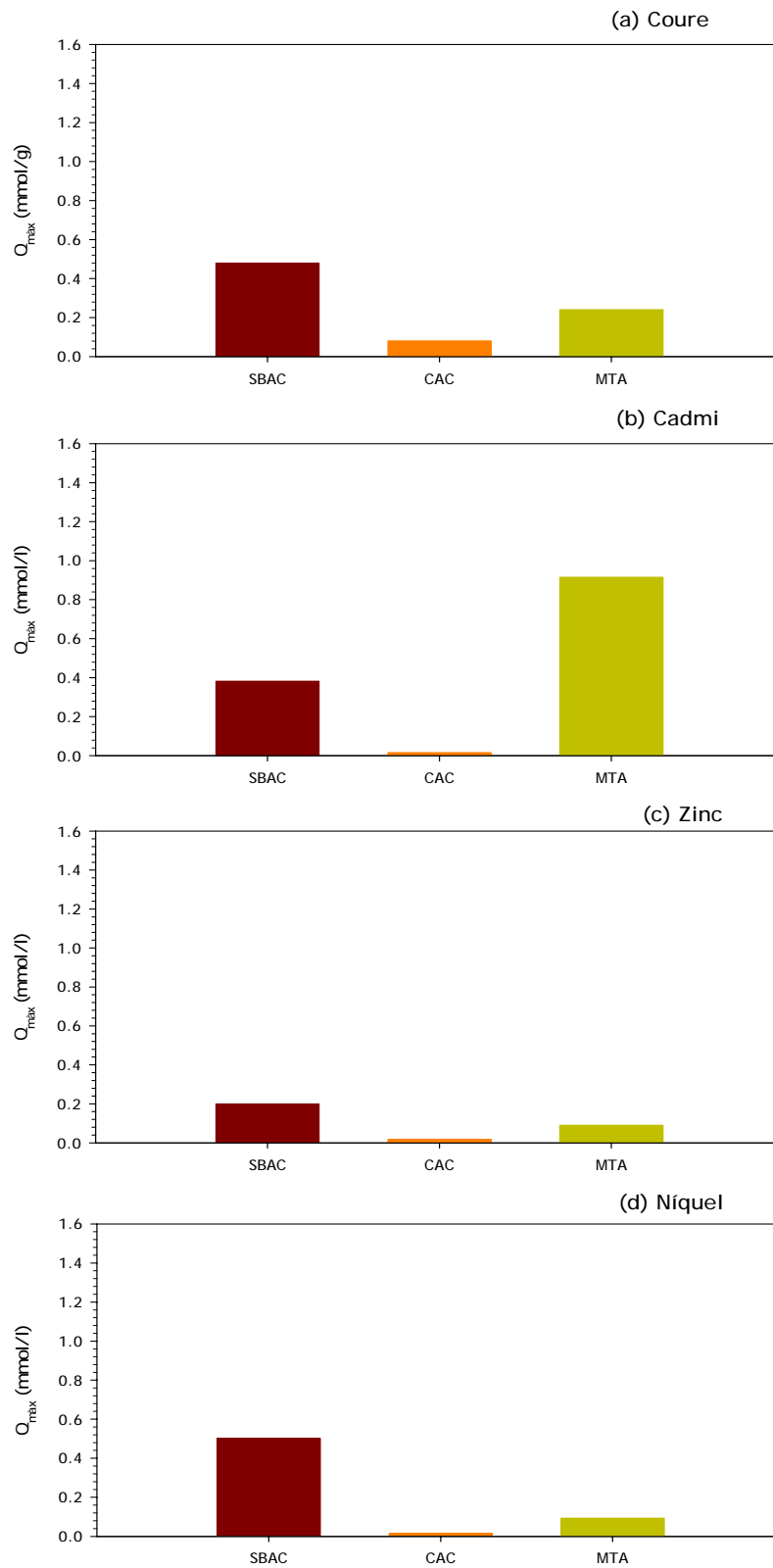


Figura 90. Valors de capacitat d'adsorció màxima dels diferents adsorbents considerats: SBAC, CAC i MTA.

8.3.2 COMPARACIÓ DE LA CAPACITAT D'ADSORCIÓ DEL SÒLID ADSORBENT DERIVAT DE FANGS (MTA) AMB DADES BIBLIOGRÀFIQUES.

Finalment, per veure si els valors de $Q_{\text{màx}}$ obtinguts pel sòlid MTA són comparables als d'altres adsorbents no convencionals, en la Taula 35 es presenten alguns dels valors de capacitat d'adsorció pels metalls estudiats : Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} , obtinguts al utilitzar altres tipus d'adsorbents i que es troben disponibles a la bibliografia.

Per tal que la comparació amb les dades bibliogràfiques sigui més clara, es compararan els resultats de capacitat d'adsorció màxima a l'utilitzar el sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs tractats al microones al qual se li ha addicionat àcid sulfúric (MTA) amb els resultats dels diferents sòlids adsorbents extrets de la bibliografia, metall per metall.

Les resines sintètiques, conjuntament amb el carbons actius (Puziy *et al.*, 2002) són els sòlids que presenten una major afinitat pel Cu^{2+} . El fang biològic sense tractar, també presenta uns valors de $Q_{\text{màx}}$ per aquest metall força elevats. Respecte la resta d'adsorbents recollits a la Taula 35., el sòlid MTA presenta valors de capacitat d'adsorció similars o superiors.

En el cas del Ni^{2+} , les resines comercials al igual que succeïa pel Cu^{2+} , presenten uns valors de capacitat d'adsorció màxims del Ni^{2+} superiors als que presenten la resta de adsorbents. Indicar que en aquest cas les cendres volants (Ricou-Hoeffer *et al.*, 2000) presenten uns valors de capacitat d'adsorció màxima molt elevats, si bé aquesta elevada afinitat seria deguda al tractament que reben aquestes cendres. Les cendres volants és barregen amb un $\text{Ca}(\text{OH})_2$, l'addició d'aquest hidròxid afavoreix l'adsorció i estabilització del Ni^{2+} per part d'aquest adsorbent.

L'afinitat que presenta el sòlid MTA respecte el Níquel és inferior al que presenten la majoria d'adsorbents trobats a la bibliografia (Taula 35). És interessant comparar els resultats obtinguts per el sòlid adsorbent derivat de fangs (MTA) amb els resultats obtinguts per Atkinson *et al.* (1998), Artola *et al.*(2000) i Aksu *et al.* (2002) a l'utilitzar fang biològic sense tractar i fang sec, respectivament, per a l'eliminació de Níquel. La capacitat d'adsorció és molt més elevada per el fang biològic el qual no ha sigut sotmès a cap tipus de tractament, mentre que en el cas del fang biològic sec, els valors de capacitat d'adsorció màxima són inferiors fins i tot als que presenta el sòlid adsorbent obtingut a partir de fangs i tractat al microones (MTA). Els valors de capacitat d'adsorció obtinguts per Atkinson *et al.* (1998) són superiors als presentats per Artola *et al.* (2000), cal indicar que la naturalesa del sòlid adsorbent juga un paper molt important sobre la capacitat d'adsorció dels metalls, modificant significativament el grau d'afinitat pels metalls.

Els valors de capacitat d'adsorció pel Cadmi (Cd^{2+}) obtinguts pel sòlid adsorbent derivat de fangs (MTA) són superiors als que presenten la majoria d'adsorbents seleccionats. Únicament i degut a les seves característiques, les resines sintètiques presenten valors d'adsorció superiors als del sòlid adsorbent derivat de fangs (MTA). A la Taula 35, es pot observar com la capacitat d'adsorció del sòlid MTA és pràcticament equivalent a la que presenten els carbons actius derivats

de torba i lignita (Allen *et al.*, 1997). Indicar que el fang biològic (Artola *et al.*, 2000) sense tractar presenta uns valor de $Q_{\text{màx}}$ per aquest metall molt similar a l'obtingut pel sòlid MTA.

Taula 35. Valors de capacitat d'adsorció màxima per a diferents sistemes adsorbent-metall disponibles a la bibliografia.

Tipus d'adsorbent	Font bibliogràfica	Metall $Q_{\text{màx}}$ (mmol/l)			
		Coure (II)	Níquel (II)	Cadmi (II)	Zinc (II)
Adsorbent derivat de fangs (MTA)		0.2410	0.0935	0.9156	0.0904
Fang biològic sec	Aksu <i>et al.</i> , 2002	4.06-1.812			
Fang biològic	Atkinson <i>et al.</i> , 1998	0.0024			
	Artola <i>et al.</i> , 2000	1.50	0.43	1.17	0.51
Carbons actius derivats de fruits secs	Warthelle <i>et al.</i> , 2001	0.34-0.17			
Carbons actius derivats de residus agrícoles	Johns <i>et al.</i> , 1998	0.05-0.81			
Cloves de cacauet	Wafwoyo <i>et al.</i> , 1999	0.19-0.112	0.154-0	0.144-0	0.148-0
	Chamarty <i>et al.</i> , 2001	0.82-0.62	0.32-0.24	0.50-0.32	0.53-0.31
Resines comercials	Wafwoyo <i>et al.</i> , 1999	2.04-0.97	2.20-0.97	2.26-0.94	2.36-0.85
	Chamarty <i>et al.</i> , 2001				
Adsorbent impregnats a la superfície	Su <i>et al.</i> , 2003	0.766-0.681			
Kaolin	Ulmanu <i>et al.</i> , 2003	0.0704		0.0270	
Bentonita		0.1195		0.0825	
Diatomita		0.0872		0.0288	
Compost		0.2011		0.0829	
Residu de cel·lulosa de paper		0.0784		0.0516	
Cendres volants		Ricou-Hoeffler <i>et al.</i> , 2000	6.728-0.358		
Carbons actius derivats de torba i lignita	Allen <i>et al.</i> , 1997	0.866		0.9786	
Carbons actius	Ulmanu <i>et al.</i> , 2003	0.1041		0.1002	

Taula 35. (continuació)

Tipus d'adsorbent	Font bibliogràfica	Metall $Q_{\text{màx}}$ (mmol/l)			
		Coure (II)	Níquel (II)	Cadmi (II)	Zinc (II)
Carbons actius	Puziy <i>et al.</i> , 2002	2.80-1.76			
Carbons actius granulars	Seco <i>et al.</i> , 1997	0.04-0.004	0.023-0.0005		
Carbons actius	Rivera-Utrilla <i>et al.</i> , 2003			0.0454	
Carbons actius amb bactèries				0.0685	
Torba	Allen <i>et al.</i> , 1997	0.2362		0.0889	
Lignita		0.4409		0.2669	

Finalment si es comparen els valors de capacitat d'adsorció del Zinc (Zn^{2+}), el metall pel qual el sòlid adsorbent derivat de fang (MTA) mostra una menor afinitat, amb les de la resta de sòlid adsorbents, s'observa que la capacitat d'adsorció màxima obtinguda per el sòlid MTA és clarament inferior a la que presenten els diferents adsorbents (Taula 35). De la mateixa manera que per els altres tres metalls considerats, són les resines sintètiques les que presenten una major afinitat per aquest metall. En aquest cas el valor de $Q_{\text{màx}}$ per aquest metall que presenta el fang biològic sense tractar (Artola *et al.*, 2000) és superior al del sòlid MTA.

Dels resultats obtinguts, cal destacar els alts valors de $Q_{\text{màx}}$ que s'obtenen al aplicar el sòlid MTA en l'adsorció de Cd^{2+} , un dels metalls considerats més perillosos i tòxics.

Per tant es pot concloure que tot i que existeixen altres adsorbent amb uns valors de capacitat d'adsorció superiors als del sòlid MTA, aquest pot ser considerat un bon adsorbent en relació a la seva capacitat per adsorbir els quatre metalls analitzats en comparació amb el carbó actiu derivat de fangs (SBAC), el carbó actiu comercial (CAC) i en relació també amb les dades bibliogràfiques analitzades.

CAPÍTOL 9. CONCLUSIONS

En aquest treball s'ha demostrat la possibilitat de revaloritzar els excedents de fangs biològics procedents de les plantes de tractament d'aigües residuals, transformant-los en sòlids adsorbents mitjançant un tractament a baixa temperatura, aquest procés combina el tractament mitjançant microones amb l'addició d'un reactiu químic (H_2SO_4).

El procés d'obtenció del sòlid adsorbent consisteix en una etapa de tractament mitjançant la qual el fang al qual se li han addicionat diferents quantitats d'àcid sulfúric ($g_i=0, 0.06, 0.3$ i 0.5 ml H_2SO_4/g ST) es tracta al microones a diferents nivells de potència (200, 300, 400, 600 i 800 W) es transforma en un sòlid adsorbent. Tot seguit, mitjançant una etapa de postractament el sòlid adsorbent és rentat amb HCl i H_2O per tal d'eliminar les impureses que pot contenir el sòlid adsorbent.

En quant a l'anàlisi dels resultats obtinguts, pel que fa referència a les condicions del procés de tractament s'ha constatat que :

- 1) El comportament del contingut d'humitat i la velocitat d'assecat dels diferents sòlids tractats al microones utilitzant diferents potències és molt similar al descrit de forma teòrica.
- 2) El temps de processament del sòlid disminueix a l'augmentar el nivell de potència aplicat durant l'etapa de tractament del fang. En el cas del sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric el temps de processament disminueix 3 min/100 W, mentre que en el cas del sòlid al qual se li ha addicionat àcid sulfúric la disminució és d'11 min/100 W.
- 3) L'increment de la potència té un efecte positiu sobre el contingut crític d'humitat i sobre la velocitat d'evaporació. La velocitat d'evaporació augmenta unes 6 vegades a l'augmentar la potència de 200 W a 800 W en el cas del sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric, mentre que augmenta unes 10 vegades en el cas del sòlid al qual se li ha addicionat àcid sulfúric.
- 4) L'eficiència energètica disminueix a l'augmentar el nivell de potència aplicat. Els màxims valors d'eficiència s'obtenen al treballar a les potències de 300 i 400 W.
- 5) L'addició d'àcid sulfúric dificulta el procés de transport de la humitat de l'interior del sòlid cap a la superfície, i com a conseqüència, incrementa el temps de tractament, el contingut crític d'humitat i disminueix la velocitat d'evaporació. I

disminueix la eficiència energètica del procés de transformació del fang en un sòlid adsorbent.

- 6) Combinar l'addició d'àcid sulfúric amb un increment del nivell de potència del microones implica una reducció de l'eficiència energètica del procés i un increment en els temps de tractament. Per tant, l'elecció del nivell de potència del microones i de la quantitat d'àcid sulfúric addicionat dependrà molt de les característiques del sòlid adsorbent que s'obtingui en cadascuna de les condicions d'operació estudiades.

Pel que fa a la caracterització dels diferents sòlids adsorbents obtinguts durant l'etapa de tractament:

- 1) L'augment del nivell de potència disminueix el rendiment de l'etapa de tractament, al mateix temps augmenta el contingut en cendres del sòlid, indicant que hi ha hagut una certa transformació de la fracció orgànica del fang. Aquest mateix comportament s'observa a l'augmentar el grau d'impregnació del sòlid.
- 2) A mesura que augmenta el nivell de potència aplicat i el grau d'impregnació, augmenten les relacions C/heteroàtom, indicant que hi ha hagut una pèrdua d'heteroàtoms fet que s'associa a possibles reaccions d'oxidació i/o volatilització de la matèria orgànica.
- 3) El grau de lixiviació que presenta el sòlid disminueix a mesura que augmenta el nivell de potència aplicat, indicant una major estabilitat del sòlid. Els valors de DQO i conductivitat disminueixen considerablement treballant a la potència de 400 W o superiors.
- 4) Pels valors de DQO mesurats, els sòlids amb graus d'impregnació elevats presenten una major estabilització de la matèria orgànica, tot i que pel que fa als valors de conductivitat així com el grau de lixiviació de metalls, aquests augmenten a l'augmentar el grau d'impregnació.
- 5) El fet d'augmentar el temps de tractament no té un efecte positiu clar sobre les diferents propietats del sòlid.

