

1. INTRODUCCIÓ

1.1 ANTECEDENTS

Aquest treball forma part d'un estudi sobre l'eliminació de metalls amb residus industrials, que des de fa uns quants anys està duent a terme el grup de Metalls i Medi Ambient (MiMA) de la Universitat de Girona.

Aquest procés d'eliminació de metalls és un tractament alternatiu per aigües residuals que encara no s'ha aplicat industrialment, per això en els últims anys són molts els autors que han estat investigant sobre la bioadsorció, els bioadsorbents i els resultats obtinguts en adsorbir diferents metalls.

Això és indicatiu de la importància que tindria aplicar aquest tractament. No solament per l'estalvi econòmic que representaria per a les empreses, sinó també pel nombre d'indústries que en podrien fer ús. Tant se'n beneficiarien les que utilitzarien el procés per eliminar metalls, com les indústries que generen els residus que s'estudien per fer servir com a bioadsorbents. Aquestes últimes trobarien una sortida pel material i podrien obtenir un benefici venent aquest rebuig generat en el seu procés de producció.

En aquest projecte s'ha treballat sobretot focalitzant els esforços sobre l'eliminació del Cr(VI), degut a la seva gran toxicitat i presència en aigües residuals, i sobre l'ús del marro de cafè com a bioadsorbent.

A la taula 1.1 es poden observar diferents articles publicats per diversos autors on l'objecte d'estudi són els components principals d'aquest treball (crom i marro de cafè).

Taula 1.1 – Estudis referents al crom o al marro de cafè publicats a la bibliografia

Metall	Adsorbent	Autor
Cu(II)	Marro de Cafè	(Castillejo, 2004)
Cu(II), Cr(VI), et al.	Marro de Cafè	(Baeza, 2002)
Cr(VI)	Marro de Cafè	(Backaert, 2007)
Cr(VI)	Marro de Cafè	(Tanghe, 2006)
Cr(VI)	Closca de Cranc	(Miralpeix, 2007)
Cr(VI)	Té gastat	(Prabhakaran, et al, 2009)
Cr(VI)	Cafè en pols	(Prabhakaran, et al, 2009)

Fins ara al grup de recerca MiMA s'havia estudiat la viabilitat de la bioadsorció tractant aigües sintètiques amb metalls pesants dissolts, investigant el seu funcionament i la seva optimització utilitzant diversos biomaterials com el marro de cafè i la rapa de raïm. També aprofundint en els mecanismes d'aquest procés i millorant-ne les condicions per tal de poder aplicar la tecnologia basada en biosorció finalment en la indústria.

En el grup de recerca es va començar amb l'estudi dels metalls de forma individual, en solucions simples de coure, de crom o de níquel entre d'altres. En els últims anys s'ha dedicat a estudiar mescles d'aquests metalls per simular les condicions que es podrien trobar en el futur, ja que es pretén aplicar aquesta tecnologia a nivell industrial tractant aigües residuals reals. Per poder realitzar el pas a l'indústria fa falta que el procés es pugui automatitzar per poder controlar-lo de forma senzilla i eficaç.

A continuació a la taula 1.2 es presenten diferents estudis realitzats pel grup de recerca MiMA a partir dels quals es va definir aquest projecte.

Taula 1.2 – Articles publicats sobre estudis del grup MiMA

Any	Autor	Títol	Revista
2003	Fiol, et al.	Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents.	Environ Chem Lett
2008	Fiol, et al.	Re-use of exhausted Ground Coffe Waste for Cr(VI) Sorption.	Separation Science and Technology
2008	Fiol, et al.	Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark .	Bioresource Technology
2010	Poch, et al.	A model to describe Cr(VI) kinetics biosorption.	Journal of Hazardous Materials
2013	Pujol, et al.	Modelling synergistic sorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) onto exhausted coffee wastes from binary mixtures Cr(VI)-Cu(II) and Cr(VI)-Ni(II).	Chemical Engineering Journal

La finalitat principal d'aquest projecte és donar un pas endavant en la línia de treball del grup de recerca, estudiant el procés d'adsorció/reducció per mitjà de diferents paràmetres mesurables a partir de sensors, per tal de poder fer el seguiment del procés d'una forma automàtica, pràctica i econòmica per a la seva aplicació industrial. Un altre punt important en aquest projecte serà treballar amb mostres reals, per verificar les bones aptituds de la bioadsorció en l'eliminació de metalls.

1.2 OBJECTE

L'objecte del meu treball és parametritzar un procés basat en marro de cafè que inclou etapes de reducció/adsorció i precipitació per al tractament d'aigües residuals que contenen Cr(VI) i altres metalls. La parametrització ens permetrà conèixer en quin moment s'ha assolit la reducció total del Cr(VI) en la primera etapa del tractament per poder passar a una segona etapa d'eliminació de la resta dels metalls presents en solució.

1.3 ESPECIFICACIONS I ABAST

Inicialment ha estat necessària l'elecció dels paràmetres de control adients i la posada a punt de l'aparell adquirit per fer les mesures. Un cop fet això s'ha procedit a fer el seguiment d'aquests paràmetres per a estudiar la reducció i adsorció en continu de mostres sintètiques amb crom hexavalent, sol o en mescla. En aquesta fase s'han utilitzat solucions amb concentracions fixades similars a les presents en les mostres reals, per tal de poder comparar els resultats amb els obtinguts en una segona fase, on s'ha treballat amb aquestes aigües residuals reals procedents de l'indústria.

Per tal de seguir l'evolució del procés s'han utilitzat diversos sensors i l'anàlisi dels metalls en solució a diversos intervals de temps, amb l'objectiu de determinar si algun d'aquests paràmetres pot ser utilitzat com a indicador de la finalització de la reducció del crom hexavalent per passar immediatament després a una segona etapa de precipitació del crom trivalent i els metalls que l'acompanyen en l'aigua real.

Respecte la segona etapa, on té lloc la precipitació, s'ha optimitzat el volum de floculant necessari per tal de rebaixar la concentració dels metalls a nivells de concentració per sota els límits permesos per al seu abocament. També en aquesta etapa s'ha realitzat l'estudi paramètric per tal de tenir tot el procés controlat.

2. BASE DE CONEIXEMENT

2.1 METALLS PESANTS

2.1.1 PRESENTACIÓ

En la taula periòdica hi ha un total de 106 elements, dels quals 84 són metalls. Els metalls pesants es troben dins d'aquest grup i són definits com un conjunt d'elements químics que presenten una densitat relativament alta i determinada toxicitat per als éssers humans (Enciclopèdia Catalana (1), 2011).

El concepte de “metall pesant” és bàsicament factual, industrial i sobre tot empíric; amb problemes per a trobar-ne una equivalència científica, tècnica o jurídica. Alguns autors els defineixen com elements metàl·lics amb una massa volumètrica superior a un cert valor, que varia entre 4000Kg/m^3 i 5000kg/m^3 . Els metalls pesants estan caracteritzats per no ser biodegradables i pel potencial de bioacumulació que posseeixen (Orozco, et al, 2003), factors que augmenten la perillositat deguda a la seva toxicitat.

Tot i això, no són únicament perjudicials, ja que molts d'ells són necessaris per a certs organismes. Es distingeix en particular a tres metalls, el mercuri, el plom i el cadmi, com a clars exemples d'aquesta doble cara, ja que d'una banda intervenen en processos biològics i de l'altra poden originar malalties greus. La diferència entre les dues situacions bàsicament radica en la dosis. Tant l'absència del metall com l'excés tenen efectes negatius sobre l'organisme. En el cas dels humans trobem metalls com el coure, ferro, zinc i magnesi que són necessaris pel funcionament del nostre cos.

L'impacte toxicològic d'aquests elements depèn de la seva forma química, de la seva concentració, del context mediambiental i de la possibilitat de passar a la cadena tròfica dels éssers vius. A partir d'aquí es pot fer una classificació general segons la seva toxicitat, dividint els elements en 3 grups: no crítics, tòxics però insolubles, molt tòxics i solubles. En aquest últim grup, el qual és el més perillós, hi trobem alguns dels elements més comunament utilitzats en la indústria i per conseqüència els que han estat objecte de més estudis de recerca. Aquests serien el Cd, Cu, Pb, Zn, Ni i Cr quedant en un segon terme altres metalls com el Fe, Hg i Mn.

En alguns casos aquests metalls es poden combinar amb altres elements convertint-se en compostos molt més tòxics i perillosos. (Orozco, et al, 2003)

2.1.2 PROBLEMÀTICA

Actualment els problemes mediambientals estan a l'ordre del dia, i cada vegada van agafant més protagonisme en una societat en evolució constant pel que es refereix al món de la indústria. Un món on per desgràcia, sovint només es té com a objectius maximitzar produccions i vendes, sense cap prioritat per minimitzar els danys mediambientals ocasionats a no ser que alguna legislació li obligui.

Els metalls pesants formen part de la composició natural de les aigües i el sòl, i la seva presència es necessària en molts medis. Degut a l'activitat humana aquestes composicions s'han vist alterades, augmentant la concentració dels metalls pesants. El problema que hem d'enfrontar és la seva acumulació en la cadena alimentària i la seva persistència en la natura. Una vegada han estat emesos poden romandre en el medi ambient durant centenars d'anys (Poch, 1999).

La contaminació causada per l'activitat humana prové principalment d'activitats com la mineria, la fosa de metalls o la refinació metal·lúrgica i d'indústries com la siderúrgica, la de tractament de superfícies o la indústria de la pell.

En tots aquests processos es generen residus que contenen altes concentracions de metalls pesants. Aquests residus abocats directament al riu sense cap tractament previ tenen greus efectes negatius, no solament en els sistemes aquàtics, sinó en tot el medi que envolta aquell punt d'abocament.

La contaminació de l'aigua, un recurs que és cada vegada més escàs al planeta, no és només una amenaça per al medi ambient, també per a la vida humana.

Les indústries tenen l'obligació de que tota l'aigua que surt del seu procés compleixi amb uns llistats de qualitat marcats per la normativa vigent. En referència als metalls pesants aquesta normativa estableix uns valors límits per cada substància contaminant que no poden ser superats. Per tant les indústries es veuen obligades a tractar les seves aigües residuals per assolir aquestes concentracions fixades.

Aquí apareix el problema principal que dona lloc a la línia d'investigació de la que forma part aquest projecte. Els mètodes d'eliminació de metalls pesants utilitzats actualment presenten un cost elevat. Fet que ha provocat la investigació i desenvolupament d'altres mètodes alternatius amb costos més baixos.

Per a la realització d'aquest projecte ha estat molt important el contacte i la col·laboració amb una empresa de recobriment de superfícies, la qual a part d'oferir-nos molta informació ens ha facilitat mostres d'aigües contaminades per metalls. Per tal de tenir mostres reals d'aigües residuals sobre les que treballar i per marcar un punt de referència sobre els paràmetres a estudiar. A tall d'exemple en la taula 2.1 es presenten els resultats de l'anàlisi de metalls d'una d'aquestes mostres. Concretament aquestes mostres són aigües residuals que provenen de banys realitzats a les peces, la superfície de les quals es tractada amb metalls.

Taula 2.1 – Característiques d'una aigua residual industrial

	Aigua residual banys
pH	3,3
[Cr(VI)](mg/L)	112,49
[Cu(II)](mg/L)	5,04
[Fe(III)](mg/L)	4,24
[Ni(II)](mg/L)	1,04
[Al(III)] (mg/L)	0,90

Tal com indica la taula s'hi varen trobar quantitats importants de cinc metalls pesants. Aquests són (ordenant-los de més concentració a menys): Crom, Coure, Ferro, Níquel i Alumini.

De tots els elements presents en la solució cal remarcar el crom. No només perquè és el metall més concentrat en l'aigua residual, sinó també perquè en el seu estat d'oxidació més alt (Cr(VI)) és un dels metalls més tòxics i perillosos que es poden trobar en els residus de l'indústria. Aquests són els motius que fan que el crom sigui el metall sobre el qual es centra aquest projecte, sense deixar de banda els altres elements, però prioritant la seva eliminació.