Pel que fa a la caracterització dels diferents sòlids adsorbents després de l'etapa de purificació:

- 1) El rendiment de l'etapa de purificació augmenta a mesura que augmenta el nivell de potència, mantenint-se pràcticament constant a partir de 400 W. La composició química del sòlids varia respecte la que presentava durant l'etapa de tractament, reduint-se el contingut en cendres i augmentant la relació C/heteroàtoms. El grau de lixiviació disminueix considerablement essent els

sòlids tractats a partir de 300 W els que presenten una major estabilitat en fase aquosa.

- 2) L'etapa de postractament dels sòlids adsorbents redueix de forma significativa la solubilitat dels sòlids obtinguts al aplicar diferents nivells de potència, fent-los més aptes per a la seva utilització com a adsorbents.
- 3) Independentment del grau d'impregnació, un cop els sòlids són sotmesos a una etapa de purificació aquests poden ser aplicats al tractament en fase líquida sense presentar problemes de lixiviació
- 4) La capacitat d'intercanvi catiònic, la qual està directament relacionada amb la química superficial del sòlid, així com la densitat, relacionada amb el desenvolupament de la porositat presenten variacions importants en funció de si el fang ha sigut o no tractat amb àcid sulfúric.
- 5) El fet d'augmentar el temps de tractament implica un augment en la despesa energètica del procés i un augment del temps de processament del fang que no queda compensat amb una millora de les característiques dels sòlids adsorbents obtinguts després de l'etapa de purificació
- 6) El temps de tractament s'ha descartat com paràmetre a considerar en el procés d'obtenció dels sòlids adsorbents. Únicament la potència aplicada durant l'etapa de tractament i la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang semblen ser la causa de canvis importants en les propietats dels diferents sòlids adsorbents avaluats.

Segons els paràmetres de caracterització avaluats, es du a terme un disseny d'experiments per tal de determinar el millor sòlid adsorbent per a la seva aplicació en fase líquida per a l'eliminació de colorants:

- 1) La magnitud de l'efecte de la potència i del grau d'impregnació, com el seu signe (positiu o negatiu), difereixen en funció del tipus de colorant estudiat. El grau d'impregnació és la variable que té un efecte més significatiu sobre la capacitat d'adsorció, essent molt més important aquest efecte en el cas del colorant de tipus bàsic (Vermell Maxilón).
- 2) Per tres dels colorants considerats: Vermell Maxilón, Marró Lanacron i Escarlata Solofenil, la potència de tractament òptima és la de 200 W. Mentre que pel colorant Negre Sella, el nivell de potència òptim correspon a la màxima potència utilitzada en el procés de tractament, 800 W.

- 3) Pel que fa al grau d'impregnació, per tres dels quatre colorants estudiats: Vermell Maxilón, Marró Lanacron i Negre Sella és el sòlid al qual se li ha addicionat la màxima quantitat d'àcid sulfúric durant l'etapa de tractament el que presenta un valor de capacitat d'adsorció màxima. En el cas del colorant Escarlata Solofenil és el sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric el que presenta una major capacitat d'adsorció respecte aquest colorant.
- 4) Els valors de capacitat d'adsorció màxima dels quatre colorants corresponents al sòlid obtingut a partir del fang al qual se li ha addicionat àcid sulfúric ($g_i=0.5$ ml H_2SO_4/g ST) tractat al microones a la potència de 400 W, conjuntament amb el cost econòmic associat a aquesta potència de tractament, indiquen que la utilització del sòlid MTA_0.5_400 per a l'adsorció dels diferents colorants estudiats és òptima tant des del punt de vista de capacitat d'adsorció com des del punt de vista econòmic.

L'estudi de l'efecte de la química superficial sobre la capacitat d'eliminació de colorants determina:

- 1) La càrrega superficial dels sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric presenta un forta dependència del pH del medi, mentre que l'efecte del pH és menys important en el cas del sòlid adsorbent derivat de fangs al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric.
- 2) Els percentatges d'eliminació independentment del tipus de sòlid adsorbent utilitzat, pel tres colorants de tipus aniónic: Marró Lanacron, Escarlata Solofenil i Negre Sella disminueixen a mesura que augmenta el pH del medi. Mentre que en el cas del colorant Vermell Maxilón, colorant de tipus catiónic, els percentatges d'eliminació augmenten a mesura que augmenta el pH del medi. Obtenint-se els màxims percentatges d'eliminació pel colorant Vermell Maxilón.

Els resultats obtinguts al avaluar al capacitat d'adsorció dels diferents sòlids adsorbents pels quatre colorants, s'escolleix el sòlid tractat al microones a la potència de 400 W i al qual se li ha addicionat àcid sulfúric per un anàlisi de la seva aplicació en fase líquida, comparant la seva efectivitat amb un carbó actiu derivat de fangs i un carbó actiu comercial.

- 1) El sòlid adsorbent derivat de fangs i tractat al microones presenta una capacitat d'adsorció superior a la del carbó actiu comercial pels quatre colorant estudiats. En el cas del colorant CI Direct Black presenta un valor de capacitat d'adsorció màxima 5 vegades superior a la del carbó actiu comercial.
- 2) Al comparar el sòlid adsorbent derivat de fangs i tractat al microones amb el carbó actiu derivat de fangs, s'observa una major capacitat d'adsorció del sòlid

adsorbent derivat de fangs per dos dels quatre colorants estudiats : Marró Lanacron i Negre Sella.

- 3) El diferent comportament dels tres sòlids adsorbents està associat tant a la diferent estructura porosa dels tres sòlids com amb les interaccions adsorbent-colorant que depenen en gran part de la química superficial dels adsorbents.

Pel que fa a l'adsorció líquida de metalls:

- 1) Es determinen que existeixen diferències significatives entre el valors de capacitat d'adsorció màxima pels quatre metalls estudiats en funció de la quantitat d'àcid sulfúric addicionada al fang durant l'etapa de tractament. L'ordre d'afinitats pels sòlids als quals se'ls hi ha addicionat àcid sulfúric és: Ni > Cd > Cu > Zn, mentre que en el cas del sòlid al qual no se li ha addicionat àcid sulfúric és Cd > Cu > Ni > Zn.
- 2) El Zinc és el metall que presenta uns valors de $Q_{m\grave{a}x}$ més baixos, El valors de $Q_{m\grave{a}x}$ més elevats són els obtinguts pel Cadmi i el Coure.
- 3) El sòlid MTA_0.5 presenta uns valors de $Q_{m\grave{a}x}$ superiors a la dels altres sòlids MTA per a tres dels quatre metalls estudiats, concretament Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} . Mentre que pel Cd^{2+} , és el sòlid MTA_0 el que presenta uns valors de $Q_{m\grave{a}x}$ més elevats.

Comparant els resultats obtinguts el sòlid adsorbent derivat de fangs tractat al microones a la potència de 400 W i al qual se li ha addicionat àcid sulfúric, amb un carbó actiu derivat de fangs i un carbó actiu comercial s'ha determinat que :

- 1) El sòlid MTA presenta uns valors de $Q_{m\grave{a}x}$ superiors als que presenta el carbó actiu comercial (CAC) pels quatre metalls estudiats. Aquests valors de $Q_{m\grave{a}x}$ són inferiors als del sòlid SBAC per tres dels metalls: Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} . Pel Cd^{2+} la capacitat d'adsorció del sòlid MTA és superior a la del carbó actiu derivats de fangs (SBAC).

Al comparar els valors de capacitat d'adsorció del sòlid MTA amb dades bibliogràfiques corresponents a altres adsorbents s'ha determinat que:

- 1) La capacitat d'adsorció que presenta el sòlid adsorbent derivat de fang i tractat al microones pel Cu^{2+} , és comparable amb els resultats bibliogràfics. En el cas del Ni^{2+} , les capacitats d'adsorció són inferiors a gran part de valors corresponents a altres adsorbents que es poden trobar a la bibliografia, el mateix s'observa en el cas del Zn^{2+} . Pel contrari el sòlid adsorbent derivat de fang presenta uns valors de capacitat d'adsorció pel Cd^{2+} superiors a la majoria d'adsorbents seleccionats de la bibliografia.

BIBLIOGRAFÍA

A

Abu-Orf M.M. i Jamrah A.I. (1995). Biosolids and Sludge Management. *Water Environment Research*, 67(4):481-487.

Adib F., Bagreev A., Bandosz T.J. (1999), Effect of Surface Characteristics of Wood-Based activated carbons on adsorption of hydrogen sulfide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214:407-415.

Ahmadpour A. i Do D.D. (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34 (4): 471-479.

Ahmedna M., Johns M.M., Clarke S.J., Marshall W.E., i Rao R.M. (1997), Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of Science Food and Agricultural*, 75: 117-124.

Aksu Z., Açikel Ü., Kabasakal E. i Tezer S. (2002). Equilibrium modeling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research*, 36(12): 3063-3073.

Aksu Z. (2001). Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Biochemical Engineering Journal*, 7(1): 79-84.

Aksu Z. i Yener J. (1998). Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge. *Process Biochemistry*, 33(6): 649-655.

Al-Degs Y., Khraishah M.A.M., Allens S.J. i Ahmad M.N. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34(3): 927-935.

Al Duri B. (1996a). Introduction to Adsorption. Capítol 1 del llibre: Use of the adsorbents for the removal of Pollutants from Waste Waters. Ed.Gordon McKay. Boca Raton: CRC Press.

Al Duri B. (1996b). Adsorption Modeling and Mass transfer. Capítol 7 del llibre: Use of the adsorbents for the removal of Pollutants from Waste Waters. Ed.Gordon McKay. Boca Raton: CRC Press.

Al-Qodah Z. (2000). Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research*, 34(17): 4295-4303.

Allen S.J. i Brown P.A (1995). Isotherm analyses for single component and multicomponent metal sorption onto Lignite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62: 17-24.

Allen S.J. (1996). Types of adsorbent materials. Capítol 5 del llibre: Use of the adsorbents for the removal of Pollutants from Waste Waters. Ed. Gordon McKay. Boca Raton: CRC Press.

Allen S.J., Whitten L.J., Murray M., Duggan O., i Brown P. (1997). The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68: 442-452.

Alleman J.E, Bryan E.H., Stumm T.A, Marlow W.W i Hocevar R.C (1990). Sludge-amended brick production: Applicability for Metal Laden Residues. *Water Science and Technology*, 22 (12): 309-317.

Anderson M., Skerratt R.G., Thomas J.P. i Clay S.D.(1996). Case Study involving Fluidised Bed Incinerator Sludge Ash as a Partial Clay Substitute in Brick manufacture. *Water Science and Technology*. 34 (3-4): 507-515.

Andreasen P., Mortensen P.B, Stubsgaard A. i Langdahl B.(2000). Characterisation of production of organic rich topsoil from sludge. *Water Science and Technology*, 42 (9): 195-201.

Annadurai G., Juang R.S., Yen P.S. i Lee D.J. (2003). Use of thermally treated waste biological sludge as dye adsorbent. *Advances in Environmental Research*, 7:739-744.

Annadurai G., Chellapandian M. i Krishnan M.R.V. (1999). Adsorption of reactive dyes on chitin. *Environmental Monitoring and Assessment*, 59: 111-119.

APHA-AWWA-WPCF (1992), Standard Methods for the examination of water and wastewater 18th Edition. American Public Health Association, Washington.

Ariyadejwanich P., Tanthapanichakoon W., Nakagawa K., Mukai S.R. i Tamon H. (2003). Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon*, 41:157-164.

Artola A., Martín M.J., Balaguer M.D. i Rigola M. (2001). Pilot plant biosorption in an integrated contact-settling system: application to Cu (II) removal by anaerobically digested sludge. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76: 1141-1146.

Artola A., Martín M.J., Balaguer M.D.i Rigola M. (2000). Isotherm Model Analysis for the Adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on Anaerobically Digested Sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232: 64-70.

Artola A. (1998). Reutilització dels excedents de fang biològic per a l'eliminació de metalls pesants mitjançant biosorció: estudis previs en discontinu i aplicació en planta pilot. Tesi Doctoral. Universitat de Girona.

Artola A., Balaguer M.D., i Rigola M.D. (1997). Heavy metal binding to anaerobic sludge. *Water Research*, 31(5): 997-1004.

Artola A., Balaguer M.D, i Rigola M. (1992). Selection of optimum biological sludge for zinc removal from wastewater by a biosorption process. *Biotechnology Letters*, 14(12): 1199-1204.

ASTM (1991), American Society for Testing Materials. D1783-91. Standard test method for phenolic compounds in water.

ASTM (1987). American Society for Testing Materials. E11-87. Standard Specification for wire-cloth sieves for testing purposes.

ASTM (1980). American Society for Testing Materials. D3860-79. Standard Practices for Determination of adsorptive capacity of carbon by isotherm technique.

Atkinson B.W., Bux F. i Kasan H.C. (1998). Waste activated sludge remediation of metal-plating effluents. *Water SA*, 24(4): 355-359.

Atkinson B.W., Bux F. i Kasan H.C. (1996). Bioremediation of metal contaminated industrial effluents using waste sludge. *Water Science and Technology*, 34(9): 9-15.

Aziz M.A i Koe L.C.C (1990) Potential Utilization of Sewage Sludge. *Water Science and Technology*, 22 (12): 277-285.

B

Balaguer M.D., Colprim J., Martín M.J., Poch M., Rodríguez-Roda I. (1998). Tractament biològic d'aigües residuals urbanes. Monografia Num.1. Programa de Doctorat "Tecnologies del Medi Ambient". Departament d'Enginyeria Industrial I Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària.

Bagreev A., Bandsoz T.J. i Locke D.C. (2001a). Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon*, 39: 1971-1979.

Bagreev A., Bashkova S., Locke D.C. i Bandsoz T.J. (2001b). Sewage sludge derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science and Technology*, 35:1537-1543.

Bagreev A., Adib F., Bandosz T.J. (2001d), pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from most air streams. *Carbon*, 39:1897-1905.

Bagreev A., Locke D.C. i Bandosz T.J. (2001c). H₂S Adsorption/Oxidation on Adsorbents Obtained from Pyrolysis of Sewage-Sludge -Derived Fertilizer Using Zinc Chloride Activation. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 40: 3502-3510.

Bagreev A., Bandosz T.J. (2002). H₂S Adsorption/Oxidation on Materials Obtained Using Sulfuric Acid Activation of Sewage Sludge- Derived fertilizer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 252(1): 188-194.

Bailey S.E., Olin T.J, Bricka M. i Adrian D. (1999). A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33 (11): 2469-2479.

Bansal R.P., Donnet J.P. i Mars P. (1988). *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker.

Baron J., Legret M. i Astruc M. (1990). Study of interactions between heavy metals and sewage sludge. Determination of stability constants and complexation capacities of complexes formed with Cu and Cd. *Environmental Technology*, 11:151-162.