2.1.3 CROM

El crom és un element químic de número atòmic 24 que es troba en el grup 6 de la taula periòdica dels elements. El seu símbol és Cr. El crom és un metall de transició molt resistent a la corrosió. El seu estat d'oxidació més alt és el +6, i els més estables són el +3 i el +2, essent el Cr(VI) en forma de cromat (CrO_4^-) i el Cr(III) en forma iònica els estats d'oxidació més comuns en l'aigua (Nurchi, et al, 2008). En la taula 2.2 es presenten les propietats més importants del crom.

Taula 2.2 – Propietats del crom

Temperatura de fusió (°C)	1857
Temperatura d'ebullició (°C)	2672
Densitat relativa (g/cm ³)	7.14
Massa atòmica (g/mol)	51.99

2.1.3.1 Abundància, obtenció i aplicacions

Actualment el crom l'obtenim de la cromita (FeCr_2O_4) escalfant aquest mineral en presència d'alumini o sílice mitjançant un procés de reducció. (Wikipedia (4), 2014)

La meitat de la cromita s'explota a Sud-àfrica. També se n'extreu del Kazajistan, l'Índia i Turquia. Els dipòsits sense explotar són abundants, però la gran majoria estan concentrats en el Kazajistan i al Sud d'Àfrica.

El crom s'empra principalment en metal·lúrgia per aportar resistència a la corrosió i un acabat brillant. Això s'aconsegueix usant-lo en aliatges, com per exemple l'acer inoxidable que en conté més d'un 8%. O en processos de cromat, que consisteixen en dipositar una capa protectora, procés que realitza l'empresa de recobriment de superfícies amb la qual s'ha col·laborat durant la realització d'aquest estudi.

Fora de l'àmbit de la metal·lúrgia també trobem altres usos per al crom. Per exemple, els seus cromats i òxids s'empren en colorants i pintures. També té una gran aplicabilitat com a dicromat de potassi ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), que és un reactiu químic que s'empra en anàlisis volumètriques com a agent valorant i per netejar material de vidre de laboratori. A vegades és utilitzat com a catalitzador, com per exemple en el cas de la síntesi d'amoníac (NH_3).

2.1.3.2 Efectes en els éssers vius

El crom és un element que depenent de l'estat d'oxidació en que es troba té efectes completament diferents en els éssers vius.

Quan es troba en el seu estat d'oxidació +3 és considerat un element essencial. A diferència d'altres metalls encara no se'n coneix amb exactitud les seves funcions. Entre d'elles es creu que podria participar en el metabolisme dels lípids i en el dels hidrats de carboni. El que si s'ha observat és que alguns dels seus complexos participen en la potenciació de l'acció de la insulina. Per tant, l'absència de crom provoca una intolerància a la glucosa i pot desencadenar diabetis.

Per l'altre banda, els compostos de crom en estat d'oxidació +6, són molt oxidants i cancerígens. Es coneix que el Cr(VI) té 100 vegades més toxicitat que el Cr(III) degut sobretot a la seva gran solubilitat i mobilitat (Prabhakaran, et al, 2009).

El resultat d'ingerir uns pocs grams de compost de crom(VI) és la mort, això és degut a la seva toxicitat. Durant molts anys, s'ha reconegut l'associació entre un càncer a la regió respiratòria i l'exposició a components de crom(VI). El contacte amb ulls, pell i mucoses provoca irritacions. L'exposició crònica a aquests compostos pot provocar danys permanents als ulls.

2.1.3.3 Precaucions

Es recomana l'ús de guants, ulleres i mascareta per evitar l'exposició laboral a aquest metall.

L'organització Mundial de la Salut (OMS) recomana des del 1958 una concentració màxima de 0.05mg/L de crom(VI) en l'aigua de consum. Aquest valor ha estat revisat fent nous estudis sobre els seus efectes en la salut, però s'ha mantingut constant (Prabhakaran, et al, 2009).

La concentració màxima admissible de Cr(VI) en aire és de 0.1mg/m³. A partir d'aquest valor el crom(VI) pot afectar seriosament la salut de les persones.

2.1.4 LÍMITS D'ABOCAMENT

Qualsevol metall present en una aigua residual industrial ha de ser reduït per sota de la concentració límit permesa per al seu abocament. Cada metall disposa d'una concentració límit diferent. Aquesta regulació és presentada en l'ordenança municipal reguladora de les aigües residuals i pluvials del sistema públic de sanejament de Girona, la qual és d'aplicació en el municipi de Girona.

L'objecte d'aquesta ordenança és garantir el correcte funcionament del sistema públic de sanejament d'aigües residuals de Girona en la seva totalitat i dels seus components, així com de la xarxa separativa d'aigües pluvials i del seu aprofitament.

2.1.4.1 Limitacions

Una de les finalitats d'aquesta ordenança és la de garantir, si cal mitjançant els tractaments previs adequats, que les aigües residuals no domèstiques que s'aboquen al sistema públic de sanejament acompleixin els límits establerts en l'Annex II de l'ordenança, els quals estan presentats en l'annex A1 d'aquest projecte.

Aquests límits es classifiquen en dos blocs diferents, segons si són tractables o no a les EDAR, diferenciant els paràmetres que tenen un impacte significatiu en el medi receptor dels que no.

Els metalls pesants es troben en el segon bloc, el de paràmetres contaminants difícilment tractables en EDAR i amb un significatiu impacte sobre els objectius de qualitat del medi receptor. El crom és l'únic metall que apareix dues vegades. Una per limitar el crom total a 3mg/L, i l'altre per al crom hexavalent a 0.5mg/L. Les limitacions de la resta dels metalls presents en l'aigua residual estudiada es troben en el bloc 2 de l'annex A1.

L'ordenança prohibeix la dilució per aconseguir uns nivells d'emissió que permetin el seu abocament al sistema, excepte en casos d'extrema emergència o de perill imminent i en tot cas, amb comunicació prèvia a l'ens gestor.

2.1.4.2 Inspecció, control i sancions

Qualsevol indústria que requereixi de permís d'abocament podrà ser sotmesa a inspecció. La funció inspectora correspon a l'Ajuntament de Girona en l'àmbit del seu municipi, en la seva condició d'administració competent i ens gestor del sistema públic de sanejament d'aigües residuals (SPSAR). Tanmateix, l'alta inspecció correspon a l'Agència Catalana de l'Aigua, la qual pot realitzar els controls, assaigs i anàlisis que consideri necessaris.

Les infraccions a sancionar es classifiquen en tres tipus diferents segons la seva gravetat. Aquests són infracció lleu, greu o molt greu. Cada tipus d'infracció es sanciona amb una multa dins d'un rang diferent. Les infraccions lleus tenen una multa de fins a 6.010,12 euros, les infraccions greus entre 6.010,13 euros i 30.050,61 euros, i finalment les infraccions molt greus entre 30.050,62 euros i 150.253,02 euros.

2.2 TRACTAMENTS PER ELIMINAR METALLS D'AIGÜES RESIDUALS

Tal com s'ha comentat, el perill que representen els efluents industrials que contenen metalls pesants per al medi ambient, s'ha convertit en un problema ja que les indústries que generen aquestes aigües residuals es veuen obligades a tractar-los. Aquest fet ha augmentat el interès en els estudis d'eliminació i recuperació dels metalls pesants.

Aquesta eliminació depèn principalment de l'element metàl·lic que es tracta, de la concentració en que es troba i de les característiques de les aigües residuals (Oliver, et al, 1974). Entre els mètodes tradicionals utilitzats hi ha la precipitació química, el bescanvi iònic, l'osmosi inversa, l'electrodiàlisi i l'adsorció en carbó actiu. Aquests mètodes al presentar alts costos de compra i regeneració han obligat a les indústries a buscar alternatives més econòmiques fet que ha acabat amb el desenvolupament de noves tecnologies de separació. Una de les quals es la bioadsorció, un tractament que es basa en la retenció de ions metàl·lics per mitjà de materials d'origen biològic.

Aquest mètode presenta les dues característiques més importants per poder aplicar-se a nivell industrial: l'eficiència, sense la qual no podríem plantejar aquesta alternativa, i un baix cost, degut a l'ús de residus vegetals procedents de processos industrials i agrícoles. Per tal d'entendre el seu funcionament cal conèixer abans el funcionament del fenomen d'adsorció.

2.2.1 ADSORCIÓ

L'adsorció és un fenomen fisicoquímic de gran importància, degut a les seves aplicacions a nivell d'indústria i laboratori.

És un procés on àtoms, ions o molècules son atrapades o retingudes en la superfície d'un material porós (a nivell microscòpic). Aquests material s'anomena adsorbent (sòlid), i la substància que és eliminada de la solució en posar-se en contacte amb la superfície de l'adsorbent s'anomena adsorbat (gas o líquid). El fenomen de l'adsorció succeeix degut a les atraccions intermoleculares entre adsorbent i adsorbat.

L'adhesió de l'adsorbat es produeix en la superfície degut a que en l'interior del material tots els enllaços químics (iònics, covalents o metàl·lics) estan satisfets. En canvi, la superfície presenta una discontinuïtat d'aquests enllaços. Al trobar-se

incomplets, la seva reacció amb altres substàncies és energèticament favorable. Aquest fet juntament amb que l'adsorció es tracta d'un procés exotèrmic, són els motius pels quals es produeix de forma espontània sempre i quan l'adsorbent no es trobi saturat.

La naturalesa de l'enllaç depèn de les particularitats de les espècies implicades. Les interaccions que es poden produir entre el solut i l'adsorbent són adsorció per intercanvi, adsorció física o adsorció química. Tots els processos d'adsorció són una combinació dels tres tipus d'interacció (Serarols, 2000).

2.2.1.1 Tipus d'adsorció

- L'adsorció per intercanvi és deguda a l'afinitat entre el solut (adsorbat) i el sòlid (adsorbent). Els ions de l'adsorbat es concentren en la superfície com a resultat de l'atracció electrostàtica en els llocs carregats de l'adsorbent.
- L'adsorció física (fisiadsorció) es dona quan l'adsorbat i l'adsorbent interactuen per mitjà de forces atractives, concretament forces de Van der Waals. És la forma més simple d'adsorció. Les molècules retingudes queden lligades dèbilment a la superfície. Els calors d'adsorció són baixos, inferiors a 15-30Kcal/mol. L'augment de temperatura disminueix considerablement aquest tipus d'adsorció.
- L'adsorció química (quimiadsorció) es dona quan es produeix una reacció química entre l'adsorbat i la superfície de l'adsorbent. Al reaccionar es formen i trenquen enllaços, quedant les molècules adsorbides per mitja d'enllaços forts. El calor d'adsorció es similar al que es produeix en una reacció química, amb valors al voltant de 200Kcal/mol.

La diferència més gran entre l'adsorció física i la química es troba en l'escala de forces que mantenen les espècies retingudes en la superfície de l'adsorbent. També hi ha diferència en la velocitat amb que es produeixen. Essent l'adsorció física molt més ràpida, casi immediata. Mentre que l'adsorció química té lloc de forma més lenta en el temps.

2.2.1.2 Paràmetres d'adsorció

Existeixen una sèrie de paràmetres importants que cal controlar en els processos d'adsorció. No solament per conèixer el funcionament i característiques del fenomen, sinó també per ser capaços d'optimitzar i maximitzar l'eliminació que obtenim. Com que en aquest projecte s'estudien metalls, cal puntualitzar que el paper que tenen dins d'aquest procés és el d'adsorbat. Aquesta puntualització es realitza per discutir els paràmetres des del cas que ens ocupa.

Aquests paràmetres són:

- pH:
 - *Efecte en l'adsorbat:* En dissolució aquosa els metalls poden trobar-se en diferents formes químiques que depenen del pH. (Fiol, et al, 2008) Aquestes espècies químiques tenen propietats com el volum i la càrrega diferents. Per tan aquest paràmetre s'ha de tenir en compte ja que les interaccions entre les dues fases variaran si el metall va canviant de forma química.
 - *Efecte en l'adsorbent:* La superfície del material esta composta per diferents grups funcionals que poden veure's afectats per l'acció d'una solució pH bàsic o àcid. (Bohem, 1994) Al modificar les característiques de l'adsorbent, també canviem la capacitat d'adsorció d'aquest. A més a més, a pHs extrems l'estructura del material queda afectada. (Volesky, 2003)

Cal puntualitzar que valors elevats de pH afavoreixen l'adsorció de cations i els valors baixos de pH afavoreixen l'adsorció d'anions. (Maruyama, et al, 1975)

- Temps d'equilibri:

Es tracta del temps necessari per arribar al punt d'equilibri. A partir del qual no es produeix més adsorció tot i que les dues fases segueixin en contacte. Per tant conèixer aquest temps és imprescindible per poder optimitzar el procés d'adsorció, ja que desconeixent aquest paràmetre mai sabríem si el temps utilitzat per tractar una aigua residual està eliminant tots els metalls de què n'és capaç.

- Cinètica de l'adsorció:

Per tal de conèixer la velocitat d'incidència durant el procés d'adsorció i arribar a entendre millor el comportament dins el procés. Degut a que la cinètica determina l'evolució d'aquest en funció del temps de contacte entre adsorbent i adsorbat.

- Efecte de la concentració inicial:

L'augment de la quantitat de metall que trobem inicialment en dissolució esta relacionat amb una extracció més elevada. Això és degut a que s'estableix un equilibri entre el metall que esta en dissolució i el metall adsorbit. Aquest equilibri depèn de la quantitat inicial de metall en dissolució. (Fiol, 2001)

La capacitat de l'adsorbent és limitada, per tant quan es produeixi la màxima adsorció que pot assolir el material, encara que es segueixi augmentat la concentració inicial, ja no adsorbirà més.

Amb aquest paràmetre es determina un dels factors més importants de l'adsorció. Es tracta de la capacitat d'adsorció màxima. La qual ens indica la màxima quantitat de metall que és capaç de retenir l'adsorbent.

2.2.1.3 Factors que influeixen en l'adsorció

Existeixen una sèrie de factors que tenen una clara influència sobre el procés d'adsorció afectant sobretot la magnitud d'aquest procés. És important conèixer aquests paràmetres per tal de poder maximitzar l'adsorció obtinguda.

Els més importants són:

- Temperatura: En tractar-se d'un procés exotèrmic, l'augment de temperatura desfavoreix l'adsorció. Per tal d'evitar-ho s'hauria de mantenir el procés a temperatura constant. Tot i això, si la variació de la temperatura és petita, els efectes que pot tenir sobre l'adsorció són insignificants comparat amb altres factors. (Volesky, 2003)

- Presència d'altres ions: Aquesta situació crea una competència entre els metalls, per tant la captació en el bioadsorbent des del punt de vista d'un dels metalls serà menor. (Volesky, 2003)
- Característiques de l'adsorbent:
 - Superfície: L'adsorció és un fenomen superficial, ja que és on es produeixen les interaccions entre les dues fases. Per tant, com més gran és aquesta superfície, es disposa d'un major número de forces residuals no equilibrades, fet que ens porta a un grau d'adsorció major. Aquest podria dir-se que es tracta del factor més important, degut a que la seva influència és molt gran en el grau d'adsorció. I es el motiu de que es facin servir materials amb una gran superfície interna i poc volum.
 - Hi ha dos factors relacionats amb la superfície de l'adsorbent que influeixen de forma important en el procés d'adsorció. La seva naturalesa química que influeix en els enllaços que es formen entre l'adsorbat i l'adsorbent, i les característiques estructurals com la mida de partícula, la distribució del volum de porus o la superfície específica.

2.2.1.4 Els materials adsorbents

Els materials sòlids que es solen fer servir com a adsorbent són d'origen natural o sintètic. La característica principal com s'acaba de comentar és que tinguin un gran desenvolupament superficial, fet que va relacionat amb una gran porositat.

Els adsorbents naturals, com per exemple argiles i zeolites, tenen petites superfícies. En canvi, els adsorbents industrials i els carbons actius poden arribar a tenir entre 1000 i 1500 m²/g de superfície.

Els adsorbents més utilitzats són el gel de sílice, la alumina i sobretot el carbó actiu, el qual és el més usat en l'àmbit del tractament d'aigües residuals. Tot i el seu gran rendiment, les empreses busquen altres alternatives a aquest material. Això es degut bàsicament a que es tracta d'un adsorbent molt car.

2.2.2 BIOADSORCIÓ COM ALTERNATIVA ALS TRACTAMENTS CONVENCIONALS

Com ja s'ha explicat anteriorment, les tecnologies tradicionals per a l'eliminació de ions metàl·lics pesants són freqüentment ineficients o bé massa cares. Es requereixen noves tecnologies que puguin reduir la concentració dels metalls pesants fins a nivells acceptables mediambientalment i que no suposin una gran despesa econòmica.

Una opció que s'adapta a aquests requeriments és la bioadsorció. Aquesta tecnologia que es troba en desenvolupament, consisteix en fer servir biomaterials en el procés d'adsorció (Volesky, 2003) per tal d'eliminar el problema que causa el cost del carbó actiu, de les resines, el consum d'energia de l'electrodiàlisi i de l'osmosi.

El procés de bioadsorció sorgeix de dos mecanismes bàsics: una ràpida captació inicial deguda a l'adsorció física, i una segona captació més lenta deguda a l'adsorció química (Fiol, et al, 2003). A part d'aquest dos processos, en bioadsorció també es poden produir dos mecanismes més: el intercanvi iònic i la microprecipitació inorgànica (Volesky, 2003).

2.2.2.1 Biomaterials utilitzats en bioadsorció

Molts dels materials biològics que s'han estudiat fins ara eren residus industrials o bé agrícoles. Els quals encaixen perfectament en el perfil d'adsorbents de baix cost, degut a que en el cas que no es fessin servir com a biomaterials acabarien com a rebuig. És a dir, que la indústria que els produeix no en treu cap profit ni els pot reutilitzar.

A més a més, posseeixen dos grans avantatges. La primera és la seva gran abundància, i la segona que requereixen molt poc processat previ (Cochrane, et al, 2006). També s'ha d'assenyalar que s'ha demostrat que aquests materials són bons adsorbents de metalls tòxics.

En la taula 2.3 es presenten uns quants exemples de residus procedents de la indústria que han estudiat diversos autors per utilitzar com a biomaterials.

Taula 2.3 – Biomaterials usats com a sorbents

Biomaterial	Autor
Fusta de papaia	Saeed, et al, 2005 (1)
Closca d'arròs	Saeed, et al, 2005 (2)
Fulles de té	Çay, et al, 2004
Escorça de Yohimbe	Villaescusa, et al, 2000
Escorça de Sequoia	Bailey, et al, 1999
Closca de nou	Bailey, et al, 1999
Closca de cereal	Low, et al, 2000
Pinyol d'oliva	Fiol, 2001
Suro	Villaescusa, et al, 2000

En el grup de recerca MiMA s'ha investigat tot un ventall de diferents biomaterials al llarg dels anys. Però últimament s'ha centrat només en dues opcions, la rapa de raïm i el marro de cafè, essent aquest segon el utilitzat en aquest estudi.

2.2.3 MARRO DE CAFÈ

El residu industrial que s'estudiarà com a sorbent en aquest projecte és el marro de cafè el qual posseeix totes les característiques que defineixen un biomaterial. Es troba en abundància com a residu de la indústria, per tant el seu cost és molt baix, i no necessita pràcticament processat previ. Anteriorment ja s'havia observat que té una bona capacitat per adsorbir metalls pesants. Aquest residu conté polifenols que són un grup funcional potencialment molt bo per a l'adsorció de metalls (Fiol, et al, 2008). Però sobretot destaca per la seva capacitat d'actuar com a agent reductor del crom hexavalent, degut a que els processos de reducció d'aquest metall són molt costosos i la seva eliminació complicada.

Un factor important en l'elecció del bioadsorbent és la proximitat de la indústria productora d'aquest residu al nostre punt de treball. Molt a prop de Girona hi ha una indústria productora de cafè instantani, per això es va triar el marro de cafè, ja que és important disposar de fàcil accés al material utilitzat.

Com el nom indica el marro de cafè prové de la producció del cafè, concretament del cafè soluble.. A continuació es presenta la informació més important relacionada amb el marro, la seva obtenció i procedència.

2.2.3.1 Cafè

El cafè és la beguda que s'obté dels fruits o llavors de la planta de cafè. Aquesta beguda és altament estimulant degut al seu contingut en cafeïna. Cada any es beuen uns 400.000 milions de tasses de cafè. Els països amb major consum de cafè són Finlàndia, Noruega, Islàndia i Dinamarca.

El cultiu del cafè es troba molt estès en països tropicals i subtropicals. Brasil és el país on se'n produeix més, cap a un terç de la producció mundial (Franca, et al, 2009). En 9 de cada 10 llocs on es consumeix cafè, aquest prové de l'Amèrica Llatina, concretament de Colòmbia, Brasil o Perú.

La indústria del cafè mou uns 70.000 milions de dòlars a l'any. Una xifra només superada pel petroli pel que fa a exportacions a escala mundial. Això es degut a que el

café és la segona mercaderia més comercialitzada en el món, essent el petroli la primera. S'estima que uns 125 milions de persones viuen del cultiu del café.

2.2.3.2 Cafè instantani

El café instantani i café soluble és café sec en pols o granulat, el qual es pot dissoldre ràpidament amb aigua calenta per ser consumit.

El café soluble representa actualment un terç del consum de café en el món. Tot i que no pot igualar ni en sabor ni aroma a un café recent fet, la seva fàcil preparació el converteix en un producte molt atractiu i útil. Per exemple, gràcies a que Nestlé va desenvolupar el seu café soluble Nescafé el 1938, els soldats americans varen poder prendre café durant la segona Guerra Mundial.

El primer café soluble va ser inventat el 1901 per un químic japonès - americà anomenat Satori Kato. Tot i això la seva comercialització no va arribar fins uns anys més tard. George Constant Washington va ser l'home que va fer la primera producció i venda de café instantani, la qual data el 1906. Aquest científic britànic hauria desenvolupat el producte un temps després de descobrir casualment que en la cafetera de plata on s'havia preparat el café, i degut segurament a la condensació, si havia format una pols molt fina. Aquesta observació és el que el va inspirar i despertar la seva curiositat (Wikipedia (5), 2011).

Per obtenir el café soluble s'utilitzen dos processos diferents, assecat per aspersió i liofilització. En els dos casos la torrefacció del café es fa a menor temperatura (entre 190 i 210°C). Tot seguit té lloc l'etapa de moldre el gra i després es solubilitza en aigua calenta, on té lloc l'extracció. En aquesta etapa és quan obtenim per una banda el café líquid, i per l'altra el marro de café. Aquest últim considerat com a residu no té cap més funció dins del procés de producció de café soluble, no es reutilitza.

El líquid que s'obté es centrifuga per tot seguit ser assecat. Aquest assecat és el que caracteritza i diferencia els dos processos que existeixen. L'assecat per aspersió es realitza amb aire calent, en canvi la liofilització consisteix en una congelació brusca a baixes temperatures.

Després d'aquesta etapa a el producte obtingut ja només li resta ser aglomerat i envasat per a la seva comercialització. El cafè obtingut en aquests procés equival a una tercera part del pes del cafè verd inicial.

En la figura 2.1 es mostra un diagrama de blocs amb el procés de producció del cafè instantani.