Bashkova S., Bagreev A., Locke D.C. i Bandosz T.J. (2001). Adsorption of SO₂ on sewage sludge derived materials. *Environmental Science and Technology*, 35: 3263-3269.

Bayat B. (2002). Combined removal of Zn(II) and Cd (II) from aqueous solution by adsorption onto high-calcium Turkish fly ash. *Water, Air and Soil Pollution*, 136(1): 69-92.

Beeckmans J.M. i Ng P.C. (1971). Pyrolyzed Sewage Sludge: Its Production and Possible Utility. *Environmental Science and Technology*, 5 (1): 69-71.

Benadi H., Bandosz T.J, Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzand J.W., Legras D. i Beguin F.(2000). Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 38:669-674.

Boehm H.P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40: 145-149.

Bosch H., Kleerebezem G.J. i Mars P. (1976). Activated carbon from activated sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 48(3): 551-561.

Box G.E.P., Hunter G.W. i Hunter J.S. (1978). *Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building*. New York: Wiley.

Boyles F. i Groffmann (2001). Sewage-sludge cake combustion. Proceedings of CIWEM/Aqua Enviro Consultancy Services.6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 8, Paper 47.

Brady M. i McKay G. (1996). Characterizations of Adsorbents materials. Capitol 4 del llibre: Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press.

Brown M. I Jacobs U. (2001). Thermal drying in the United Kingdom and Germany a shared future?. Proceedings of CIWEM/Aqua Enviro Consultancy Services.6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 7, Paper 43.

Brown P.A., Gill S.A. i Allen S.J. (2000). Metal removal from wastewater using peat: Review Paper. *Water Research*, 34(16): 3907-3916.

Budinova T.K., Gergova K.M., Petrov N.V. i Minkova V.N. (1994). Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 60: 177-182.

C

Campbell H.W. (2000). Sludge management- future issues and tends. *Water Science and Technology*.41(8): 1-8.

Calvo F.L., Otero M., Mórán A. i García A.I. (2001). Upgrading sewage sludges for adsorbents preparation by different treatments. *Bioresource Technology*, 80: 143-148.

Chamarthy S., Seo C.W., Marshall W.E.(2001). Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76: 593-597.

Chaudhary A.J., Ganguli B. i Grimes S.M. (2002). The use of chromium waste sludge for the adsorption of colour from dye effluent streams. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77: 767-770.

Chegrouche S. i Bensmaili A. (2002). Removal of Ga (III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. *Water Research*, 36: 2898-2904.

Chemviron. Chemviron Carbon Product Bulletin.

Cheng M.H., Patterson J.W. i Minear R.A. (1975). Heavy metals uptake by activated sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 47, 362-376.

Chiang P.C. i You J.H. (1987). Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65: 922-927.

Chu H.C. i Chen K.M. (2002a). Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, 37(6): 595-600.

Chu H.C. i Chen K.M. (2002b). Reuse of activated sludge biomass: II: The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochemistry*, 37(10): 1129-1134.

Clark D.E., Folz D.C. i West J.K. (2000). Processing materials with microwave energy. *Materials Science Engineering, A* 287:153-158.

Clarke E.A. i Anlinker R. (1980). Organic Dyes and Pigments. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 3. part A. Springer- Verlag.

CMP. (2001). The EPRI Centre for Materials Production. <http://www.steel.org/mt/projects/cmp/descript.html>

Conesa J.A., Marcilla A., Prats D. i Rodriguez-Pastor M. (1997). Kinetic Study of the pyrolysis of sewage sludge. *Waste Management and Research*, 15: 293-305.

Constescu A., Contescu C., Putyera K I Schwarz J.A. (1997), Surface acidity of carbons charecterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. *Carbon*, 35(1):83-94.

Cooper C., Jiang J-Q. i Ouki S. (2002). Preliminary evaluation of polymeric Fe-and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (5): 546-551.

Coulson J.M i Richardson J.F. (1991). Chemical Engineering. Vol. 2. Oxford: Pergamon Press.

Cox M., El-Shafey E., Pichugin A.A. i Appleton Q. (1999). Preparation and Characterization of a carbon adsorbent from flax shive by dehydration with sulphuric acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1019-1029.

Cox M., El-Shafey E., Pichugin A.A. i Applenton Q. (2000).Removal of mercury (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent prepared from flax shive. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75: 427-435.

Corapcioglu M. i Huang C.P. (1987). The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Research*, 21(9): 1031-1044.

Cresswell S.L. i Haswell S.J. (2001). Microwave ovens-Out of Kitchen. *Journal of Chemical Education*, 78(7): 900-904.

Crist R.H., Martín J.R., Chonko J. i Crist D.R. (1996). Uptake of metals on peat moss: An ion exchange process. *Environmental Science and Technology*, 30: 2456-2461.

Cuervo S., Menendez J.A., Parra J.B. i Pis J.J. (2003). Microwave heating of activated carbons: influence of their structure and chemical characteristics. International Conference in Carbon, Carbon'03.

D

Dai M. (1998). Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198: 6-10.

Daguerre E., Guillot A. i Stoeckli F. (2001). Activated carbons prepared from thermally and chemically treated petroleum and coal tar pitches. *Carbon*, 39: 1279-1285.

Dastgheib S.A., i Rockstraw D.A. (2002). Systematic study and proposed model on the adsorption of binary metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells. *Carbon*, 40(11): 1853-1861.

Davar P. i Witgham J.P. (1981). Interaction of pesticides with chitosan. Adsorption from aqueous effluents. Ed. P.H. Tewani, New York: Plevier Press, 163-177.

Davini P. (2001). SO₂ adsorption by activated carbons with various burnoffs obtained from a bituminous coal. *Carbon*, 39: 1387-1393.

Davis R.D (1996). The impact of the EU and the UK environmental pressures on the future of the sludge treatment and disposal. *J.CIWEM*. 10: 65-69.

Dentel S.K.(2001). Conditioning, thickening, and dewatering: research update/research needs. *Water Science and Technology*, 44 (1): 9-18.

Dhar D.D., Mahapatra R., Pradhan J., Nath D.S. i Sing T.R. (2000). Removal of Cr (IV) from aqueous solution using activated cow dung carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232: 235-240.

Di P., Chang D.P.Y. i Dwyer H.A. (2000). Heat and mass transfer during microwave steam treatment of contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering*, 126(2): 1108-1115.

E

El-Hendawy A.N., Samra S.E. i Girgis B.S. (2001). Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180: 209-221.

Englande A.J i Reimers R.S.(2001).Biosolids management-sustainable development status and future directions. *Water Science and Technology*, 44 (10): 41-46.

EPA (1973). Industrial Pollution Control Guide-Lines. VI. Electro plaiting Industry. United Nations. Economic and Social Commission for Asia and the Pacific. Bangkok.

Evans B. (1989). Getting a handle on sludge handling costs. *Water Pollution Control*, 127(3):24.

F

Fasoli U. i Genon G. (1976). Activated carbon by pyrolysis of organic sludges. *Water Research*, 10: 545-547.

Faust S.D. i Aly O.M. (1987). Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworth Publishers, Stoneham (USA).

Faust S.D i Aly O.M. (1987). Adsorption Processes for Water treatment. Stoneham (USA): Butterworth Publishers.

Ferraiolo G., Zilli M. i Converti A. (1990). Fly ash and utilization. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 47: 281-305.

Ferro-García M.A., Rivera-Utrilla J., Rodriguez-Gordillo J. i Bautista-Toledo I. (1989). Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon*, 26(3): 363-373.

Fini A., Breccia A. (1999). Chemistry by microwaves. *Pure Applied Chemistry*, 71(4):573-579.

Fox B. (2001). Vacuum and Microwaves Dry Granulated Products. *Chemical Engineering*, October: 135-141. www.che.com

Fowler G.D., Sollars C.J., Ouki S.K. i Perry R. (2000). Treating contaminated soil by conversion into carbonaceous adsorbents : an investigation of activation procedures. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75: 121-130.

Fristoe B.R. i Nelson P.O.(1983). Equilibrium chemical modeling of heavy metals in activated sludge. *Water Research*, 17:771-778.

G

Gabriel C., Gabriel S., Grant E.H., Halstead B.S.J. i Mingos D.M.P. (1998). Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, 27: 213-223.

Gaitan I., Balaguer M.D, i Rigola M. (1996). Capacidad de adsorción de colorantes de los fangos biológicos. *Ingeniería Química*, Febrero: 159-163.

Gan Q. (2000). A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water. *Waste Management*, 20: 695-701.

Genceli E., Apak E., Razvigorova M., Petrov N., Minkova V. i Ekinci E. (2002). Preparation, modification, and characterization of pitches from apricot stones. *Fuel Processing Technology*, 75:97-107.

Generalitat de Catalunya (2003). www.gencat.es/mediamb/gt/dades-2001.pdf. Febrer 2003.

Gharaibeh S.H., Moore S.V. i Buck A. (1998). Effluent treatment of industrial wastewater using processed solid residue of olive mill products ad commercial activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71(4):291-298.

Gomez-Serrano V., Acedo-Ramos V. i Lopez-Peinado A. (1997). Study and characterisation of activated carbon treated with H₂SO₄ solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68: 82-88.

Gomez-Serrano V., Acedo-Ramos M. (1997). Study and Characterisation of Activated Carbon Treated with H₂SO₄ solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68: 82-88.

Gonzalez -Pradas E., Villafranca-Sánchez M., Gallego-Campo A., Ureña- Amate D. i Socías-Viciano M. (1997). Removal of 1, 1-dimethyl,4, 4´bipyridyl dichloride from aqueous solutions by natural and activated bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69:173-178.

Gould M.S. i Genetelli E.J. (1978). The effect of methylation and hydrogen ion concentration on heavy metal binding by anaerobically digested sludges. *Water Research*, 12: 889-892.

Gould M.S. i Genetelli E.J. (1984). Effects of competition on heavy metal binding by anaerobically digested sludges. *Water Research*, 18(1): 123-126.

Graham N., Chen X.G. i Jayaseelan S. (2001). The potential of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. *Water Science and Technology*, 43(2): 245-252.

Gree I.L, Sollars C.J., Fowler G., Ouki S.K. i Perry R. (1998). Use of a liquid chemical waste to produce a clay-carbon adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72:329-338.

Gregg S.J. i Sing K.S.W. (1967). Adsorption surface area and porosity. London: Academic Press.

Grimes S.M., Taylor G.H i Cooper J. (1999). The availability and binding of heavy metals in compost derived from household waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(12):1125-1130.

Guo J. (2000). Effect of heating temperature on the property of chars and activated carbons prepared from oil palm stones. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60 (2): 417-425.

Guo J. i Lua A.C. (2000). Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon*, 38:1985-1993.

Gupta G.S., Prasad G. i Sing V.N. (1990). Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. *Water Research*, 24(1): 45-50.

Gupta V.K., Sarma S., Yadav I.S. i Moma J.D. (1998). Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitrophenol from wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71: 180-186.

Güzel F. (1996). Effect of surface acidity upon the adsorption capacities of activated carbons. *Separation Science & Technology*, 31(2): 283-290.

H

Hall J.E, Dalimier F. (1994). Waste management- sewage sludge: survey of sludge production, treatment, quality and disposal in the EC. EC Reference No:B4-3040/014156/92. Report No:3646.

Hammami A., Gonzalez F., Ballester A., Blázquez M.L. i Muñoz J.A. (2003). Simultaneous uptake of metals by activated sludge. *Minerals Engineering*, 16(8): 723-729.

Hassler J.W. (1974). Activated Carbon: Industrial, Commercial and Environmental. New York: Elsevier Publishing Co.

Haque K.E. (1999). Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review. *International Journal of Mineral Processing*, 57(1):1-24.

Hayashi J., Horikama T., Takeda I., Muroyama K. i Ani F.N. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . *Carbon*, 40: 2381-2386.

Haytuglu B., Demirer G.N. i Yetis U. Effectiveness of anaerobic biomass in adsorbing heavy metals. *Water Science and Technology*, 44(10): 245-252.

Hirata M., Kawasaki N., Nakamura T., Matsumoto K., Kabayama M., Tamura T. i Tanada S. (2002). Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254:17-22.

Holden M.J. (1982). Manufacture and uses of activated carbon. *Journal of Effluent Water Treatment*, January: 27-35.

Horacek J., Soukupova L., Puncocar M., Slezak J., Drahos J., Yoshida K. i Tsutsumi A. (1994). Purification of waste waters containing low concentrations of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 37: 69-76.

Hsieh C., Teng H. (2000). Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon*, 38: 863-869.

Huau M.C., Monnot S., i Delagnes J. (2001). The first sludge thermolysis unit in France. Proceedings of CIWEM/Aqua Enviro Consultancy Services.6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 2, Paper 49.

Hunn T. (1998). Compact Solids to Oil Process Cuts Costs. *Water Environment and Technology*, 10 (3): 22-24.

Hussein M.Z.B., Rahman M.B.B.A., Yahaya A.H., Hin T.Y.Y. i Ahmad N. (2001). Oil palm trunk as a raw material for activated carbon production. *Journal of Porous Materials*, 8 (4): 327-334.

I

Imagawa A., Set R. i Nagaosa Y. (2000). Adsorption of chlorinated hydrocarbons from air and aqueous solution by carbonized rice hulls. *Carbon*, 38: 623-641.

Itoh S., Suzuki A., Nakamura T. i Yokoyama S. (1994). Production of heavy oil from Sewage Sludge by direct thermochemical liquefaction. *Desalination*, 98 (1-3): 127-133.

IUPAC (1984). Reporting physisorption data for gas/solids systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57: 603-619.

J

Jacob J., Chia L.H.L. i Boey F.Y.C. (1995). Review- thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of Materials Science*, 30(21): 5321-5327.

Jankowska H., Swiatkowski A. i Choma J. (1991). *Active Carbon*. New York: Ellis Horwood.

Jain A.K., Gupta V.K., Bhatnagar A. i Shuhas (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 101(1): 31-42.

Jeyaseelan S. i Chen X.G. (2000). Study of leaching and adsorption of heavy metals by the activated carbon derived from sewage sludge. 5th World Congress on Integrated Resources Management (R'2000), Toronto, Canada.

Jeyaseelan S., Qing G.L. (1996). Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science and Technology*, 34(3-4): 499-505.

Johns M.M., Marshall W.E. i Toles C.A. (1999). The effect of activation method on the properties of pecan shell activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74:1037-1044.

Johns M.M., Marshall W.E. i Toles C.A. (1998). Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71: 131-140.

Jones D.A, Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D., Kingman S.W. i Miles N.J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering-a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34:75-90.

Juang R.S. i Shao H.J. (2002). A simplified model of equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solution on chitosan. *Water Research*, 36: 2999-3008.

Juang R.S, Tseng R.L., Wu F.C. i Lee S.H. (1997). Adsorption behaviour of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70: 391-399.

Juang R.S i Swei S.L.(1996). Effect of dye nature on its adsorption from aqueous solutions onto activated carbon. *Separation Science & Technology*, 31(15): 2143-2158.

Junta de Sanejament (1996). Programa de tractament de fangs de les depuradores d'aigües residuals urbanes. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, 1ª Edició, Barcelona.

K

Kahn R. i Hill P.(1998). An uncommon use: County Sanitation Districts of Los Angeles County Sends Biosolids to a Cement Plant to reduce manufacturing emissions. *Water Environment and Technology*, 10 (5): 44-49.