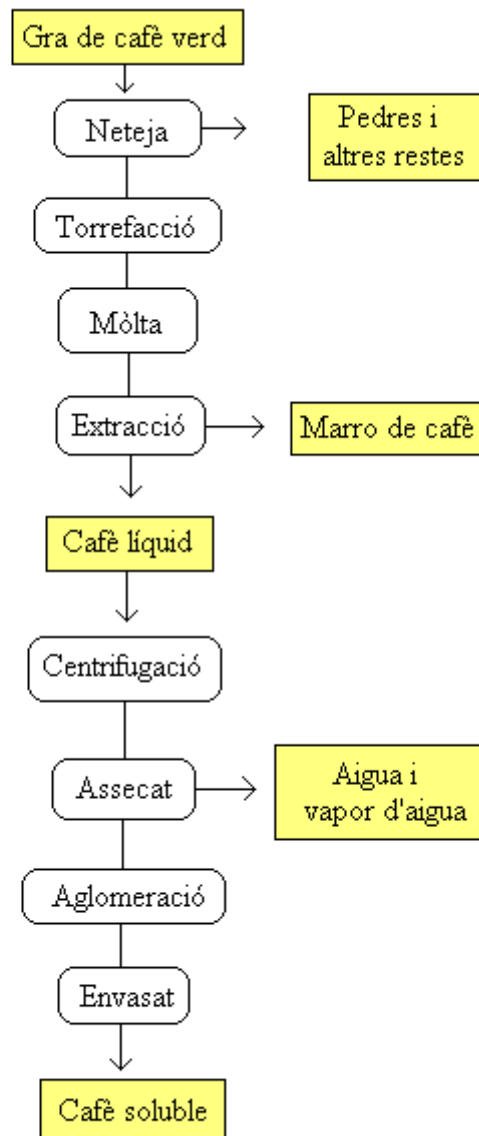


Figura 2.1 – Procés de producció del cafè soluble

2.2.3.3 Marro de cafè

El marro de cafè és un material que es presenta en forma de gra. Triturat de manera que no es tracta d'un producte polsós, sinó fi i granulat. Això facilita el seu transport i manipulació, fins i tot per mitjà de sistemes pneumàtics.

Es tracta d'un producte 100% vegetal que prové del gra del cafè i que posseeix una gran quantitat de matèria orgànica. A més a més té un elevat potencial de rendiment húmich. Per tant pot transformar-se en humus, aquest fet es produeix per biodegradació de la matèria orgànica morta (Burés Profesional, 2009).

L'humus estable proporciona fertilitat tan des del punt de vista físic com químic. Entre aquesta característica i que conté fòsfor, potassi i nitrogen, el marro de cafè es converteix en un bon material per utilitzar com a adob. La seva aplicació en aquest terreny es força extensa: usat en jardineria, agricultura, floricultura, terrenys d'exploració intensiva i en descontaminació de sòls.

A més a més, el marro posseeix un elevat poder calorífic (26.430,95Kj/Kg) el qual és similar al del carbó i superior al de la fusta (Silva, et al, 1998). Per tant té una gran capacitat per ser usat com a biocombustible.

A part de l'aplicació com a adob o biocombustible, també hi ha la possibilitat d'aprofitar aquest material com a bioadsorbent. La seva funcionalitat en aquest àmbit ja ha estat provada en estudis anteriors i al tractar-se d'un residu del procés d'obtenció de cafè soluble fa que el seu preu sigui molt econòmic.

Normalment les indústries que treballen en la producció de cafè soluble eliminen el marro del seu procés tractant-lo com a residu. El problema es troba en el cost que té aquest tractament. En alguns casos es busca una altre sortida per tal que aquest cost sigui més baix. Una d'aquestes sortides és pagar una empresa per tal que s'enduguin el marro que acaba fent-se servir com adob, després de passar per un procés de compostatge.

En algunes indústries dedicades al cafè soluble s'utilitza el marro com a font d'energia, de manera que el consum energètic de la fàbrica és zero, ja que el marro com a biocombustible li aporta l'energia que necessita per alimentar totes les instal·lacions (Vídeos a la carta TV3, 2005). Aquesta aplicació no està molt estesa degut a la

important inversió inicial que necessita. Tot i això les indústries que realitzen l'ampliació acaben recuperant el capital invertit i obtenint beneficis.

A nivell mundial, es generen grans quantitats de marro, de les quals moltes acaben sense tenir cap utilitat. Per tant, el cost del material és molt baix, característica imprescindible per poder-ne fer ús com a biosorbent. Una major diversificació de les sortides del biomaterial beneficiaria el sector del cafè instantani obtenint ingressos venent el marro com a producte, o eliminant-lo del procés amb un cost zero per a l'empresa.

Per tant el marro compleix amb els requeriments més importants per poder ser utilitzat com a bioadsorbent.

2.3 PROBLEMÀTICA A L'INDUSTRIA

Aquest estudi es realitza en col·laboració amb una empresa de recobriment de superfícies, la qual ha facilitat informació sobre el seu procés de tractament de les aigües residuals que genera. Això ha permès tenir un exemple real del tractament d'aigües que contenen metalls pesants en l'indústria. En aquest cas tal com s'ha vist anteriorment el metall més concentrat en la solució a tractar és el crom, el qual està acompanyat per altres metalls com el ferro, el coure, l'alumini i el níquel, tots ells en menor presència.

2.3.1 CAS REAL D'UN TRACTAMENT CONVENCIONAL

En l'empresa de recobriment de superfícies l'eliminació dels metalls és efectuada principalment per precipitació química.

Les reaccions de precipitació són el tractament estàndard més utilitzat per disminuir els sòlids en suspensió i per eliminar metalls pesants de les aigües residuals (Maruyama, et al, 1975). El motiu és degut a la seva senzilla aplicació, ja que la major part dels metalls pesants precipiten en medi bàsic, i a la diferència de cost si es compara amb altres mètodes, degut a que els hidròxids usats en la precipitació són barats. En aquest cas s'utilitza sosa càustica per a realitzar aquesta funció.

Quan la precipitació amb hidròxids és poc efectiva es tracta de millorar-ne el resultat amb l'addició d'agents floculant. Així s'aconsegueix aglutinar les substàncies presents en l'aigua, facilitant la seva decantació i posterior filtrat.

En aquest mètode hem de tenir en compte l'estat d'oxidació dels metalls. Cal recordar que el crom necessita ser reduït a Cr(III) per poder precipitar-lo per mitjà d'hidròxids (Fiol, et al, 2008). Així doncs esdevé necessària una etapa prèvia a la precipitació per tal de reduir el crom hexavalent a la seva forma trivalent, deixant el Cr(VI) per sota el límit permès pel seu abocament.

Aquesta primera etapa és l'electròlisi, la qual es basa en aplicar un corrent elèctric a un parell d'elèctrodes conductors col·locats dins la dissolució a tractar. En el cas que ens ocupa la funció d'elèctrodes les realitzen unes plaques conductores. Anteriorment s'haurà addicionat un reactiu reductor a l'aigua residual per tal de poder obtenir una

reacció d'oxidació-reducció amb el crom hexavalent durant el procés de reducció electrolítica.

També caldrà ajustar el pH a un valor determinat, per tal d'obtenir millors resultats, addicionant àcid clorhídric o sosa càustica segons requereixi la situació. Una vegada reduït el Cr(VI), deixant-lo per sota els nivells de concentració desitjats es pot passar a la segona etapa de precipitació.

Finalment, si després de tot el tractament l'aigua encara no compleix algun requisit necessari per al seu abocament es passarà a una etapa de post tractament on s'acabarà de refinar per mitjà de l'adsorció amb carbó actiu.

A continuació es presenta, en la figura 2.2, l'esquema del tractament actual de l'industria de recobriments de superfícies. En aquest, es pot veure les diferents etapes per on passa l'aigua residual per al seu tractament.

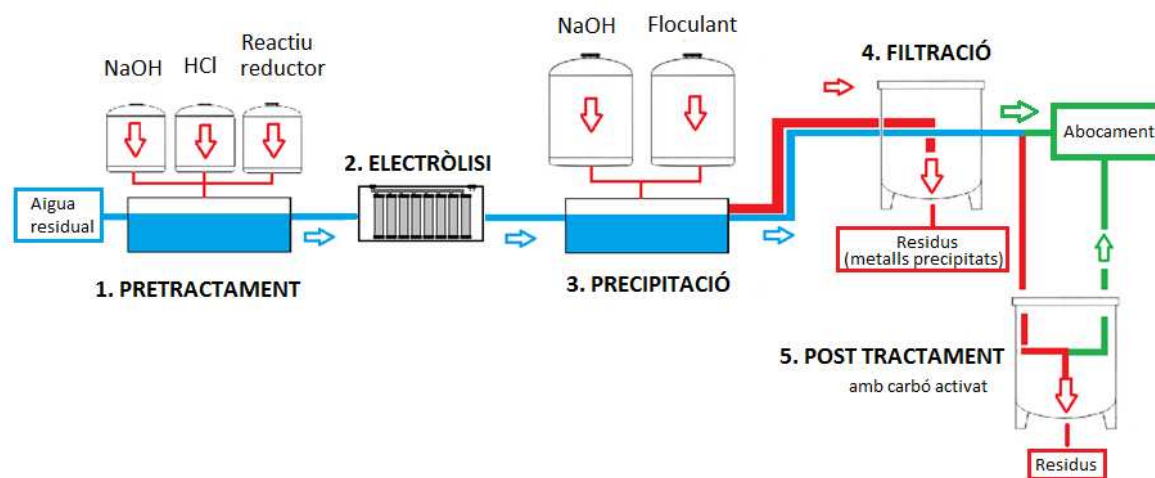


Figura 2.2 – Planta de tractament convencional

En la figura 2.2 es veu com inicialment es realitza un pretractament on s'addicionen reactius a l'aigua contaminada per tal d'acondicional-la abans de passar a la primera etapa on es produeix l'electròlisi. Tot seguit es produeix l'etapa de precipitació, la qual requereix de l'addició de floculants i d'hidròxids com la sosa càustica. En acabat l'aigua tractada és filtrada per separar-ne el precipitat sòlid.

Finalment si l'aigua no compleix alguna condició necessària per al seu abocament passa a una última etapa, on es produeix un post-tractament per mitjà d'un mètode molt eficient però costós, com és l'adsorció amb carbó actiu.

Tot i recórrer a la precipitació, un dels mètodes menys costosos per al tractament d'aigües residuals amb metalls pesants, no s'abarateix el procés en haver de reduir el crom hexavalent per mitjà de l'electròlisi. Aquesta etapa encareix molt el tractament degut al gran cost energètic que suposa i al manteniment que requereix.

2.3.2 TRACTAMENT ALTERNATIU PER BIOADSORCIÓ

Davant d'aquesta situació es proposa l'eliminació de l'electròlisi del procés i la seva substitució per una nova etapa basada en la bioadsorció. Aquest canvi hauria de suposar un gran estalvi econòmic degut a que els únics costos a afrontar en l'etapa de bioadsorció són el cost del material usat com a biosorbent, en aquest cas marro de cafè, i el cost energètic degut a l'agitació requerida dins del tanc.

Durant l'etapa de bioadsorció a part de reduir el crom a la seva forma trivalent també es produeix en part l'eliminació d'altres metalls presents en l'aigua en ser adsorbits en la superfície del biosorbent. D'aquesta forma no només s'assoleixen els objectius de reducció del crom, sinó que també es disminueix la concentració dels metalls a tractar en la segona etapa. D'aquesta manera els costos de la precipitació química seran menors ja que es necessitarà menys quantitat de floculant.

A continuació es presenta l'esquema del tractament alternatiu amb biosorbents a la Figura 2.3. On es poden veure les diferents etapes per on passa l'aigua residual en la solució plantejada per reduir el cost del procés.