Kalapusha G.F. (1984). Production and investigation of carbon-mineral sorbents based on palygorskite-montmorillonite clay used in the purification of aromatic hydrocarbons. *Khim. Tekhnol. Vody.*, 6 (3): 239-242.

Karel M. (1975). Physio-chemical modifications of the state of water in foods: a speculative survey. In *Water Relations of Foods*, 639-657, ed. R.B. Duckworth, Academic Press, London.

Kawala Z.i Atamanczuk T. (1998). Microwave enhanced thermal decontamination of soil. *Environmental Science and Technology*, 32: 2602-2607.

Kemmer F.N; Robertson R.S; i Mattix R.D. (1972). Sewage treatment process. United States Patent (US 3640820).

Khalili N.R., Arastoopour H., Walhof L.K. (2000a). Synthesizing carbon from sludge. United States Patent. (US6030922).

Khalili N.R., Campbell M., Sandi G. i Golas J. (2000b). Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*, 38:1905-1915.

Khare S.K., Srivastava R.M., Panday K.K., Singh V.S. (1988). Removal of basic dye (crystal violet) from water using wollastonite as adsorbent. *Environmental Technology Letters*, 9: 1163-1172.

Khraisheh M.A.M., McMinn W.A.M i Magee T.R.A. (2000). A multiple regression approach to the combined microwave and air drying process. *Journal of Food Engineering*, 43: 243-250.

Khraisheh M.A.M., Cooper T.J.R. i Magee T.R.A. (1997). Microwave air drying I. Fundamental Considerations and Assumptions for the Simplified Thermal calculation of Volumetric Power Adsorption. *Journal of Food Engineering*, 33: 207-219.

Kiely P. (1997). *Environmental Engineering*. McGraw-Hill, New Cork.

Kirk-Othmer (1991). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th edition. 1, 572-600. New York: John Wiley & Sons.

Knaebel K.S. (1995). For your next separation consider adsorption. *Chemical Engineering*, November: 92-102.

Kocakusak S., Köroglu H.J. i Tolun R. (1998). Drying of wet boric acid by microwave heating. *Chemical Engineering and Processing*, 37: 197-201.

Korczak M. i Kurbiel J. (1989). New mineral-carbon adsorbents: mechanism and effectiveness of sorption. *Water Research*, 23(8): 937-946.

Krebs G. i Andritz A.G. (2001). Experience with driers heated with solid materials. *Proceedings of CIWEM/Aqua Enviro Consultancy Services.6th European Biosolids and Organic Residuals Conference*. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 7, Paper 44.

Kumar S., Upadhyay S.N. i Upadhyay Y.D. (1987). Removal of phenols by adsorption on fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 37: 281-290.

Kun M.L. (1998). Gasification of char from wastewater solids pyrolysis. *Water Environmental Research*, 70(2): 133-137.

L

Lee S.M. i Allen P.D. (2001). Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge. *Water Research*, 35(2): 534-540.

Lee C.K., Low S.K. i Gan P.Y. (1999). Removal of some organic dyes by acid-treated spent bleaching earth. *Environmental Technology*, 20 (1): 99-104.

Lee C.K, Low K.S., i Chow S.W. (1996). Chrome sludge as an adsorbent for colour removal. *Environmental Technology*, 14: 1023-1028.

Leible A.A., Seifert H., Nieke E. i Färniss B. (2002). Processing of sewage sludge for energetic purposes- a challenge for process technology. *Bioprocessing of Solid Waste & Sludge*, 2(1): 19-29.

Leyva-Ramos R., Rangel-Mendez J.R., Mendoza-Barro J., Fuentes-Rubio L. i Guerrero-Coronado R.M. (1997). Adsorption of Cadmium (II) from aqueous solution onto Activated Carbon. *Water Science and Technology*, 35(7): 205-211.

Leyva-Ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M., i Mendoza-Barron J. (1995). Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62: 64-67.

Lister S.K. i Line M.A. (2001). Potential utilization of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways. *Bioresource Technology*, 79(1): 35-39.

Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., i Marin-Carrasco F. (1999), On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37: 1215-1221.

Lu G.Q., Low J.C.F., Liu C.Y. i Lua A.C. (1995). Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel*, 74(3): 344-348.

Lu G.Q. (1996). Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO_x and NO_x removal. *Environmental Progress*, 15(1): 12-18.

Lu G.Q., i Lau D.D. (1996). Characterisation of sewage sludge -derived adsorbents from H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation and Purification*, 10(2): 103-111.

Lutz H., Esuoso K., Kutubuddin M. i Bayer E. (1998). Low temperature conversion of sugar-cane by products. *Biomass and Bioenergy*, 15(2): 155-162.

Lundlow-Palafox C. i Chase H.A. (2001). Microwave Induced Pyrolysis of Plastic Wastes. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 40: 4749-4756.

M

MacDonald F. i Quinn D.F. (1996). Adsorbents from methane storage made by phosphoric acid activations of peach pits. *Carbon*, 39 (9):1103-1108.

Mahramanlioglu M. (2003). Adsorption of uranium on adsorbents produced from used tires. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256 (1): 99-105.

Mamais D., Kouzeli-Katsiri A., Christoulas D.G., Andreadakis A. i Aftias E. (2000). Evaluation of agricultural utilisation of the sludge produced at Psyttalia WWTP. *Water Science and Technology*, 42(9): 21-27.

Marmo L.(2001) EU policy and developments on sewage sludge. Proceedings of CIWEM/Aqua Enviro Consultancy Services.6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 1, Paper 1.

Martín M.J., Hospido A., Serra E., Ros A., Balaguer M.D., i Rigola M. (2003). Ecoproduction: minimizing on wastes sludges from wastewater treatments plant. *Chemical Engineering and Technology*, in press.

Martín M.J., Serra E., Ros A., Balaguer M.D.,i Rigola M. (2003). Carbonaceous adsorbent from sewage sludge in combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon*, in press

Martin M.J., Artola A., Balaguer M.D. i Rigola M. (2003). Activated carbon developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 94(3): 231-239.

Martin M.J., .Artola A., Balaguer M.D. i Rigola M. (2002). Towards waste minimization in WWTP: activated carbon from biological sludge and its application in liquid phase adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77:825-883.

Martin M.J., Balaguer M.D. i Rigola M. (1999). Microwave treatment as a new option for sludge recycling. Proceedings of the IAWQ Specialized Conference on Disposal and Utilization of Sewage Sludge: Thermal Methods and Application Modalities. Greece, pp. 593-596.

Martin M.J. (1998). Valorització de fangs biològics excedents de depuradora per transformació en carbó actiu. Estudi d'obtenció, caracterització i aplicació. Tesi Doctoral, Universitat de Girona.

Martín M.J., Balaguer M.D. i Rigola M. (1996). Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_2SO_4 . *Environmental Technology*, 17(6): 667-672.

Marucca R., Whiteman J.P. i Suder B.J. (1982). Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. *Journal of Applied Polymeric Science*, 27:4827-4837.

Marzal P., Seco A. i Gabaldón C. (1996). Cadmium and Zinc adsorption onto activated carbon: influence of temperature, pH and Metal/carbon ratio. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66: 279-285.

McCabe W.L., Smith J.C., i Harriot P. (1991). Adsorción. Capítol 24 del llibre: Operaciones básicas de ingeniería química. New York: McGraw Hill.

McKay G. Porter J.F i Prasad G.R. (1999). The removal of dyes colours from aqueous solutions by adsorption on low cost-adsorbents. *Water, Air and Soil Pollution*, 114: 423-438.

McKay G. (1996). Design of adsorption contacting systems. Capítol 6 del llibre: Use of adsorbents for the removal pollutants from waste waters. Ed. Gordon McKay. Boca Raton: CRC Press.

McKay G., Ramprasad G. i Mowli P. (1987). Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Research*, 21(3): 375-377.

Meeroff D.E i Bloetscher F.(1999). Sludge management, processing, treatment, and disposal. *Florida Water Resources Journal*, November: 23-25.

Mellah A. i Chegrouche S. (1997). The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Water Research*, 31(3): 621-629.

Menéndez J.A., Inguanzo M. i Pis J.J. (2002). Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Water Research*, 36(13): 3261-3264.

Menéndez J.A., Menéndez E.M, García A., Parra J.B. i Pis J.J. (1999). Thermal treatment of active carbons: A comparison between microwave and electrical heating. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 34(3):137-143.

Menéndez J.A., Menéndez E.M., Iglesias M.J., García A. i Pis J.J. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons by means of microwave-induced treatments. *Carbon*, 37:1115-1121.

Metaxas R.C. i Meredith R.J. (1993). Industrial microwave heating. Power Engineering Series 4. Peter Peregrinus Ltd., London, United Kingdom.

Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill Book Company: New York.

Metcalf & Eddy (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 3ª Ed., New York: McGraw-Hill Book Company.

Midilli A., Dogru M., Howarth C.R., Ling M.J. i Ayhan T. (2001). Combustible gas production from sewage sludge with a downdraft gasifier. *Energy Conversion Management*, 42: 157-172.

Millot N., Huyard G.M, Faup J.P I Michel J.P (1989). Sludge Liquefaction by Conversion to Fuels. *Water Science and Technology*, 21 (8-9): 917-923.

Mohan D., Singh K.P., Singh G. i Kumar K. (2002). Removal of dyes from wastewater using flyash, a low cost adsorbent. *Industrial Engineering Chemical Research*, 41: 3688-3695.

Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F. i Sellés M.J (1995). Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, 33: 1105-1113.

Molinas S. (2001). Valorització dels excedents de fangs de depuradora com a adsorbents mitjançant tractament químic de baixa temperatura. Treball de Recerca. Universitat de Girona

Moreno-Castilla C., Carrasco-Martín F., Parejo-Peréz C. i Lopéz-Ramón M.V. (2001). Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character. *Carbon*, 39: 869-875.

Moreno-Castilla C., Carrasco-Martín F., Lopez-Ramón M.V. i Alvarez- Merino M.A. (2001). Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produced activated carbons. *Carbon*, 39: 1415-1420.

N

Nagano S., Tamon H., Adzumi T., Nakagawa K. i Suzuki T. (2000). Activated carbon from municipal wastes. *Carbon*, 38: 915-920.

Namasivayam C., Jeyakumar R., Yamuna R.T. (1996). Dye removal from wastewater by adsorption on "waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Journal of Waste Management*, 14(7): 643-648.

National Materials Advisory Board (1994). Committee on Microwave of Materials: an emerging industrial technology.. Commission on Engineering and Technical Systems. National Research Council. Microwave Processing of Materials. National Academic Press, Washington, D.C. www.nap.edu/openbook/0309050278/html/R1.html. Abril 2000.

Nawar S.S. i Doma H.S. (1989). Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. *The Science of the Total Environment*, 79:271-279.

Nawar S.S. i Doma H.S. (1979). Control of phenol in biological reactors by addition of powdered activated carbon. *Water Research*, 13: 201-205.

Netpradit S., Thiravetyan P. i Towprayoon S. (2003). Application of waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. *Water Research*, 37: 763-772.

Nicolet L. i Rott U. (1999). Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 40(1): 191-198.

Nikerson R.D i Messman H.C. (1975). Making active carbon from sewage sludge. United States Patent (US 3887461).

Noll K.E., Goundrais V., i Hou W. (1992). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Chelseas: Lewis Publisher Inc.

Norit (1998). What is an activated carbon? <http://www.norit.com/carbon>

Noyes R. (1994). Unit Operations in Environmental Engineering. New Jersey. Park Ridge: Noyes Publication.

O

Oleszkiewicz J.A., i Mavinic D.S. (2002). Wastewater biosolids: an overview of processing, treatment, and management. *Journal of Environmental and Engineering Science*, 1: 75-88.

Oloyede A. i Groombridge P. (2000). The influence of microwave heating on the mechanical properties of wood. *Journal of Materials Processing Technology*, 100: 67-73.

O'Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Lourenço N.D., Pinhero M.M. i Delee W. (1999). Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1009-1018.

Osepchuck J.M. (2002). Microwave power applications. *IEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 50(3): 975-985.

Otero M., Rozada F., Calvo L.F., García A.I. i Morán A. (2003). Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 15(1): 59-68.

P

Palasantzas I.A i Wise D.L (1994). Preliminary economic analysis for production of calcium magnesium acetate from organic residues. *Resource Conservation and Recycling*, 11: 225-231.

Pan S.C., Lin C.C. i Tseng D.H. (2003). Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, 39(1): 79-90.

Park J.W. i Choi K.H. (1983). Acid base equilibria and related properties of chitosan. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 4(2): 68-76.

Pereira M.F.R., Soares S.F., Órfao J.J.M. I Figueredo J.L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41: 811-821.

Pokonova Y.B i Zavertkina L.I. (2001). Carbon adsorbents with petroleum binders. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 37(4): 278-282.

Pokonova Y.B i Zavertkina L.I. (2002). Carbon adsorbent from cracking tar and petroleum pitch. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 38(12): 124-127.

Pollard S.J.T, Fowler G.D, i Sollars C.J. (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *The Science of the Total Environment*, 116: 31-52.

Pollard S.J.T, Sollars C.J i Perry R. (1991). Low cost adsorbent from spent bleaching earth I. The selection of an activation procedure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50:265-275.

Pollard S.J.T, Sollars C.J i Perry R. (1991). Low cost adsorbent from spent bleaching earth II. Optimization of the zinc chloride activation procedure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50: 277-292.

Poots V.J.P., Mckay G. i Healy J.J. (1976). The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents I. Peat. *Water Research*, 10: 1061-1066.

Porter H.F., McCormick P.Y., Lucas R.L. i Wells D.F. (1973). Gas-solid systems. Capítol 20 del llibre: Perry's Chemical Engineers' Handbook. 5ª edició, McGraw-Hill, New York.

Pradhan J., Das J., Das S. i Singh T.R. (1998). Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204:169-172.

Pradhan J., Das J., Das S. i Singh T.R. (1999). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217:137-141.

Pradhan B.K. i Sandle N.K. (1999). Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, 37: 1323-1332.

Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W. (1994). Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Alhambra Longman: Madrid.

Price D.W. i Schmidt P.S. (1998a). VOC recovery through Microwave Regeneration of Adsorbents: Process Design Studies. *Journal Air & Waste Management Association*, 48: 1135-1145.

Price D.W. i Schmidt P.S. (1998b). VOC recovery through Microwave Regeneration of Adsorbents: Comparative Economic Feasibility Studies. *Journal Air & Waste Management Association*, 48: 1146-1155.

Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez-Alonso A., Suárez-García F. i Tascón J.M.D. (2002). Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, 40:1493-1505.

Q

Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A. i Plana F. (1997). A fast method for recycling fly ash: Microwave-assisted zeolite synthesis. *Environmental Science and Technology*, 31: 2527-2533.

R

Radovic L.R., Silva I.F., Ume J.L., Menéndez J.A., Leon-Leon C.A. i Scaroni A.W. (1997). An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*, 35:1339-1348.

Rajeshkumar S., Anilkumar G.M., Ananthakumar S. i Warriar K.G.K. (1998). Role of drying techniques on the development of porosity in silica gels. *Journal of Porous Materials*, 5: 59-63.

Ranganathan K. (2003). Adsorption of Hg (II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons. *Carbon*, 41: 1087-1092.

Ratola N., Botelho C. i Alves A. (2003). Influence of metals on lindane adsorption onto pine bark. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(3): 181-188.

Reife A. i Freeman H.S. (1996). Carbon adsorption of dyes and selected intermediates. Capítol 1 del llibre: Environmental Chemistry of Dyes and Pigments. Ed. A. Reife i H.S. Freeman. John Wiley & Sons. New York.