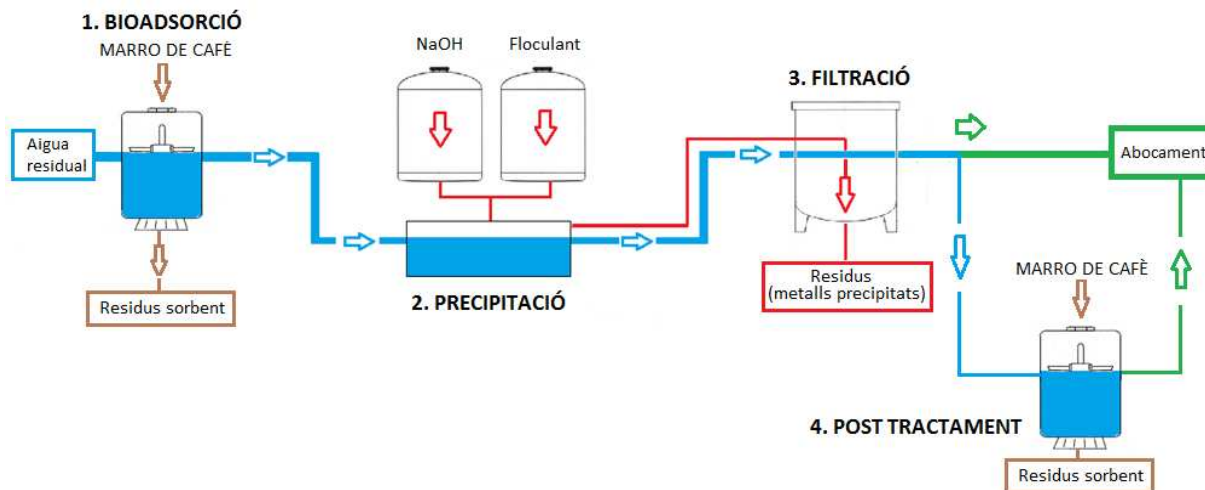


Figura 2.3 – Tractament alternatiu amb bioadsorció

En la figura 2.3 es veu com la primera etapa del procés és la bioadsorció, la qual requereix de l'addició del marro de cafè. Tot seguit es produeix l'etapa de precipitació la qual requereix igual que en el cas de la planta convecional de l'addició d'hidròxids com sosa càustica i de floculant. En acabar l'aigua tractada és filtrada per separar-ne el

precipitat sòlid. Aquest precipitat serà menor degut a l'eliminació de metalls produïda en la primera etapa.

Finalment, si l'aigua no compleix alguna condició necessària pel seu abocament passa a una última etapa de post-tractament, on s'acaba de purificar novament per mitjà de la bioadsorció afegint biosorbent fresc.

Comparant els dos processos es pot apreciar com la tecnologia basada en la bioadsorció vol millorar la sostenibilitat del procés al mateix temps que vol reduir-ne el cost. Ho aconsegueix reduint el consum energètic, minimitzant l'ús de reactius i valoritzant residus utilitzant-los com a bioadsorbents de baix cost. Amb aquesta nova tecnologia més sostenible es pretén obtenir la mateixa eficiència que en un tractament convencional però amb un menor cost.

3. EXPERIMENTAL

3.1 REACTIUS I DISSOLUCIONS

A continuació s'enumeren els diferents reactius i dissolucions emprats per poder realitzar l'estudi, els quals s'han classificat en diferents apartats segons el seu ús.

3.1.1 PREPARACIÓ DE SOLUCIONS

Per preparar les solucions sintètiques és van utilitzar sals dels metalls corresponents:

- Pel crom hexavalent: $K_2Cr_2O_7$ 99.9% (Scharlau)
- Pel coure: $CuCl_2$ 99% (Merck)
- Pel crom trivalent: $CrCl_3$ extra pur (Scharlau)

Per ajustar el pH durant tot el projecte es van preparar solucions:

- HCL 1.5% i 1M (Panreac)
- NaOH 1.5% i 10% (Panreac)

Per preparar els floculant es va utilitzar:

- Pel sulfat d'alumini: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ extra pur (Scharlau)
- Pel clorur de ferro: $FeCl_3$ 98% (Acros Organics)

3.1.2 ANÀLISI

Estàndards utilitzats per preparar les solucions per calibrar el FAAS:

- Patrons de Crom, Coure, Ferro, Níquel o Alumini de 1000mg/L (Panreac)

Reactius i dissolucions necessàries per a l'anàlisi de Cr(VI) en el sistema d'injecció seqüencial (SIA):

- Difenilcarbazide 98% (Panreac)
- Àcid Sulfúric 95-97% (Scharlau)
- Etanol 99.9% (Scharlau)

Reactiu usat en l'anàlisi de Cr(VI) per determinació ràpida amb espectrofotòmetre:

- Crom hexavalent RGT en pols (Lovibond)

3.1.3 CALIBRATGE I MANTENIMENT DELS SENSORS

Per al calibratge del mesurador multiparamètric:

- Solució pH4 (Crison)
- Solució pH7 (Crison)
- Electròlit KCl 3M (Crison)
- Solució calibratge ràpid HI 9828-0 (Hanna Instruments)
- Tampó ORP 240mV HI 7021 (Hanna instruments)
- Tampó ORP 470mV HI 7022 (Hanna Instruments)

Per al manteniment del sensor de pH:

- Solució neteja-diafragmes, THIOUREA+HCl (Crison)
- Solució reactivadora de membrana, HF 1-2% (Crison)

3.2 EQUIPS I APARELLS

A continuació es detallen els aparells i equips utilitzats al llarg del projecte.

- Mesurador multiparamètric (HANNA HI 9828); utilitzat per realitzar mesures de diversos paràmetres durant el tractament de les aigües.
- Espectrofotòmetre d'absorció i emissió atòmica de flama Varian SctrAA 220FS; utilitzat per determinar la concentració de crom total, coure, níquel, ferro i alumini.
- Sequential injection system o SIA; desenvolupat en el propi grup de recerca i utilitzat per l'anàlisi del crom hexavalent.
- Espectrofotòmetre (Lovibond SpectroDirect); utilitzat per l'anàlisi ràpid de crom hexavalent entre un rang de 0.02 fins 2.00 mg/L.
- Turbidímetre portàtil TN-100 (Eutech Instruments).
- Reactor 10L AFORA V-67024 fet de vidre Pirex.
- Bomba peristàltica (Gilson, Minipls 3).
- Col·lector de fraccions (Gilson FC203B) amb vàlvula de 3 vies.
- Agitador de pala Digital Overhead Stirrer DLH (VELP Scientifica).
- Agitador magnètic Agimatic-N (Selecta).
- Balança analítica AND HF-300G.
- Tamisador Filtra Microcomputer ScreenerFt-91.
- Estufa P-Selecta.

4. POSADA A PUNT DEL MESURADOR MULTIPARAMÈTRIC

4.1 PARÀMETRES DE CONTROL

Per començar, cal seleccionar els paràmetres adients per tal de poder fer el seguiment i control del nostre procés. Per poder parametritzar les dues etapes del tractament, s'ha buscat aquell paràmetre que variï en funció dels processos que tenen lloc al llarg del temps que dura l'eliminació dels metalls fins assolir les concentracions per sota els límits d'abocament. D'aquesta manera es podrà buscar alguna relació entre els processos de adsorció/reducció i de precipitació dels metalls i el paràmetre variable seleccionat.

Basant-se en el coneixement adquirit pel grup de recerca MiMA sobre el funcionament del procés investigat i en la recerca bibliogràfica realitzada, els paràmetres seleccionats per a l'estudi paramètric han estat el pH, la temperatura, la conductivitat i el potencial d'oxidació-reducció, o també anomenat ORP.

4.1.1 pH

El pH és una mesura quantitativa de l'acidesa o basicitat d'una dissolució aquosa i té una escala que va de 0 a 14. Les solucions amb un pH inferior a 7 són àcides i les solucions amb un pH superior a 7 són bàsiques o alcalines. L'aigua pura té un pH molt proper a 7 el qual s'anomena pH neutre.

La mesura de pH és donada per l'activitat dels cations hidroni (H_3O^+) en dissolució i es defineix com al menys logaritme decimal de dita activitat, tal com s'expressa a l'equació 1.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (\text{Eq. 1})$$

En les dissolucions diluïdes, que són les més habituals, l'activitat coincideix amb la concentració i per tant l'expressió anterior queda modificada tal com es mostra a l'equació 2.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{Eq. 2})$$

La mesura precisa del pH es realitza utilitzant els pH-metres, potenciòmetres que disposen d'una cel·la electroquímica que es posa dins la dissolució de la qual se'n vol determinar el pH. Aquesta conté un elèctrode de referència, habitualment un elèctrode

de plata-clorur de plata, i un elèctrode de vidre que és sensible a la concentració de cations H^+ .

En la indústria química del galvanitzat el valor del pH dels banys galvanotècnic té una gran influència sobre l'aspecte i les propietats dels metalls que es dipositen. El pH més favorable depèn, per a cada cas, de la temperatura, la concentració i la densitat del corrent elèctric emprat. Per exemple pel niquelat s'empen dissolucions de pH entre 5.5 i 6. En canvi el cromat es realitza en una dissolució d'àcid sulfúric amb un pH al voltant de 2.5 i 3.4.

4.1.2 CONDUCTIVITAT

La conductivitat d'una solució electrolítica és una mesura de la seva capacitat per conduir l'electricitat. La unitat del sistema internacional de conductivitat és el siemens per metre (S/m). Però sovint en la indústria s'utilitza la tradicional unitat de $\mu S/cm$.

En molts casos la conductivitat està directament vinculada a la quantitat de sòlids dissolts totals (TDS). L'aigua desionitzada d'alta qualitat té una conductivitat de $5.5\mu S/m$, l'aigua potable típica entre un rang de 5 i $50mS/m$, mentre que l'aigua de mar esta a prop dels $5S/m$.

La conductivitat es determina mesurant la resistència de una solució entre dos elèctrodes plans o cilíndrics separats per una distància fixa. S'utilitza una tensió alterna per evitar l'electròlisi. Les freqüències més utilitzades estan entre el rang de 1 a 3 kHz. El instrument utilitzat per mesurar la resistència és el conductímetre.

Les mesures de conductivitat s'utilitzen de forma rutinària en moltes aplicacions industrials i mediambientals com una forma ràpida, barata i fiable de mesurar el contingut iònic d'una solució. Per exemple, la mesura de la conductivitat és una forma típica de supervisar instantània i contínuament la tendència del funcionament dels sistemes de purificació d'aigua.

4.1.3 ORP (Oxidation Reduction Potential)

El potencial de reducció (també conegut com a potencial redox, potencial d'oxidació-reducció, ORP, pE o Eh) és una mesura de la tendència d'una espècie química per adquirir electrons i per tant ser reduïda. Aquest potencial redox es mesura en volts (V) o milivolts (mV). Cada espècie química té el seu propi potencial de reducció intrínsec, quan més positiu és el potencial major és l'afinitat de l'espècie per adquirir electrons i major la tendència a ser reduït. L'ORP és una mesura comuna per conèixer la qualitat de l'aigua.

En solucions aquoses el potencial redox és una mesura de la tendència de la solució a guanyar o perdre electrons quan aquesta solució pot canviar per la introducció de noves espècies. Una solució amb un gran potencial redox (més positiu) tindrà tendència a guanyar electrons davant les noves espècies, per tant a ser reduïda per l'oxidació d'aquestes noves espècies. Succeirà el mateix però a l'inversa quan el potencial redox sigui menor (més negatiu).

Degut a que els potencials absoluts són difícils de mesurar, els potencials de reducció es defineixen en relació a un elèctrode de referència. L'elèctrode sensor, típicament de platí, actua com una plataforma per a la transferència d'electrons amb la semi-cel·la de referència. Aquesta semi-cel·la de referència es compon d'un estàndard de potencial redox conegut. L'elèctrode estàndard d'hidrogen és la referència a partir de la qual es determinen els potencials redox estàndards i té assignat un potencial de semi-cel·la de 0mV. Tot i això és fràgil i poc pràctic per a l'ús rutinari de laboratori. Per tant, altres elèctrodes de referència més estables, com ara el de plata - clorur de plata, s'utilitzen més comunament degut al seu rendiment més fiable.

Així com la transferència dels ions d'hidrogen entre les espècies químiques determina el pH d'una solució aquosa, la transferència d'electrons entre les espècies químiques determina el potencial de reducció d'una solució aquosa. Com el pH, el potencial de reducció representa un factor d'intensitat. No caracteritza la capacitat del sistema per a l'oxidació o la reducció.

Tant el pH com el potencial redox són propietats de les solucions, no d'elements o compostos químics per si mateixos, i depenen de diversos factors com les concentracions i la temperatura.

4.1.3.1 Conversió de potencials redox entre diferents tipus d'elèctrodes de referència

Tal com s'expressa en l'equació 3 és possible la conversió dels potencials entre els diferents tipus d'elèctrodes de referència. Això és degut a que la mesura del potencial redox es realitza per mitjà de la diferència entre el potencial en l'elèctrode sensor i el potencial en l'elèctrode de referència. (Harris, 2003)

$$E(\text{obs}|\text{ref2}) = E(\text{obs}|\text{ref1}) - E(\text{ref2}|\text{ref1}) \quad (\text{Eq. 3})$$

On *obs* és la reacció observada, *ref2* és la referència utilitzada en l'experiment i *ref1* és la referència que es desitgi.

Diferents exemples de conversió de potencial prenent el elèctrode estàndard d'hidrogen com a referència son mostrats en la taula 4.1.

Taula 4.1 – Conversió de potencial redox entre diferents elèctrodes

Elèctrode de referència	Diferència de potencial respecte el SHE (mV)
Elèctrode estàndard d'hidrogen (SHE)	0
Elèctrode de calomelans saturat (SCE)	+241
Ag/AgCl, 1M KCl	+192
Ag/AgCl, 4M KCl	+228
Ag/AgCl, sat. KCl	+236

4.1.3.2 Equació de Nernst

L'equació de Nernst s'utilitza per calcular el potencial de reducció d'un elèctrode quan les condicions no són les estàndard (concentració 1 M, pressió d'1 atm, temperatura de 298 K).

L'equació de l'elèctrode, normalment escrita en la seva forma reductora, amb els electrons al costat esquerra, tindrà la següent forma presentada en l'equació 4.



El potencial redox (Eh) i el pH d'una solució estan relacionats per l'equació de Nernst tal com es mostra en l'equació 5.

$$E_h = E_0 + \frac{0.05916}{n} \log \left(\frac{\{A\}^a \{B\}^b}{\{C\}^c \{D\}^d} \right) - \frac{0.05916h}{n} pH \quad (\text{Eq. 5})$$

Aquesta equació és l'equació d'una línia recta que relaciona el potencial redox en funció del pH amb el típic pendent de l'equació de Nernst de $-59.16/n$ mV.

4.1.3.3 Aplicacions

En el camp de la química ambiental, el potencial de reducció té la funció de determinar si les condicions de reducció o oxidació són freqüents en l'aigua o el sòl, així com de predir l'estat de diferents espècies químiques en l'aigua, com ara els metalls dissolts.

En situacions ambientals, és normal tenir condicions de no equilibri complexes entre un gran nombre d'espècies diferents. Això significa que normalment no és possible fer mesures exactes i precises del potencial redox. Tot i això és possible obtenir valors aproximats i definir si ens trobem en condicions de règim oxidant o reductor.

4.1.4 RELACIÓ ENTRE PARÀMETRES I PROCÉS

En el cas del pH, el qual és una mesura quantitativa dels cations hidrogen presents en una solució, ens interessa controlar-lo perquè es tracta d'un dels paràmetres més importants en el procés de bioadsorció. No solament per optimitzar i maximitzar l'eliminació dels metalls, també per conèixer el funcionament i característiques dels fenòmens d'adsorció i reducció que es produeixen.

Cal recordar que durant el procés de reducció del crom hexavalent es necessiten protons (H^+) per a que es produeixi la semi-reacció de reducció. Per tant el control dels protons presents en solució és molt important pel seguiment i control de la primera etapa del procés. En l'equació 6 s'expressa la semireacció de reducció del crom hexavalent.



També en la segona etapa durant la precipitació amb hidròxids i floculant és molt important el seguiment del pH per controlar el procés i per assolir els objectius d'eliminació de metalls marcats.

En el cas de la temperatura, ens interessa mesurar-la per què es tracta d'un dels paràmetres que més influeixen en el procés d'adsorció afectant sobretot la magnitud d'aquest procés. En aquest projecte s'ha treballat sense control de temperatura, ja que un dels objectius principals està encarat a la seva aplicació industrial. Entenent que un dels casos més desfavorables en el que ens podríem trobar seria no tenir cap control sobre la temperatura al llarg de tot el tractament. Així doncs els experiments s'han realitzat a la temperatura ambient del laboratori.

La temperatura també afecta a altres paràmetres com l'ORP, el qual pot veure afectada la seva mesura per variacions importants de temperatura en la solució al llarg del tractament.

La conductivitat i el potencial d'oxidació-reducció són els dos paràmetres que en principi seran més adequats per utilitzar com a indicadors del procés. La conductivitat per què està relacionada amb la concentració de metalls en l'aigua i per tant pot ser un paràmetre útil pel control de la seva eliminació. L'ORP per què és un indicador de si el procés té un potencial redox i per tant pot ser un bon indicador de l'evolució d'aquesta reacció.

4.2 MESURADOR MULTIPARAMÈTRIC

Per poder mesurar tots els paràmetres de control seleccionats d'una manera pràctica i fiable s'ha adquirit el mesurador multiparamètric HI 9828 de la marca Hanna Instruments, el qual es mostra en la figura D.1 de l'Annex D.

El HI 9828 és capaç de mesurar fins a 11 paràmetres amb una sola sonda. Entre els quals trobem la mesura de pH, ORP, conductivitat i temperatura, a part d'altres paràmetres de poca importància per aquest projecte com l'oxigen dissolt, la pressió atmosfèrica o la gravetat específica de l'aigua de mar. La polivalència d'aquest aparell és deguda a la seva sonda multi-sensor basada en microprocessador. (Hanna Instruments, 2014)

Una altre prestació imprescindible per aquest projecte és l'emmagatzematge de dades. Totes les lectures realitzades pel mesurador poden ser memoritzades, fins a un total de 60.000 mostres guardades en 100 lots diferents. Permetent realitzar l'emmagatzematge de forma continua en els intervals de temps desitjats, des de 1 segon fins a 3 hores.

4.2.1 POSADA A PUNT

Per a l'ús del mesurador multi-paramètric ha calgut una sèrie d'accions prèvies per a la seva posada a punt, per tal de preparar l'aparell i assegurar el seu bon funcionament.

4.2.1.1 Alimentació

El Hi 9828 funciona amb 4 piles recarregables Ni-MH de tipus C i de fàcil instal·lació. Un dels desavantatges de l'aparell és que utilitza la mateixa entrada per la sonda i pel cable que recarrega les piles. Per tant és impossible fer servir l'aparell al mateix temps que es recarrega.

Abans de realitzar un experiment de llarga durada amb el mesurador multi-paramètric caldrà assegurar-se que les piles estan completament carregades. Per recarregar-les completament es necessiten 14 hores amb l'aparell endollat a la xarxa elèctrica.

En cas de que la icona de la pila comenci a fer pampallugues en mig d'un experiment de varis dies de durada només romandrà la opció de substituir les piles per unes de noves. Vigilant de que mai s'arribin a gastar completament, ja que sinó el mesurador es desconnecta automàticament per evitar lectures errònies amb la conseqüent pèrdua de dades del nostre experiment.

4.2.1.2 Instal·lació de la sonda

La sonda multi-sensor pot incorporar tres elèctrodes diferents els quals venen separats. Aquests són l'elèctrode d'oxigen dissolt OD, el de conductivitat CE i el de pH/ORP, els quals es mostren en la figura D.2 de l'annex D.

Per evitar errors i simplificar la instal·lació els tres sensors són de colors diferents. L'elèctrode de OD és blanc, el de la conductivitat és blau i el de pH/ORP és vermell. Els sensors s'han d'instal·lar amb la alineació correcta en el connector del color corresponent. Enroscant cada elèctrode per la rosca de bloqueig fins a deixar-lo fixat.

Finalment amb el mesurador apagat es connecta la sonda en el connector de la part inferior del mesurador. Fixant-ho amb la rosca per garantir una bona connexió.

4.2.1.3 Especificacions

Les especificacions dels diferents paràmetres mesurables amb la sonda multiparamètrica seleccionats es mostren en la taula 4.2 presentada a continuació.

Taula 4.2 – Especificacions de la sonda multiparamètrica

TEMPERATURA	
Rang	-5 a 55°C
Resolució	0.01°C
Precisió	+/-0.15°C
Calibratge	Automàtic a 1 punt personalitzat
pH	
Rang	0 a 14 pH
Resolució	0.01 pH
Precisió	+/-0.02 pH
Calibratge	Automàtic a 1, 2 o 3 punts amb 5 estàndards memoritzats (pH 4.01, 6.86, 7.01, 9.18, 10.01)
ORP	
Rang	+/-2000 mV
Resolució	0.1 mV
Precisió	+/-1 mV
Calibratge	Automàtic a 1 punt personalitzat
CONDUCTIVITAT	
Rang	0 a 200mS/cm
Resolució	0.001mS/cm de 0 a 9.999mS/cm 0.01mS/cm de 10 a 99.99mS/cm 0.1mS/cm de 100 a 200ms/cm
Precisió	+/-1% de lectura
Calibratge	Automàtic a 1 punt amb 6 estàndards memoritzats (84uS/cm, 1413uS/cm, 5mS/cm, 12.88mS/cm, 80mS/cm, 111.8mS/cm)

4.2.1.4 Calibratge

Finalment l'últim pas per completar la posada a punt del instrument és calibrar els diferents paràmetres que ens interessa mesurar. Segurament és el pas més delicat de tots, ja que un bon calibratge és essencial per obtenir resultats exactes i repetitius. Cal

esmentar que el calibratge és necessari abans de cada ús dels sensors per tal d'assegurar la bona mesura d'aquests.

El mesurador multiparamètric té una opció de calibratge ràpid que permet calibrar el paràmetre més important de cada elèctrode (Oxigen dissolt, Conductivitat i pH) d'una forma fàcil i ràpida per mitjà d'una única solució tampó.

Tot i això, degut a la importància i sensibilitat de l'elèctrode de pH i a la seva relació amb el paràmetre de potencial redox, el seu calibratge s'ha realitzat per separat. En lloc del calibratge ràpid s'ha utilitzat un calibratge amb dos punts amb els tampons de 4.01 i 7.01.

Una funció molt interessant del Hi 9828 és el GLP (sigles de bona pràctica en laboratori en anglès). Aquesta funció permet el emmagatzematge i la recuperació de dades referents al calibratge de la sonda. En el cas del pH ens permet visualitzar en una pantalla tota la informació relativa al seu últim calibratge: punt zero (offset), pendent àcid (acidic slope), pendent bàsic (basic slope), tampons utilitzats, data i hora que s'ha realitzat el calibratge.

Així doncs, consultant la funció GLP abans dels experiments podem saber si els sensors estan correctament calibrats, o bé si necessiten ser recalibrats.

Tot i això, per assegurar el correcte funcionament de la mesura de qualsevol paràmetre, es realitza una verificació després de calibrar-lo. Comparant la lectura donada per l'aparell amb diferents tampons segons el paràmetre a verificar.

En el cas del pH es pot verificar amb els propis estàndards de 4.01 i 7.01. En el cas de l'ORP es van adquirir dues solucions test de 240 i 470mV. En el cas de la conductivitat es verificava amb una solució estàndard de 1415 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La temperatura es va deixar calibrada de fàbrica al llarg de tot el projecte. Igual que el paràmetre ORP, ja que la recta de calibratge d'aquest segon va lligada a la del pH. Per tant no és tant important el propi calibrat del potencial redox com si ho és la seva verificació. Comprovant després del calibratge del pH que la resposta de l'ORP davant dels seus tampons de verificació és correcte. Cal esmentar que amb el calibrat per mitjà de la recta de dos punts utilitzada amb el pH, la exactitud del valor obtingut pel potencial redox pot variar més menys 10mV.