Ricou-Hoeffler P., Héquet V., Lécuyer I. i Le Cloirec P. (2000). Adsorption and stabilization of nickel ions on fly ash/lime mixing. *Water Science and Technology*, 42(5-6): 79-85.

Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M.A. i Moreno-Castilla C. (2003). Bioadsorption of Pb (II), Cd (II) and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, 41: 323-330.

Rodriguez-Reinoso F. (1986). Preparation and characterization of activated carbons. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Carbon and Coal Gasification, NATO ASI Series, 105, 603-643. Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers.

Ros A., Serra E., Martín M.J., Balaguer M.D. i Rigola M. (2003). Eliminació d'H₂S mitjançant carbó actiu derivat de fangs excedents d'EDARs. In press, *Scientia Gerundensis*.

Rouquerol F., Rouquerol J., i Sing K. (1999) Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. London: Academia Press.

Rozada F. Calvo L.F., García A.I., Martín-Villacorta J. i Otero M. (2003). Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, 87(3), 221-230.

S

Sanchez I., Banga J.R. i Alonso A.A. (2000). Temperature control in microwave combination ovens. *Journal of Food Engineering*, 46: 21-29.

Sarzanini C.(1983). Evaluation of stability constants in the association between activated sludge and Cu(II), Zn(II) and Cr(III) ions. *Separation Science and Technology*, 18 (1):1-4.

Seco A., Marzal P., i Gabaldón C. (1997). Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68: 23-30.

Serra E. (1999). Obtenció d'un adsorbent de baix cost a partir de fangs biològics. Treball de Recerca, Universitat de Girona.

Serra E, Molinas S., Martín M.J., Balaguer M.D. i Rigola M.(2001) Combining microwaves and chemical treatment for the production of adsorbents from surplus sludge. Proceedings of the

CIWEM/Aqua Enviro Consultancy Services 6th European Biosolids and Organic Residual Conference. Ed by Lowe P and Hudson JA, (2) paper 50.

Serra E., Ros A., Martín M., Balaguer M.D. i Rigola M. (2003). Microwave treated sludge as a mesoporous carbonaceous adsorbent for dye removal. Spanish Carbon Group. An International Conference on Carbon. Carbon'03. ISBN-84-607-8305-7.

Shaul G.M, Barnett M.W., Neisheisel T.W. i Dostal K.A. (1984). Activated sludge with powdered activated carbon treatment of dyes and pigments processing wastewater. 38th Industrial Waste Conference Proceedings, Michigan.

Shimada M., Hannabe H., Iida T., Kawarada K. i Okayama T. (1999). The properties of activated carbon made from waste newsprint paper. *Journal of Porous Material*, 6 (3): 191-196.

Shivhare U.S., Raghavan G.S. i Boiso R.G. (1994). Modeling the drying kinetics of maize in a microwave environment. *Journal of Agriculture and Engineering Research*, 57: 199-205.

Smisek S.K., Tyagi R. (1970). Activated Carbon: Manufacture, Properties and Applications. New York: Elsevier Publishing Co.

Snyman H.G, Terblanche J.S i Van der Westhuizen J.L.J.(2000).Management of land disposal and agricultural reuse of sewage sludge within the framework if the current South Africa guidelines. *Water Science and Technology*, 42 (9): 13-20.

Solum M.S., Pugmire R.J., Jagtoyen M. i Iserbyshire F.(1995) Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon*, 33: 1247-1254.

Spinosa L. (2001). Evolution of sewage sludge regulations in Europe. *Water Science and Technology*, 44 (10):1.8.

Srivastava S.K., Pant N. i Pal N. (1987). Studies on efficiency of a local fertilizer waste as a low cost adsorbent. *Water Research*, 21: 1389-1394.

Srivastava S.K. i Tyagi R. (1995). Competitive adsorption of the substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. *Water Research*, 29 (2): 483-488.

State-Ease Inc.(2002). www.stateease.com. Maig 2002

Steidle C.C. i Myers K.J. (1999). Demonstrating simultaneous heat and mass transfer with microwave drying. *Chemical Engineering Education*, Winter: 46-71.

Steppan D. D., Werner J., Yeater R.P. (1998). Essential Regression and Experimental Design for Chemists and Engineers.www.geocities.com/SiliconValley/Network/1032/

Su H., Wang Z. i Tan T. (2003). Adsorption of Ni²⁺ on the surface of molecularly imprinted adsorbent from *Penicillium chrysogenum* mycelium. *Biotechnology Letters*, 25: 949-953.

Suarez- García F. Martínez-Alonso A.i Tascón J.M.D. (2001) Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon*, 39: 1103-1116.

Suzuki M. (1997). Role of the adsorption in water environment processes. *Water Science and Technology*, 35(7): 1-11.

Sweet N., McDonnell E., Cochrane J, i Prosser P.(2001). The New sludge (use in agriculture) regulations. Proceedings of CIWEM/Aqua Enviro Consultancy Services.6th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Ed. P.Lowe i J.A Hudson. 1, Paper 4.

T

Takeda N., Hiraoka M., Sakai S. Kitai K. i Tsunemi T. (1989). Sewage sludge melting process by coke-bed furnace system development and application. *Water Science and Technology*, 21 (8-9): 925-935.

Tamai H., Yoshida T., Sasaki H., Yasuda H. (1999). Dye adsorption on mesoporous activated carbons fiber obtained from pitch containing yttrium complex. *Carbon*, 37:983-989.

Tay J. i Show K. (1991). Properties of cement made from sludge. *Journal of Environmental Engineering*. 117: 236-246.

Tay J.H, Chen X.G., Jeyaseelan S. i Graham N. (2001a). Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere*, 44:45-51.

Tay J.H, Chen X.G., Jeyaseelan i Graham N. (2001b). A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludge in preparation of active carbons. *Chemosphere*, 44: 53-57.

Teng H., Yeh T.S. i Hsu L.Y. (1998). Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*, 36 (9):1387-1395.

Teng H. i Hsieh C.T. (1999). Liquid-phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coals with different oxygen contents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(2):123-130.

Toles C.A., Rimmer J., I Hower J.C. (1996). Production of activated carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation. *Carbon*, 34(11): 1419-1426.

Toles C.A., Marshall W.E. i Johns M.M. (1998). Phosphoric activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72: 255-263.

Treybal R.E (1988). Adsorción e intercambio iónico. Capítol 41 del llibre: Operaciones de transferencia de massa. 2ª edición. Mèxic. McGraw-Hill, 625-722.

Tseng R.L., Wu F.C., Juang R.S. (2003). Liquid phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon*, 41: 487-495.

Tamai H., Yoshida T., Sasaki M. i Yasuda H. (1999). Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex. *Carbon*, 37: 983-989.

Tseng R.L., Wu F.C. i Juang R.S. (2003). Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon*, 41: 487-495.

U

Ullmanu M., Marañon E., Fernandez Y., Castrillón L., Anger I. i Dumitriu D. (2003). Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water, Air and Pollution*, 142: 357-373.

Ullman's (1988). Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume B3. Unit Operations. Weinheim: VCH.

V

Verheyen V., Rathbone R., Jagtoyen M. i Derbyshire F. (1995). Activated extrudates by oxidation and KOH activation of bituminous coals. *Carbon*, 33: 763-772.

Vriens L., Nihoul R., i Verachtert H. (1989). Activated sludge as a animal feed: a review. *Biological Wastes*, 27:161-207.

W

Wafwoyo W., Seo C.W. i Marshall W.E. (1999). Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1117-1121.

Wang J., Huang C.P., Allen H.E., Cha D.K. i Kim D.W. (1998). Adsorption characteristic of dye onto sludge particulates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208: 518-528.

Wartelle L.H. i Marshall W.E. (2001). Nutshells as granular activated carbons: physical, chemical and adsorptive properties. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76: 451-455.

Wartelle L.H. i Marshall W.E. (2000). Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 4: 1-7.

Weber W.J. Jr. (1979). Adsorción. Capítol 5 del llibre: Control de la calidad del agua. Procesos físicos-químicos. Barcelona: Editorial Reverté.

Werhter J., Ogada T. (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25:55-116.

Wicks G.G. i Schulz R.L. (2001). Microwave remediation of Hazardous and Radioactive Wastes. <http://www.srs.gov/sci-tech/fulltext/ms9900762/ms9900762.html>

Wigmans T. (1989). Industrial Aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27 (1):13-22.

Wise R.J. i Froment I.D. (2001). Microwave welding of thermoplastics. *Journal of Materials Science*, 36: 5935-5954.

Y

Yongsawatdigul J. (1996). Microwave-vacuum drying of cranberries: Part I. Energy use and efficiency. *Journal of Food Processing and Preservation*, 20: 121-143.

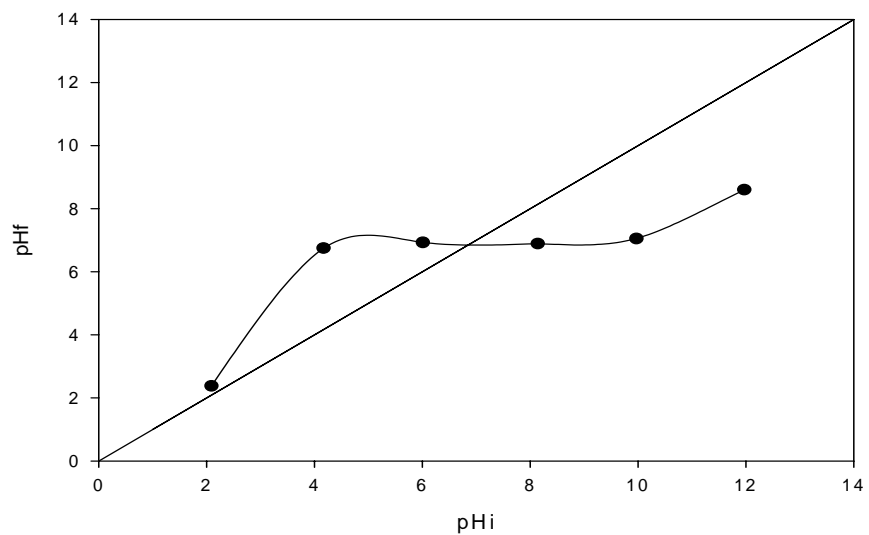
Z

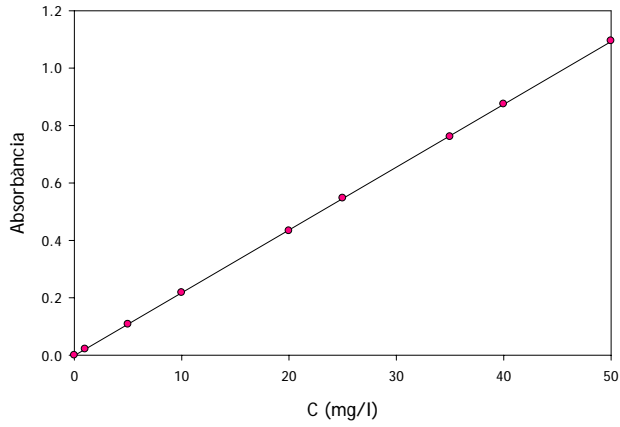
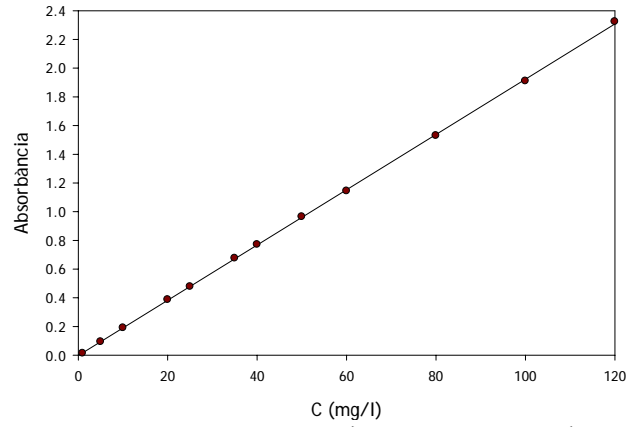
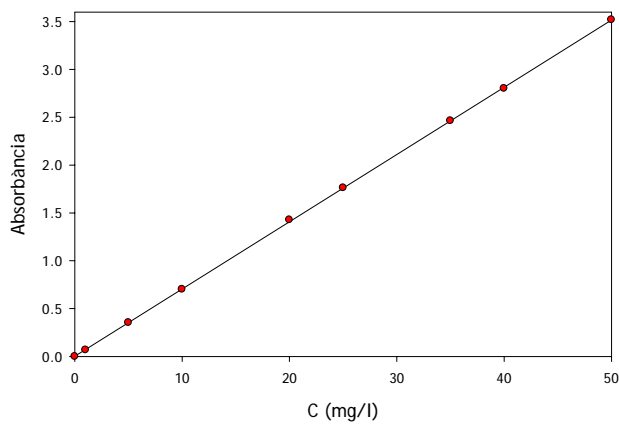
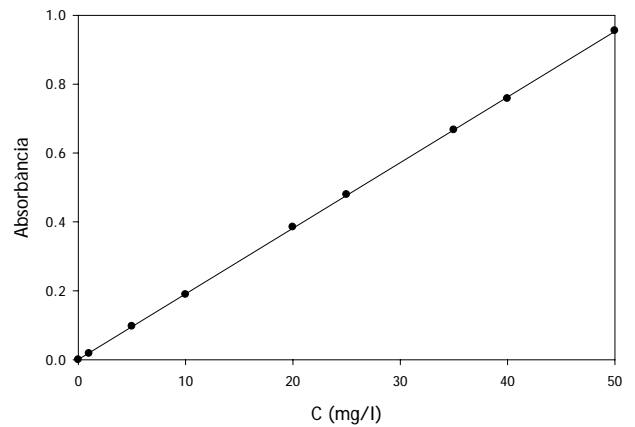
Zarnovsky L., Derco J, Kuffa R. i Drtil M. (1993). Cadmium uptake by activated sludge in semicontinuous system. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2 (3): 35-40.

Zoubolis A.I., Solari P., Matis K. i Stalidis G.A. (1995). Toxic metals removal from dilute solutions by biosortive flotation. *Water Science and Technology*, 32 (9-10): 211-220.

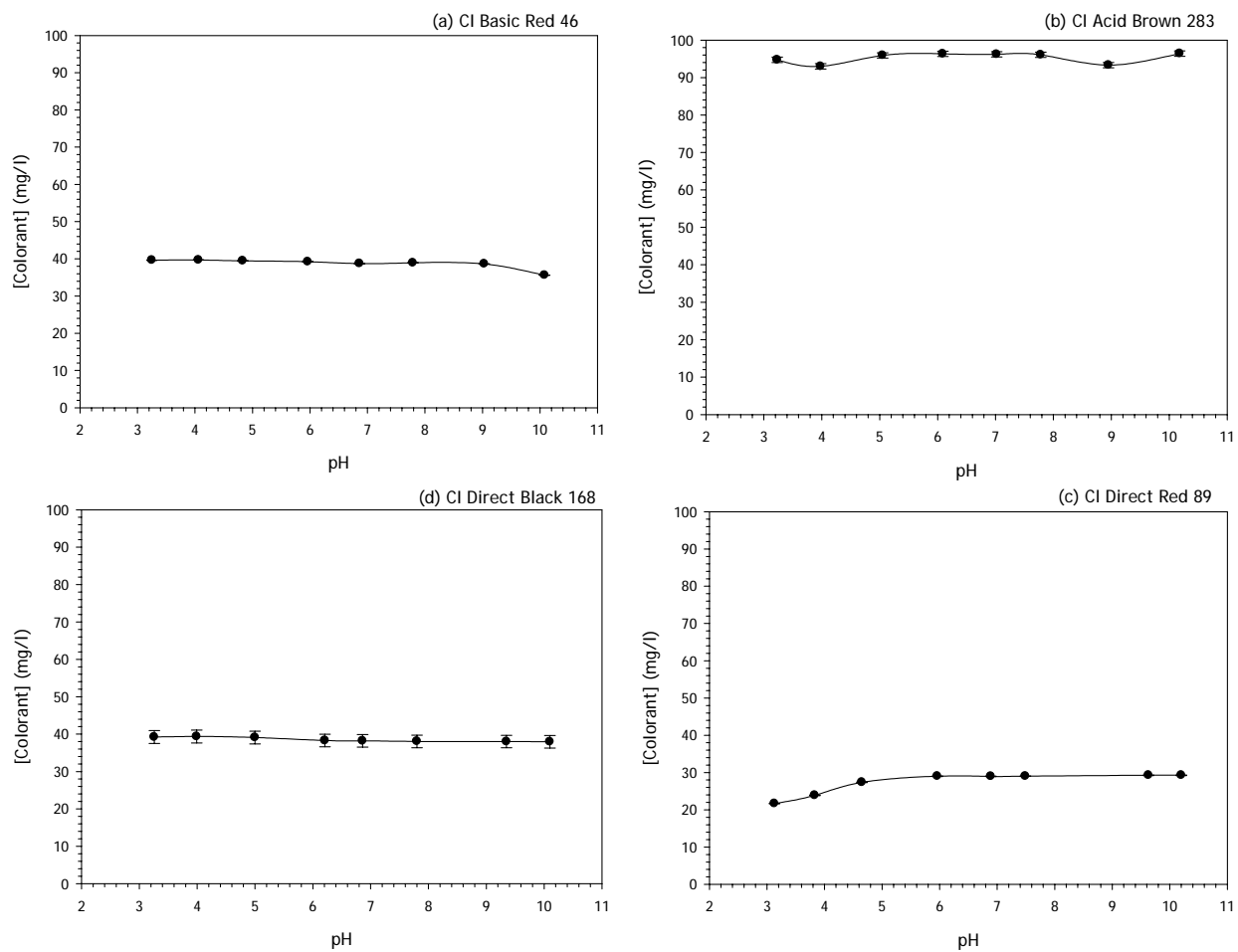
ANNEXOS

ANNEX 1. DETERMINACIÓ DEL pH_{pzc}



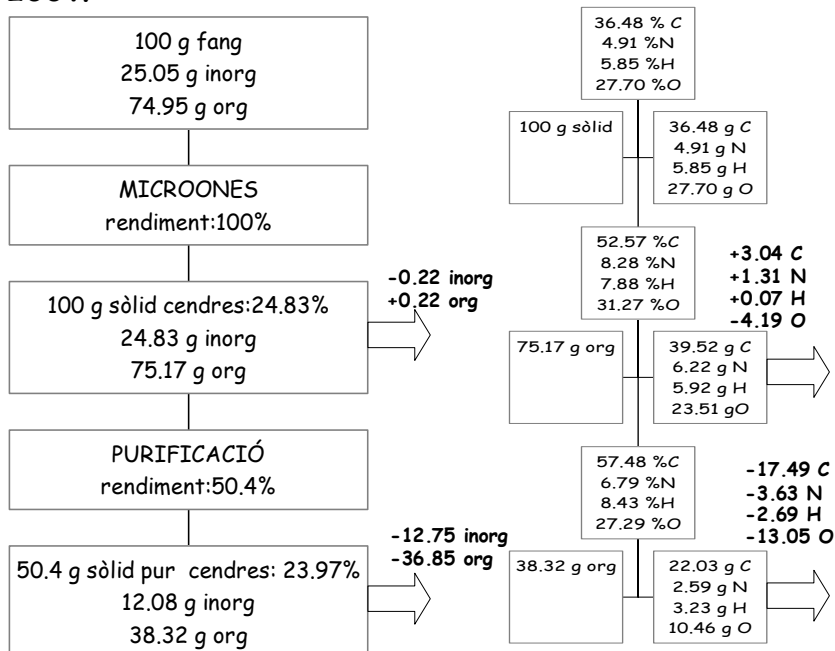
ANNEX 2. RECTES DE CALIBRAT PER LA DETERMINACIÓ ESPECTOFOTOMÈTRICA DE LA CONCENTRACIÓ DE COLORANT**Escarlata Solofenil BNL200 (CI Direct Red 89)****Marró Lanacron S-GR 150 (CI Acid Brown 283)****Vermell Maxilon GRL-01 150 (CI Basic Red 46)****Negre Sella Sòlid FS (CI Direct Black 168)**

ANNEX 3. DETERMINACIÓ DE LA INFLUÈNCIA DEL pH EN LA MESURA DE LA CONCENTRACIÓ DE COLORANTS PER ESPECTROSCÒPIA.