4.2.2 MANTENIMENT

Per obtenir bons resultats amb el mesurador multiparamètric caldrà, després de la posada a punt i al llarg de tota la vida útil de l'aparell, tenir cura de l'element més important de tot el conjunt, els sensors. Per tant el manteniment de la sonda és essencial.

4.2.2.1 Manteniment general

Després de cada ús, s'ha d'esbandir la sonda amb aigua destil·lada i assecar-la amb l'objectiu de netejar-la.

Per tal de mantenir la sonda en bon estat entre els diferents usos caldrà assegurar que l'elèctrode de pH roman humit en contacte amb el seu electròlit de referència, KCl 3.5M. En canvi els elèctrodes de OD i Conductivitat caldrà que romanguin secs.

4.2.2.2 Manteniment de la sonda de pH

Per netejar l'elèctrode de pH, cal mantenir-lo en agitació amb una solució àcida (HCl pH3) d'un mínim d'una hora a un màxim de 24. En acabat cal mantenir en contacte l'elèctrode amb el seu electròlit de referència (KCl 3,5M) sempre que no es faci servir.

Per netejar el diafragma cal en primer lloc, submergir l'elèctrode en una solució neteja-diafragmes, per exemple THIOUREA amb HCl, fins que el diafragma queda blanc. Llavors es neteja l'elèctrode amb aigua destil·lada i es guarda en contacte amb l'electròlit de referència.

Per reactivar la membrana cal en primer lloc, submergir l'elèctrode durant 1 minut com a màxim en una solució reactivadora de membranes, com per exemple HF 1-2%. Llavors cal netejar l'elèctrode amb aigua destil·lada i deixar-lo submergit en l'electròlit de referència durant unes hores abans del següent ús.

4.2.2.3 Manteniment de la sonda de conductivitat

S'ha de remarcar que amb l'elèctrode de conductivitat no solen haver-hi tantes complicacions per assolir un bon manteniment com amb l'elèctrode de pH.

En cas de requerir una neteja més a fons, es pot realitzar amb el pinzell subministrat en el kit de manteniment o també per mitjà d'un detergent no abrasiu.

4.3 FUNCIONAMENT

Abans de començar a estudiar la parametrització de les dues etapes del procés d'eliminació de metalls cal entendre exactament el funcionament de les eines de que es disposen. En el cas del mesurador multiparamètric és important estudiar la resposta i utilitat del paràmetre ORP pel nostre propòsit. En quan el pH, la temperatura i la conductivitat són paràmetres senzills de relacionar i entendre el significat de les seves lectures, no és tan senzill en el cas de l'ORP.

Abans de l'estudi central d'aquest projecte s'ha realitzat un seguit de proves per aclarir el funcionament de les mesures ORP i poder treure'n millors resultats i conclusions en els experiments futurs.

4.3.1 TEMPS D'ESTABILITZACIÓ DEL SENYAL ORP

La lectura del senyal del potencial redox no és una lectura immediata. L'estabilització del senyal és lenta i sovint pot succeir que la variació del valor ORP sembli no aturar-se.

Per determinar un temps de mesura mínim per l'acceptació del senyal ORP com a vàlid es va procedir a estudiar la variació d'aquest senyal en la mesura de dos estàndards diferents (470 i 240 mV).

Primer de tot es varen calibrar els diferents elèctrodes, llavors es va posar en contacte la sonda amb 100mL de la solució estàndard. Inicialment es va agitar manualment la solució per assegurar una mescla homogènia i una resposta més ràpida dels elèctrodes.

Els resultats obtinguts en aquesta prova es troben en la taula 4.3 on es veu la lectura del paràmetre ORP al llarg del temps.

Taula 4.3 – Temps d'estabilització del senyal ORP

Buffer 470mV		Buffer 240mV	
Temps (s)	ORP (mV)	Temps (s)	ORP (mV)
0	530	0	280
30	505	30	266
60	488	60	261
90	480	90	258
120	475	120	256
150	471	150	253
180	469	180	252
210	467	210	250
240	466	240	249
270	465	270	247
300	464	300	246
330	464	330	245
360	464	360	244
420	464	420	243
480	463	480	242
540	463	540	241
600	463	600	241

En la figura 4.1 es mostra la variació del paràmetre ORP al llarg del temps pel primer tampó estudiat, el de 470mV.

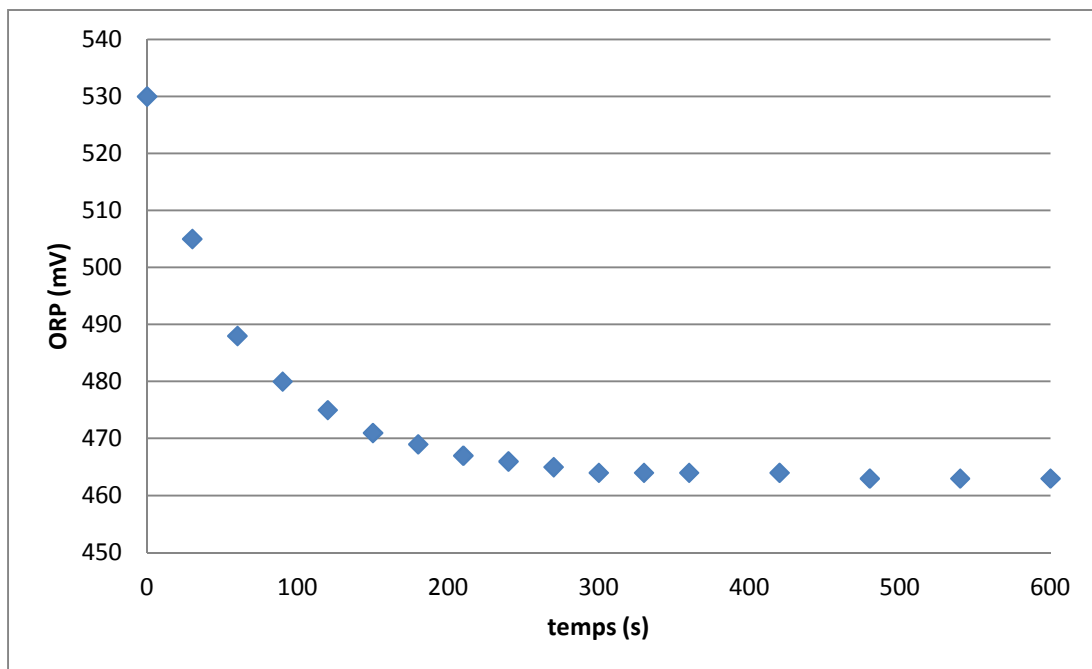


Figura 4.1 – Temps d'estabilització del senyal ORP per l'estàndard de 470mV

L'estàndard de 470mV al cap de 10 minuts d'iniciar la mesura sembla que s'estabilitza al voltant dels 463mV. Tot i això el senyal mostrat en pantalla segueix decreixen lleugerament en el temps sense arribar a romandre fixa. En aquest primer cas, als 5 minuts de mesura el senyal ha disminuït aproximadament un 98% de la variació total.

En la figura 4.2 es mostra la variació del paràmetre ORP al llarg del temps pel segon tampó estudiat, el de 240mV.

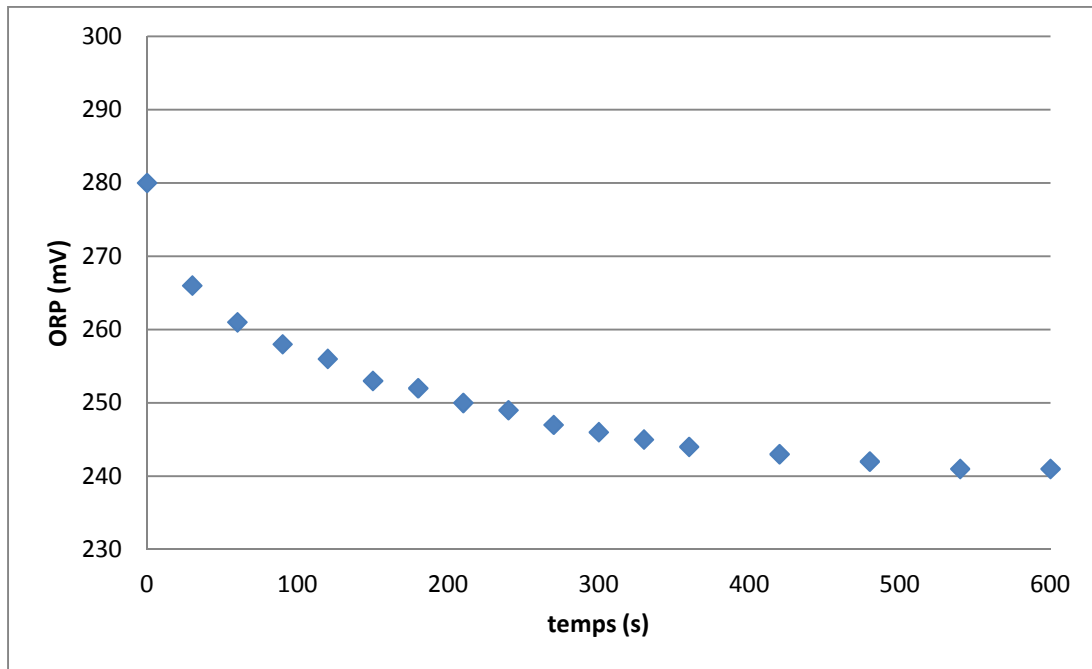


Figura 4.2 – Temps d'estabilització del senyal ORP per l'estàndard de 240mV

L'estàndard de 240mV al cap de 10 minuts d'iniciar la mesura comença a estabilitzar-se al voltant dels 241mV. Tot i això el senyal segueix amb la tendència decreixent, i en aquest cas de forma més acusada que en l'anterior. Ho demostra el fet que als 5 minuts el senyal ha disminuït aproximadament un 87% de la variació total obtinguda als 10 minuts. Un valor menor que en el cas anterior.

En els dos casos es veu que la variació més brusca del senyal es dona durant els primers 5 minuts, i en la mesura del tampó de 470mV pràcticament ha arribat al seu valor final, restant tant sols un 2% de la variació total en la mesura del minut 5 al 10. En canvi en el cas del tampó de 240mV encara decreix un 13% en el mateix interval de temps.

Veient els resultat obtinguts en aquest prova, es pot afirmar que caldrà un temps mínim de 10 minuts per assegurar que la lectura del senyal ORP s'ajusta al valor real que té la solució mesurada.

4.3.2 LECTURA DE DIFERENTS BLANCS

Per continuar amb l'estudi del senyal ORP i el seu funcionament es va mesurar la resposta que donava davant de diferents blancs. Entenent com a blanc una aigua no residual sense cap component addicionat a posteriori.

Els casos estudiats han estat tres: aigua corrent d'aixeta, aigua destil·lada i aigua desionitzada.

Primer de tot es varen calibrar els diferents elèctrodes, llavors es va posar en contacte la sonda amb 100mL de cada solució, deixant un temps mínim de 10 minuts per a la lectura de la mesura. Inicialment es va agitar manualment la solució per assegurar una mescla homogènia i una resposta més ràpida dels elèctrodes.

Els resultats obtinguts es mostren en la taula 4.4 on veiem els diferents paràmetres mesurats per cada blanc.

Taula 4.4 – Caracterització de l'aigua corrent, destil·lada i desionitzada.

Blanc	pH	ORP (mV)	Conductivitat (mS/cm)
Aigua corrent	7,61	318	0,397
Aigua destil·lada	6,39	374	0,021
Aigua desionitzada	5,86	398	0,001

L'aigua més pura de totes és evidentment l'aigua desionitzada, essent una aigua tractada per eliminar tots els possibles cations i anions presents en la solució. Ho demostra la lectura de la **conductivitat**, essent aquesta molt petita, de 0.001mS/cm.

En canvi l'aigua destil·lada, que és una aigua igualment tractada per eliminar-l'hi els possibles cations i anions, presenta una conductivitat de 0.021mS/cm. Aquest fet mostra que la seva puresa és menor que l'aigua desionitzada.