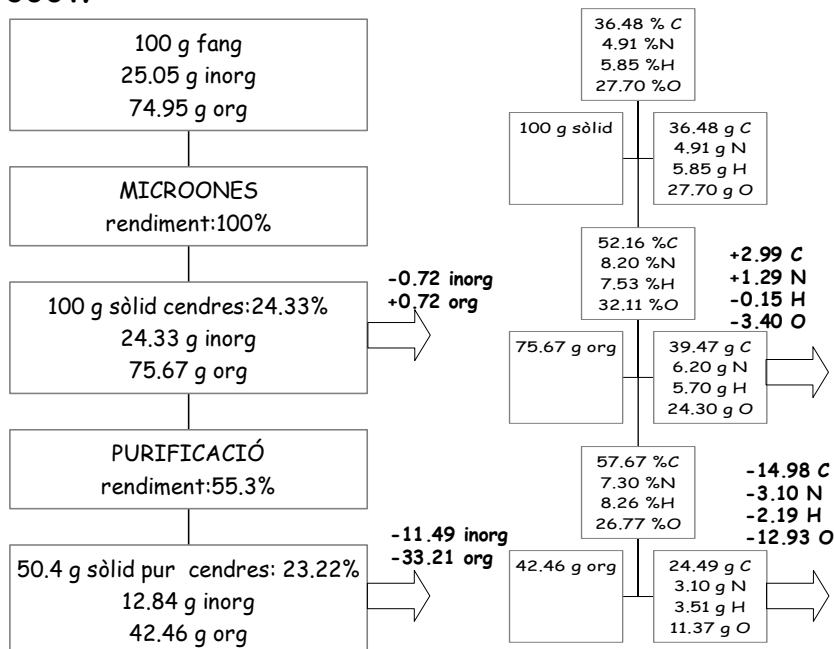


ANNEX 4. BALANÇOS DE MATÈRIA

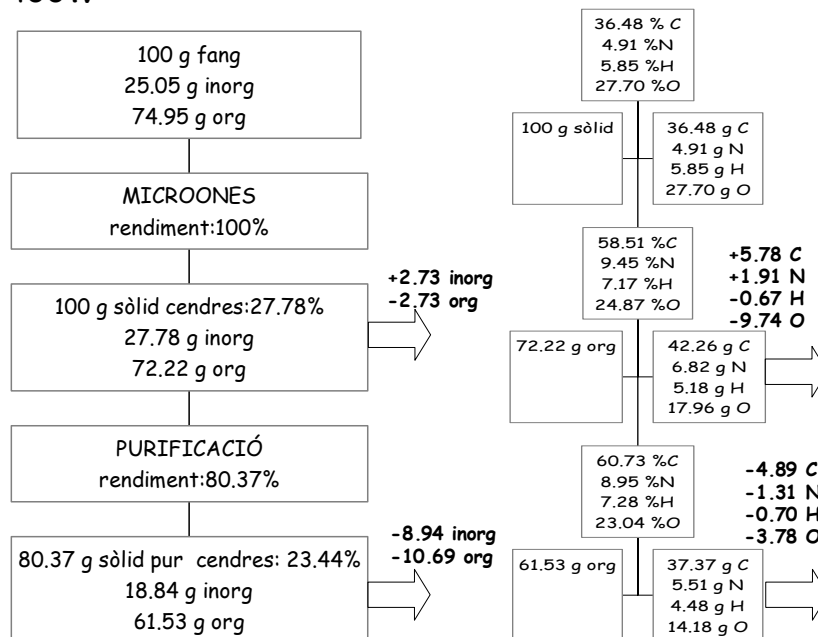
gi=0 200W



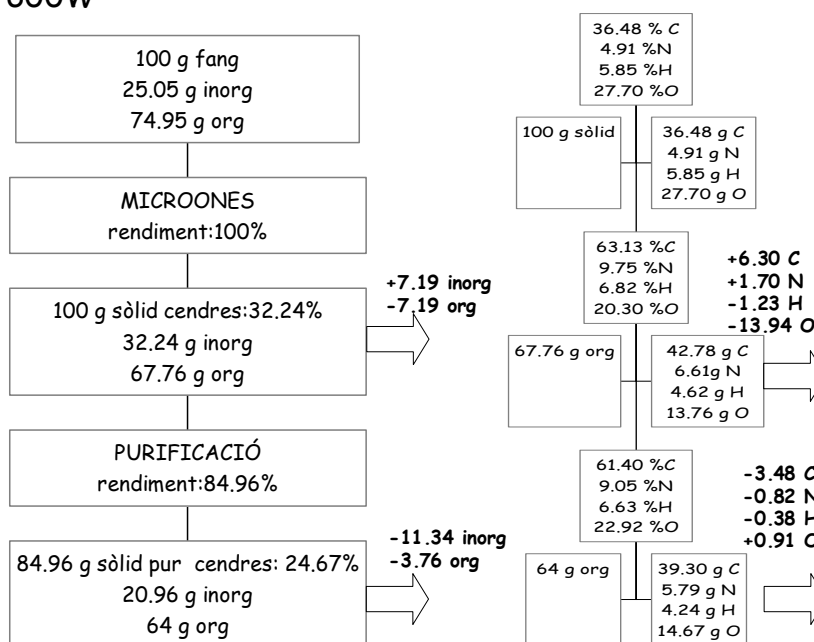
gi=0 300W



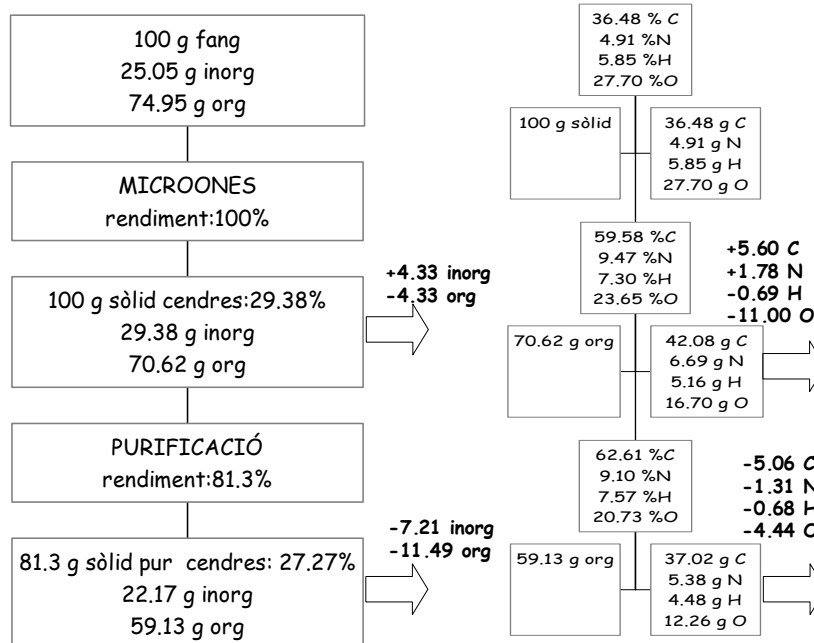
gi=0 400W



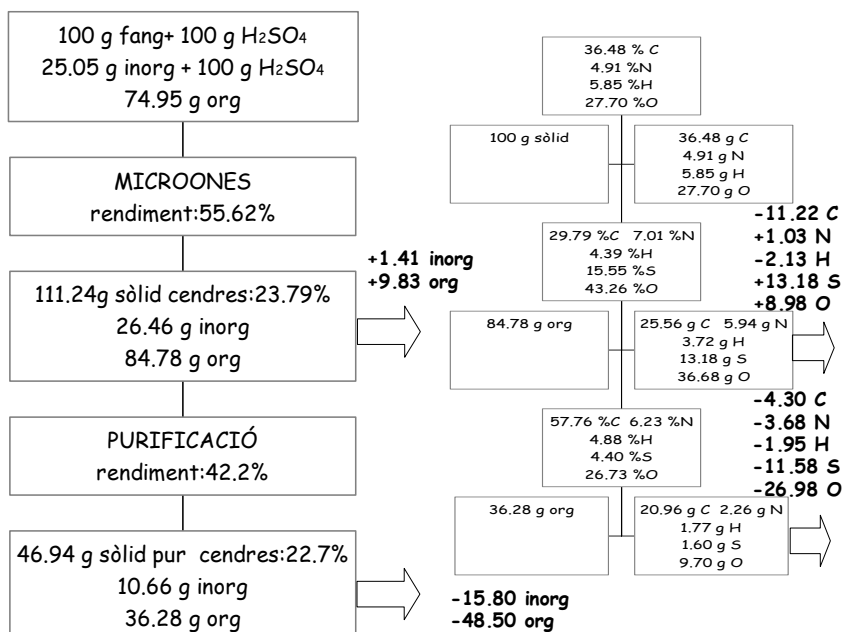
gi=0 600W



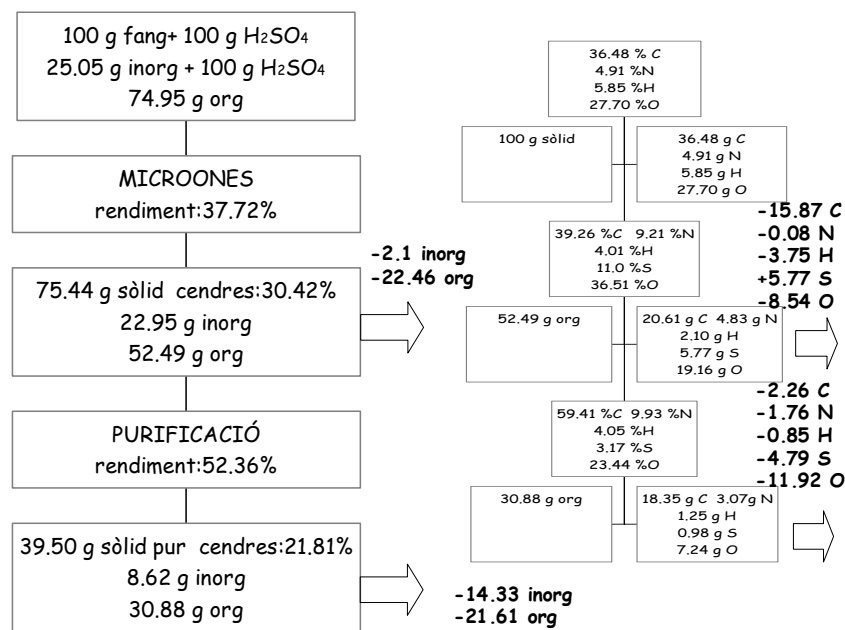
gi=0 800W



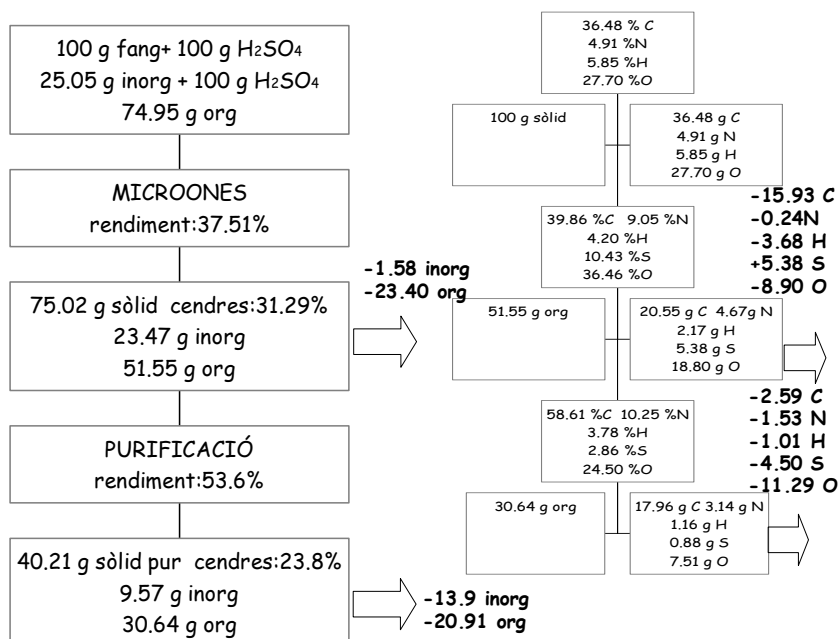
gi=1 200W



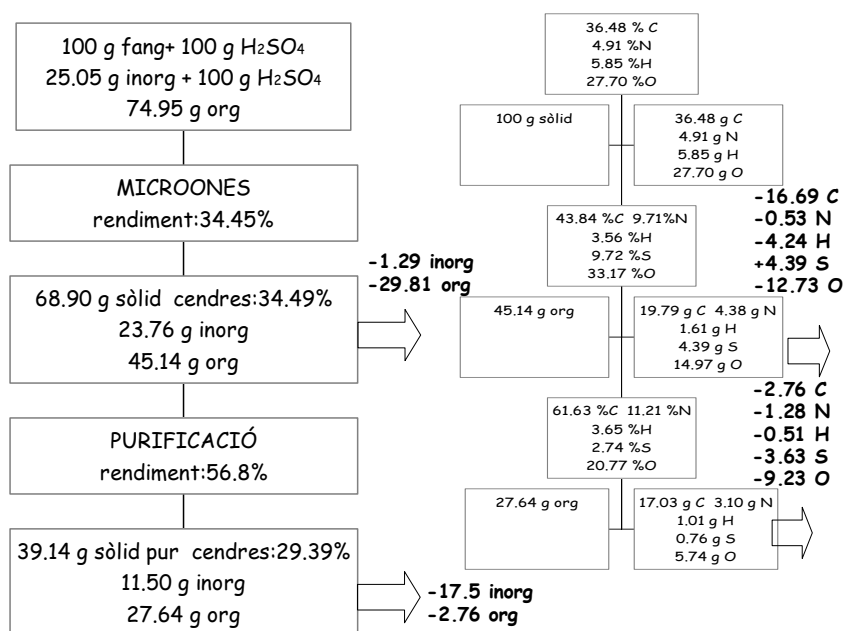
gi=1 300W



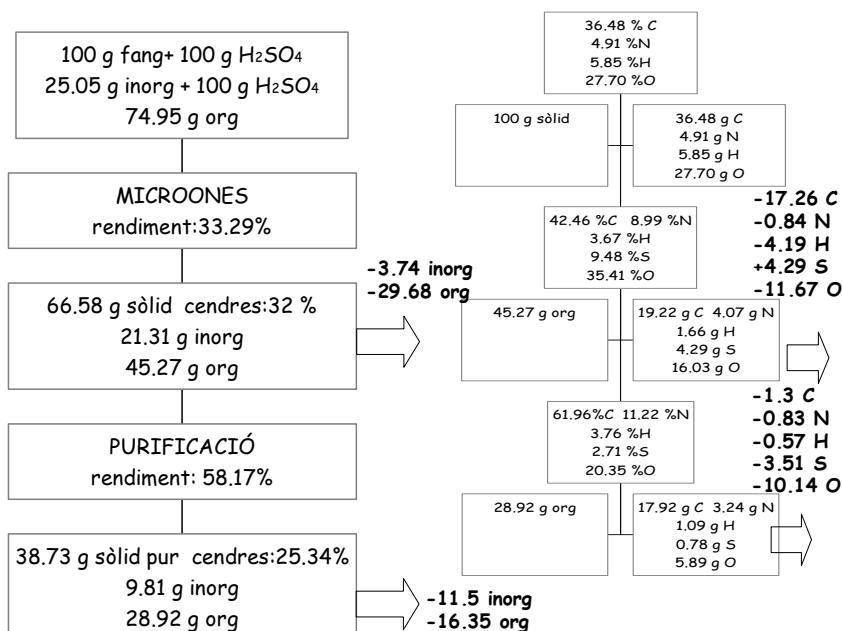
gi=1 400W



gi=1 600W



gi=1 800W



ANNEXE 5. VALORACIÓ DELS SÒLIDS ADSORBENTS

SÒLID ADSORBENT MTA_0.5_400

Fang gi=1 (secat 400W) en dsó NaCl 0,1								
Pes de sòlid valorat amb HCl= 0,4003 gr.								
Pes de sòlid valorat amb NaOH= 0,4002 gr.								
TEMPS (min.)	VOLUM HCl	mmol HCl	mmol HCl/g	PH	VOLUM NaOH	mmol NaOH	mmol NaOH /g	PH
0	0.0	0.0	0.0	3.57	0.0	0.0	0.0	3.60
5	0.5	0.0723000	0.1806145	3.25	0.5	0.07085000	0.177036	4.22
10	1.0	0.1446000	0.3612291	3.04	1.0	0.14170000	0.354073	4.80
15	1.5	0.2169000	0.5418436	2.84	1.5	0.21255000	0.531109	5.88
20	2.0	0.2892000	0.7224582	2.73	2.0	0.28340000	0.708146	6.64
25	2.5	0.3615000	0.9030727	2.62	2.5	0.35425000	0.885182	7.30
30	3.0	0.4338000	1.0836872	2.54	3.0	0.42510000	1.062219	8.14
35	3.5	0.5061000	1.2643018	2.47	3.5	0.49595000	1.239255	8.68
40	4.0	0.5784000	1.4449163	2.42	4.0	0.56680000	1.416292	9.27
45	4.5	0.6507000	1.6255309	2.37	4.5	0.63765000	1.593328	9.53
50	5.0	0.7230000	1.8061454	2.33	5.0	0.70850000	1.770365	9.80
55	5.5	0.7953000	1.9867599	2.28	5.5	0.77935000	1.947401	10.05
60	6.0	0.8676000	2.1673745	2.27	6.0	0.85020000	2.124438	10.18
65	6.5	0.9399000	2.3479890	2.24	6.5	0.92105000	2.301474	10.46
70	7.0	1.0122000	2.5286035	2.20	7.0	0.99190000	2.478511	10.73
75	7.5	1.0845000	2.7092181	2.17	7.5	1.06275000	2.655547	11.03
80	8.0	1.1568000	2.8898326	2.15	8.0	1.13360000	2.832584	11.21
85	8.5	1.2291000	3.0704472	2.13	8.5	1.20445000	3.009620	11.40
90	9.0	1.3014000	3.2510617	2.10	9.0	1.27530000	3.186657	11.57
95	9.5	1.3737000	3.4316762	2.09	9.5	1.34615000	3.363693	11.68
100	10	1.4460000	3.6122908	2.07	10	1.41700000	3.540730	11.78
105	10.5	1.5183000	3.7929053	2.06	10.5	1.48785000	3.717766	11.86

Fang gi=1 (secat 400W) en dsó NaCl 0,01								
Pes de sòlid valorat amb HCl= 0,4017 gr.								
Pes de sòlid valorat amb NaOH= 0,4016 gr.								
TEMPS (min.)	VOLUM HCl	mmol HCl	mmol HCl/g	PH	VOLUM NaOH	mmol NaOH	mmol NaOH /g	PH
0	0.0	0.0000000	0.0000000	3.75	0.0	0.00000000	0.000000	3.73
5	0.5	0.0723000	0.1799851	3.13	0.5	0.07085000	0.176419	5.21
10	1.0	0.1446000	0.3599701	2.87	1.0	0.14170000	0.352839	6.40
15	1.5	0.2169000	0.5399552	2.74	1.5	0.21255000	0.529258	7.45
20	2.0	0.2892000	0.7199403	2.58	2.0	0.28340000	0.705677	8.08
25	2.5	0.3615000	0.8999253	2.50	2.5	0.35425000	0.882097	8.87
30	3.0	0.4338000	1.0799104	2.43	3.0	0.42510000	1.058516	9.22
35	3.5	0.5061000	1.2598954	2.34	3.5	0.49595000	1.234935	9.43
40	4.0	0.5784000	1.4398805	2.29	4.0	0.56680000	1.411355	9.73
45	4.5	0.6507000	1.6198656	2.25	4.5	0.63765000	1.587774	10.05
50	5.0	0.7230000	1.7998506	2.20	5.0	0.70850000	1.764193	10.33
55	5.5	0.7953000	1.9798357	2.15	5.5	0.77935000	1.940613	10.59
60	6.0	0.8676000	2.1598208	2.12	6.0	0.85020000	2.117032	10.80
65	6.5	0.9399000	2.3398058	2.11	6.5	0.92105000	2.293451	11.00
70	7.0	1.0122000	2.5197909	2.10	7.0	0.99190000	2.469871	11.17
75	7.5	1.0845000	2.6997760	2.09	7.5	1.06275000	2.646290	11.30
80	8.0	1.1568000	2.8797610	2.09	8.0	1.13360000	2.822709	11.45
85	8.5	1.2291000	3.0597461	2.08	8.5	1.20445000	2.999128	11.58
90	9.0	1.3014000	3.2397311	2.07	9.0	1.27530000	3.175548	11.65
95	9.5	1.3737000	3.4197162	2.07	9.5	1.34615000	3.351967	11.70

CI Direct Black 168

400 W										
gi=0										
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs	
3	50	0.1026	109.9	38.94	34.58	64.57	3.29	4.82	0.672	
4	50	0.1024	109.9	76.73	16.20	30.18	4.28	5.8	0.106*	
5	50	0.1004	109.9	95.61	7.12	13.00	5.28	5.84	0.140*	
6	50	0.1000	109.9	100.3	4.80	8.74	6.20	6.27	0.149*	
7	50	0.1000	109.9	100.5	4.70	8.55	7.21	6.38	0.149*	
8	50	0.1025	109.9	101.9	3.90	7.28	8.15	6.49	0.151*	
9	50	0.1005	109.9	101.4	4.23	7.73	9.30	6.81	0.152	
10	50	0.1000	109.9	103.2	3.35	6.10	10.14	6.94	0.154*	
gi=0.1										
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs	
3	50	0.1000	109.2	66.34	21.43	39.25	3.29	3.42	0.087	
4	50	0.1025	109.2	74.97	16.70	31.35	4.00	4.13	0.103	
5	50	0.1006	109.2	83.87	12.59	23.20	5.01	4.52	0.119	
6	50	0.1000	109.2	85.49	11.86	21.71	5.95	4.7	0.122	
7	50	0.1080	109.2	98.85	4.79	9.48	7.00	5.56	0.146	
8	50	0.1007	109.2	104.6	2.28	4.21	8.03	6.07	0.157	
9	50	0.1022	109.2	103	3.03	5.68	8.98	6.36	0.154	
10	50	0.1019	109.2	107.3	0.93	1.74	10.13	6.93	0.162	
gi=0.5										
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs	
3	50	0.1009	106.4	66.88	19.58	37.14	3.30	3.04	0.088	
4	50	0.1086	106.4	76.46	13.78	28.14	4.14	3.49	0.106	
5	50	0.1034	106.4	79.69	12.92	25.10	5.08	3.76	0.112	
6	50	0.1029	106.4	86.84	9.50	18.38	6.27	3.95	0.125	
7	50	0.1008	106.4	87.65	9.30	17.62	7.31	4.65	0.126	
8	50	0.1017	106.4	90.48	7.83	14.96	8.32	4.75	0.131	
9	50	0.1032	106.4	87.79	9.02	17.49	9.01	4.85	0.126	
10	50	0.1024	106.4	96.96	4.61	8.87	9.82	6.13	0.143	
gi=1										
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs	
3	50	0.1010	106.4	55.14	25.38	48.18	3.20	3.2	0.067	
4	50	0.1001	106.4	72.95	16.71	31.44	4.13	3.84	0.099	
5	50	0.1022	106.4	81.18	12.34	23.70	5.30	4.54	0.114	
6	50	0.1007	106.4	84.95	10.65	20.16	6.00	4.96	0.121	
7	50	0.1016	106.4	91.83	7.17	13.69	6.99	5.72	0.134	
8	50	0.1038	106.4	94.26	5.85	11.41	8.10	6.06	0.138	
9	50	0.1019	106.4	94.29	5.94	11.38	8.88	6.66	0.138	
10	50	0.1006	106.4	95.75	5.29	10.01	9.89	7.37	0.141	

Cl Acid Brown 283

Gi=0									
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs
3	50	0.1022	93.55	42.23	25.11	54.858	3.23	5.07	0.811
4	50	0.1032	93.55	54.95	18.70	41.261	3.95	5.74	1.056
5	50	0.1016	93.55	58.81	17.10	37.135	5.2	6.05	1.13
6	50	0.1025	93.55	71.57	10.72	23.495	6.03	6.23	1.376
7	50	0.1005	93.55	70.15	11.64	25.013	6.93	6.5	1.348
8	50	0.1015	93.55	76.11	8.59	18.642	8.15	6.7	1.463
9	50	0.1067	93.55	84.18	4.39	10.016	9.2	7.01	1.619
10	50	0.104	93.55	80.09	6.47	14.388	10.16	7.51	1.54
Gi=0.1									
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs
3	50	0.1006	91.7	28.07	31.63	69.389	3.28	3.4	0.538
4	50	0.1004	91.7	31.13	30.16	66.052	4.09	4.31	0.597
5	50	0.1026	91.7	37.76	26.29	58.822	5	4.9	0.725
6	50	0.1007	91.7	51.64	19.89	43.686	5.91	5.37	0.992
7	50	0.1028	91.7	62.88	14.02	31.429	6.96	5.74	1.208
8	50	0.1046	91.7	60.88	14.73	33.610	7.96	6.42	1.17
9	50	0.1004	91.7	70.64	10.49	22.966	9.02	6.58	1.358
10	50	0.1002	91.7	75.17	8.25	18.026	9.96	7.12	1.445
gi=0.5									
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs
3	50	0.101	93.97	56.57	18.51	39.800	3.27	3.27	1.091
4	50	0.1002	93.97	54.75	19.57	41.737	4.01	3.75	1.052
5	50	0.1007	93.97	66.04	13.87	29.722	4.98	4.04	1.264
6	50	0.1002	93.97	65.57	14.17	30.222	5.8	4.34	1.26
7	50	0.1042	93.97	65.8	13.52	29.978	7.03	4.91	1.265
8	50	0.1	93.97	61.72	16.13	34.319	7.98	5.21	1.186
9	50	0.1003	93.97	66.23	13.83	29.520	9.2	5.46	1.273
10	50	0.1012	93.97	89.83	2.05	4.406	10.02	6.76	1.631
gi=1									
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs
3	50	0.1062	92.71	35.89	26.75	61.288	3.3	3.39	0.689
4	50	0.1028	92.71	62.21	14.83	32.898	4.24	4.14	1.196
5	50	0.1	92.71	70.65	11.03	23.795	5.13	4.56	1.358
6	50	0.1013	92.71	84.16	4.22	9.222	5.96	4.93	1.618
7	50	0.1089	92.71	88.72	1.83	4.304	6.9	5.68	1.706
8	50	0.1014	92.71	94.75	-1.01	-2.200	7.89	6.23	1.822
9	50	0.1	92.71	100	-3.65	-7.863	8.81	6.53	1.922
10	50	0.102	92.71	105.5	-6.27	-13.796	9.94	7.31	2.03

CI Basic Red 46

400 W									
gi=0									
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs
3	50	0.1000	92.8	52.25	20.28	43.70	3.33	3.94	3.68
4	50	0.1000	92.8	43.44	24.68	53.19	4.22	5.88	3.06
5	50	0.1000	92.8	45.12	23.84	51.38	4.90	5.89	3.18
6	50	0.1004	92.8	37.77	27.41	59.30	5.68	6.03	2.66
7	50	0.1038	92.8	36.52	27.11	60.65	6.83	6.38	2.57
8	50	0.1070	92.8	26.77	30.86	71.15	8.02	6.3	1.88
9	50	0.1000	92.8	23.43	34.69	74.75	8.97	6.56	1.65
10	50	0.1000	92.8	26.76	33.02	71.16	9.78	6.73	1.889
gi=0.1									
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs
3	50	0.1014	99.19	74.65	12.10	24.74	3.28	3.79	0,527*
4	50	0.1120	99.19	60.86	17.11	38.64	3.78	3.88	0,430*
5	50	0.1004	99.19	55.65	21.68	43.90	4.98	4.35	0,394*
6	50	0.0998	99.19	38.71	30.30	60.97	6.25	4.58	0,274*
7	50	0.1028	99.19	7.197	44.74	92.74	6.83	6.22	0.508
7repetit	50	0.1073	98.31	36.66	28.73	62.71	7.13	4.85	2.580
8	50	0.1005	99.19	38.16	30.36	61.53	7.82	4.90	2.686
9	50	0.1006	99.19	23.01	37.86	76.80	9.35	4.92	1.620
10	50	0.0999	99.19	10.56	44.36	89.35	10.12	5.60	0.745
gi=0,5									
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs
3	50	0.1065	98.31	51.59	21.93	47.52	3.37	3.37	0.363*
4	50	0.1017	98.31	48.23	24.62	50.94	3.92	3.74	3.39
5	50	0.1041	98.31	46.85	24.72	52.34	5.03	3.82	3.30
6	50	0.1047	98.31	44.29	25.80	54.95	6.18	4.02	3.12
7	50	0.1085	98.31	48.38	23.01	50.79	6.76	4.37	3.400
8	50	0.1022	98.31	32.23	32.33	67.22	7.89	4.27	2.268
9	50	0.1304	98.31	18.98	30.42	80.69	9.06	4.73	1.337
10	50	0.1088	98.31	4.072	43.31	95.86	9.63	5.98	0.289
gi=1									
n°erl.	V (ml)	M (mg)	[Co]	[Cf]	x/M (mg/gST)	%Elimin.	pH i	pH f	Abs
3	50	0.1157	97.66	3.253	40.80	96.67	3.15	3.16	3.25
4	50	0.1008	97.66	1.68	47.61	98.28	3.93	3.73	1.68
5	50	0.1003	97.66	2.333	47.52	97.61	4.72	4.04	2.33
6	50	0.1013	97.66	0.1683	48.12	99.83	5.73	4.33	0.17
7	50	0.1047	97.66	1.701	45.83	98.26	6.69	5.17	1.701
8	50	0.1001	97.66	1.35	48.11	98.62	7.72	5.91	1.350
9	50	0.1038	97.66	2.85	45.67	97.08	8.81	6.63	2.850
10	50	0.1003	97.66	2.235	47.57	97.71	9.86	7.16	2.235

ANNEX 7. ADSORCIÓ DE METALLS

Níquel

gi=0

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Ni]i	[Ni]f	[Ni]i mmol/l	[Ni]f mmol	x/M (mmol/g)	%eliminació
0-1	50	0.1029	5.02	5.03	58.897	54.363	1.003185147	0.925958099	0.037525291	7.698185
0-2	50	0.1017	4.94	5.26	115.73	108.42	1.971214444	1.846704139	0.061214506	6.3164262
0-3	50	0.1071	5.26	5.58	172.88	154.25	2.944643161	2.627320729	0.148143059	10.776261
0-4	50	0.1092	4.87	5.32	228.72	206.61	3.895758815	3.519161983	0.172434447	9.6668416
0-5	50	0.1135	4.79	4.58	280.96	266.84	4.785556123	4.54505195	0.105948975	5.0256264

gi=0.3

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Ni]i	[Ni]f	[Ni]i mmol/l	[Ni]f mmol	x/M (mmol/g)	%eliminació
0.5-1	50	0.1037	4.32	4.09	58.897	54.422	1.003185147	0.926963039	0.036751258	7.5980101
0.5-2	50	0.103	4.06	3.86	115.73	112	1.971214444	1.907681826	0.030841077	3.2230191
0.5-3	50	0.104	3.89	3.73	172.88	165.82	2.944643161	2.824391075	0.057813503	4.0837575
0.5-4	50	0.1007	3.87	3.71	228.72	222.3	3.895758815	3.786407767	0.054295456	2.8069255
0.5-5	50	0.1013	3.8	3.63	280.96	279.39	4.785556123	4.758814512	0.013199216	0.5587984

gi=0.5

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Ni]i	[Ni]f	[Ni]i mmol/l	[Ni]f mmol	x/M (mmol/g)	%eliminació
1-1	50	0.1012	3.57	3.51	58.897	48.79	1.003185147	0.831033895	0.085054966	17.160467
1-2	50	0.1042	3.64	3.53	115.73	107.81	1.971214444	1.836314086	0.064731458	6.8435151
1-3	50	0.1011	3.55	3.5	172.88	160.41	2.944643161	2.732243229	0.105044477	7.2130958
1-4	50	0.1075	3.51	3.46	228.72	222.11	3.895758815	3.783171521	0.052366183	2.8899965
1-5	50	0.1032	3.51	3.45	280.96	276.48	4.785556123	4.70924885	0.036970578	1.594533

Concentració inicial

Conc ini	SD	%RSD	Intensity	Conc units (ppm)	dil	Conc ini (ppm)
1 mmol	0.61564	1	332184	58.897		58.897
2 mmol	0.83013	0.7	648597	115.73		115.73
3 mmol	1.1099	0.6	966831	172.88		172.88
4 mmol	2.8655	1.3	1277707	228.72		228.72
5 mmol	3.5596	1.3	1568598	280.96		280.96

Coure

gi=0

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Cu]i	[Cu]f	[Cu]i mmol/l	[Cu]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
0-1	50	0.105	4.37	4.51	65.583	52.15	1.03280315	0.821259843	0.100734908	20.482442
0-2	50	0.1023	4.3	4.29	135.25	116.72	2.12992126	1.838110236	0.142625134	13.700555
0-3	50	0.1159	4.24	4.26	191.15	176.44	3.01023622	2.778582677	0.099936818	7.6955271
0-4	50	0.1036	4.35	3.98	257.35	237.26	4.052755906	3.736377953	0.152692062	7.8064892
0-5	50	0.1069	4.16	4	313.18	296.28	4.931968504	4.665826772	0.124481633	5.3962577

gi=0.3

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Cu]i	[Cu]f	[Cu]i mmol/l	[Cu]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
0.5-1	50	0.1076	3.87	3.52	65.583	58.157	1.03280315	0.915858268	0.054342417	11.323056
0.5-2	50	0.1046	3.83	3.55	135.25	119.99	2.12992126	1.889606299	0.114873308	11.28281
0.5-3	50	0.1094	3.63	3.4	191.15	181.32	3.01023622	2.855433071	0.070750982	5.1425582
0.5-4	50	0.1014	3.68	3.4	257.35	240.29	4.052755906	3.784094488	0.132476044	6.6291043
0.5-5	50	0.1175	3.62	3.35	313.18	303.33	4.931968504	4.776850394	0.066007706	3.1451561

gi=0.5

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Cu]i	[Cu]f	[Cu]i mmol/l	[Cu]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
1-1	50	0.1025	3.35	3.22	65.583	43.414	1.03280315	0.683685039	0.170301517	33.802967
1-2	50	0.1069	3.25	3.17	135.25	102.57	2.12992126	1.615275591	0.240713596	24.162662
1-3	50	0.1015	3.22	3.14	191.15	164.08	3.01023622	2.583937008	0.209999612	14.161653
1-4	50	0.1004	3.18	3.09	257.35	226.79	4.052755906	3.571496063	0.239671236	11.874879
1-5	50	0.1069	3.13	3.05	313.18	284.65	4.931968504	4.482677165	0.210145621	9.1097771

Concentració inicial

Conc ini	SD	%RSD	Intensity	Conc units (ppm)	dil	Conc ini (ppm)
1 mmol	0.29986	0.5	549612	65.583		65.583
2 mmol	1.7253	1.3	1114827	135.25		135.25
3 mmol	1.787	0.9	1598375	191.15		191.15
4 mmol	1.5363	0.6	2151333	257.35		257.35
5 mmol	3.0324	1	2617633	313.18		313.18

Cadmi

gi=0

volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Cd]i	[Cd]f	[Cd]i mmol/l	[Cd]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
50	0.1039	4.58	4.67	113.06562	99.71355081	1.005921919	0.887131235	0.057165873	11.809136
50	0.1025	4.38	4.47	227.55723	207.0343814	2.024530526	1.841942895	0.089067137	9.018764
50	0.1022	4.46	4.28	328.8403	314.0632916	2.925625421	2.794157399	0.064318993	4.4936724
50	0.1037	4.32	4.48	446.46605	421.5414824	3.972117892	3.75036906	0.106918434	5.5826347
50	0.1183	4.39	4.49	583.50235	550.6617069	5.191302076	4.899125506	0.123489674	5.6281943

gi=0.3

volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Cd]i	[Cd]f	[Cd]i mmol/l	[Cd]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
50	0.1053	3.88	3.66	113.06562	109.6078665	1.005921919	0.975158955	0.014607296	3.0581861
50	0.1024	3.93	3.68	227.55723	218.5585682	2.024530526	1.944471247	0.039091445	3.9544614
50	0.1090	3.85	3.67	328.8403	326.7630131	2.925625421	2.907144244	0.008477604	0.6317
50	0.1028	3.82	3.66	446.46605	426.9774001	3.972117892	3.798731317	0.084331992	4.3650914
50	0.1081	3.93	3.63	583.50235	561.4973751	5.191302076	4.995528249	0.090552186	3.7711893

gi=0.5

volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Cd]i	[Cd]f	[Cd]i mmol/l	[Cd]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
50	0.1010	3.56	3.49	113.06562	113.0063097	1.005921919	1.005394214	0.00026124	0.0524599
50	0.1069	3.57	3.49	227.55723	197.0404252	2.024530526	1.753028694	0.126988696	13.410607
50	0.1066	3.48	3.43	328.8403	301.2404211	2.925625421	2.680074921	0.11517378	8.3930943
50	0.1033	3.47	3.37	446.46605	420.5204072	3.972117892	3.741284761	0.111729492	5.8113363
50	0.1050	3.44	3.36	583.50235	531.6777163	5.191302076	4.730228793	0.219558706	8.88165

SD	%RSD	Intensity	Conc units (ppm)	dil	Conc ini (ppm)
0.84514	0.7	4418205	113.29		113.29
1.7159	0.8	8850083	228.13		228.13
3.5134	1.1	12770669	329.73		329.73
1.243	1.4	3497994	89.446	1/5	447.23
1.26	1.1	4558907	116.94	1/5	584.7

Niquel

gi=0

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Zn]i	[Zn]f	[Zn]i mmol/l	[Zn]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
0-1	50	0.1039	5.06	5.13	69.156222	59.82891623	1.057434588	0.914815233	0.068632991	13.487298
0-2	50	0.1025	4.91	5.02	132.99031	117.0551411	2.033490971	1.789833962	0.118857077	11.982203
0-3	50	0.1022	5	5.07	187.61358	175.9236578	2.868709203	2.689964187	0.087448638	6.2308517
0-4	50	0.1037	4.95	4.87	253.92995	244.8530395	3.882721015	3.743930267	0.066919358	3.5745743
0-5	50	0.1183	5.12	4.94	321.04495	311.5966533	4.908944202	4.764474821	0.061060601	2.9429828

gi=0.3

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Zn]i	[Zn]f	[Zn]i mmol/l	[Zn]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
0.5-1	50	0.1053	4.11	3.83	69.156222	61.84512879	1.057434588	0.945644171	0.053081869	10.571852
0.5-2	50	0.1024	3.99	3.75	132.99031	127.4064684	2.033490971	1.948111138	0.041689371	4.1986826
0.5-3	50	0.109	4.22	3.75	187.61358	189.1009933	2.868709203	2.891452498	-0.010432704	-0.7928059
0.5-4	50	0.1028	4.07	3.77	253.92995	256.0236331	3.882721015	3.91473445	-0.015570737	-0.8245103
0.5-5	50	0.1081	4.02	3.81	321.04495	322.467998	4.908944202	4.930703334	-0.010064353	-0.4432548

gi=0.5

mostra	volum (ml)	pes (g)	pHi	pHf	[Zn]i	[Zn]f	[Zn]i mmol/l	[Zn]f mmol/l	x/M (mmol/g)	%eliminació
1-1	50	0.101	3.62	3.62	69.156222	57.54274996	1.057434588	0.879858562	0.087908923	16.793098
1-2	50	0.1069	3.59	3.49	132.99031	118.4340085	2.033490971	1.810917561	0.104103559	10.945385
1-3	50	0.1066	3.59	3.5	187.61358	179.9744353	2.868709203	2.751902681	0.054787299	4.0717449
1-4	50	0.1033	3.55	3.5	253.92995	246.7854395	3.882721015	3.773477667	0.052876741	2.8135771
1-5	50	0.105	3.59	3.49	321.04495	310.1381117	4.908944202	4.742172961	0.079414877	3.3972935

Concentració inicial

Conc ini	SD	%RSD	Intensity	Conc units (ppm)	dil	Conc ini (ppm)
1 mmol	0.60831	0.9	4340519	68.421		68.421
2 mmol	1.9731	1.5	8243106	130.77		130.77
3 mmol	0.4151	1.1	2406560	37.523	1/5	187.615
4 mmol	0.3133	0.6	3217429	50.478	1/5	252.39
5 mmol	0.91267	1.4	4038063	63.589	1/5	317.945