Finalment es veu com l'aigua corrent presenta una conductivitat de 0.397mS/cm. Tractant-se d'aigua potable, habilitada pel consum ens mostra que en el tractament de les aigües residuals no s'ha de pretendre arribar a obtenir valors de conductivitat iguals als de les aigües pures. Sinó que valors majors poden ser aptes per al seu abocament.

En el cas del **pH** es veu que l'aigua corrent d'aixeta presenta un valor de 7.61, el qual es pot considerar correcte ja que el pH de l'aigua potable ha d'estar entre 6.5 i 8.5.

En canvi l'aigua desionitzada i l'aigua destil·lada presenten valors de pH menors, per sota del límit inferior permès per considerar l'aigua potable. El cas més extrem és el de l'aigua desionitzada amb un pH de 5.86. Això és degut a que a l'aigua desionitzada se li han tret tots els ions excepte el H^+ .

En el cas de l'**ORP** s'observa que el valor més gran s'obté amb l'aigua desionitzada, essent aquest de 398mV. Coneixent la puresa de la solució, sense cap compost o ió que pugui donar un potencial d'oxidació o reducció, podem assegurar que el valor obtingut és degut als protons de la solució. Degut a que, com s'ha comentat anteriorment, el pH i potencial redox estan relacionats entre ells per l'equació de Nernst.

En els casos de l'aigua destil·lada i aigua corrent el senyal ORP és menor. Majorment és degut a la proporcionalitat inversa que té el senyal amb el pH, ja que no hi ha cap component en les solucions capaç de reduir tant el paràmetre per si sol.

Per tant sembla ser que el pH té un paper molt important en les mesures del paràmetre ORP.

4.3.3 EFECTE DEL pH

Anteriorment s'ha explicat la importància del pH en les dues etapes del tractament de les aigües residuals. Cal veure la possible influència o relació del pH amb els altres paràmetres seleccionats per l'estudi paramètric. Per tal d'entendre millor els resultats obtinguts en experiments futurs.

Per realitzar aquesta prova s'han preparat diferents dissolucions variant el seu pH entre 1 i 6. Els valors de pH s'obtenen per mitjà de diferents dilucions d'una solució mare d'HCl 1M, enrasant els matrassos aforats amb aigua desionitzada.

Llavors s'han calibrat els diferents elèctrodes i seguidament s'ha posat en contacte la sonda amb 100mL de cada solució, deixant un temps mínim de 10 minuts per a la lectura de la mesura. Inicialment es va agitar manualment la solució per assegurar una mescla homogènia i una resposta més ràpida dels elèctrodes.

Els resultats obtinguts es mostren en la següent taula 4.5 i la seva corresponent figura 4.3.

Taula 4.5 – Efecte del pH

pH	ORP (mV)	Conductivitat (mS/cm)
0,89	545	32,02
1,75	544	3,71
2,9	541	0,399
4,03	499	0,036
5,11	450	0,004
5,61	415	0,001

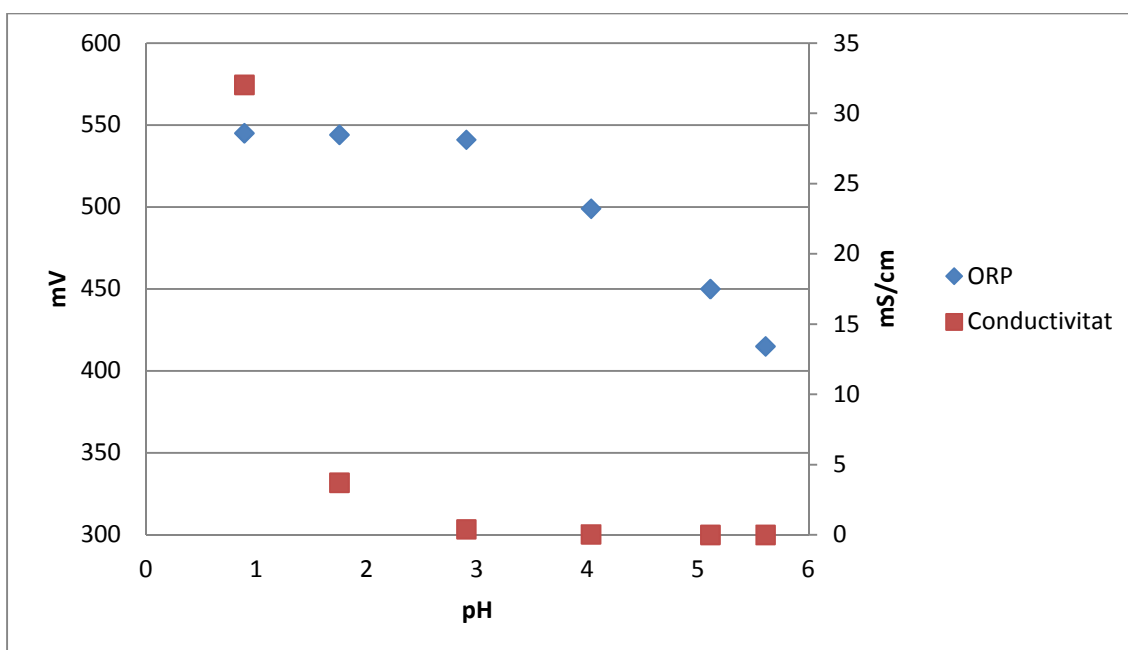


Figura 4.3 – Efecte del pH

L'efecte del pH sobre la **conductivitat** és molt clar, com més alt és el valor de pH menor és la conductivitat. En el gràfic s'ha d'observar l'eix secundari per apreciar la magnitud del valor amb les seves unitats corresponents, mS/cm.

Tant en la figura com en la taula es pot apreciar com aquesta relació té un comportament exponencial. Això és degut a que el pH és la mesura del menys logaritme de la concentració de protons. Així doncs per disminuir un punt el pH hem d'augmentar en 10 vegades la concentració de protons, i conseqüentment la conductivitat també pateix un increment de la mateix magnitud.

En el cas de l'**ORP**, l'efecte del pH és més complicat. Tal com s'ha explicat anteriorment, aquest dos paràmetres estan relacionats per l'equació de Nernst. Observant la figura podem apreciar com entre el pH 3 i el 6 la mesura de l'ORP segueix una recta i tal com ja havíem puntualitzat el increment del pH equival a una disminució del potencial redox. És a dir, els dos paràmetres estan inversament relacionats entre ells.

Tot i això en els valors més baixos de pH, el potencial redox s'estabilitza al voltant d'un cert valor i abandona el comportament lineal que seguia. Això significa que la transferència d'electrons entre les espècies químiques ha arribat a prop del seu màxim. Per tant la presència de més protons no afecta al valor del potencial d'oxidació-reducció.

Cal recordar que en la solució només hi ha presents els ions H^+ i Cl^- , per tant podem entendre que amb la presència de més espècies químiques aquesta estabilització del senyal no succeiria.

4.3.4 EFECTE DE LA CONCENTRACIÓ DELS DIFERENTS METALLS

Igual que en el cas de l'efecte del pH, conèixer la influència de la concentració dels metalls en els paràmetres seleccionats ajudarà a entendre millor els resultats obtinguts en l'estudi paramètric.

Per realitzar aquesta prova s'han preparat diferents dissolucions dels metalls Cr(III), Cr(VI) i Cu(II) a pH 2 variant la seva concentració entre 2000 i 100mg/L. Totes les dissolucions s'han fet diluint una mateixa solució mare de 2000mg/L en matrassos aforat enrasats amb aigua desionitzada preparada a pH 2.

Llavors s'han calibrat els diferents elèctrodes i seguidament s'ha posat en contacte la sonda amb 100mL de cada solució, deixant un temps mínim de 10 minuts per a la lectura de la mesura. Inicialment s'ha agitat manualment la solució per assegurar una mescla homogènia i una resposta més ràpida dels elèctrodes.

La selecció del crom hexavalent i trivalent per aquesta prova és degut a la seva importància en el procés d'adsorció i reducció. L'elecció del coure divalent és per tenir un exemple més d'un metall caracteritzat en l'aigua residual i amb una valència diferent dels anteriors.

Els resultats obtinguts es mostren en la següent taula.

Taula 4.6 – Efecte de la concentració dels metalls Cr(III), Cr(VI) i Cu(II)

Metall	Concentració (mg/L)	pH	ORP (mV)	Conductivitat (mS/cm)
Cr(III)	2000	1,73	552	7,318
	1000	1,72	562	5,53
	500	1,75	565	4,738
	200	1,76	573	4,322
	100	1,8	574	4,066
Cr(VI)	2000	2	584	6,576
	1000	1,98	582	4,598
	500	1,97	579	3,613
	200	1,95	573	3,04
	100	1,97	560	2,869
Cu(II)	2000	1,72	528	9,15
	1000	1,74	530	6,534
	500	1,73	536	5,194
	200	1,75	539	4,357
	100	1,76	541	3,988

A continuació es presenta la figura 4.4, on es veu la variació de la conductivitat en funció de les diferents concentracions mesurades per cada metall.

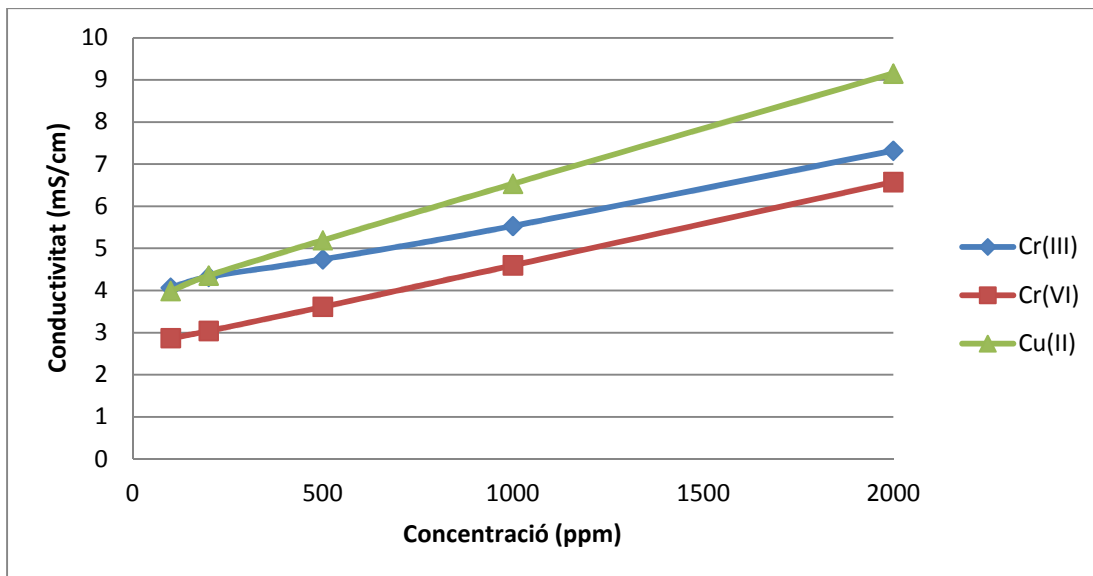


Figura 4.4 – Conductivitat en funció de la concentració inicial

En el cas de la **conductivitat**, l'efecte més clar que s'observa tant en la taula 4.6 com en la figura 4.4 és que el increment de la concentració de qualsevol dels metalls equival a un increment de la seva conductivitat. Això és interessant ja que significa que la conductivitat pot ser un bon indicador de l'evolució de l'eliminació dels metalls pesants al nostre tractament. En la figura s'aprecia que pels tres metalls, l'efecte de la concentració sobre l'ORP segueix una recta i per tant té un comportament lineal.

El metall que presenta una conductivitat més elevada és el Cu(II), que és al mateix temps el metall que incrementa més la conductivitat pel mateix increment de concentració. El metall que presenta una conductivitat més baixa és el Cr(VI), però és el Cr(III) el que té un increment menor al augmentar la seva concentració.

A continuació es presenta la figura 4.5, on es veu la variació de l'ORP en funció de les diferents concentracions mesurades per cada metall.

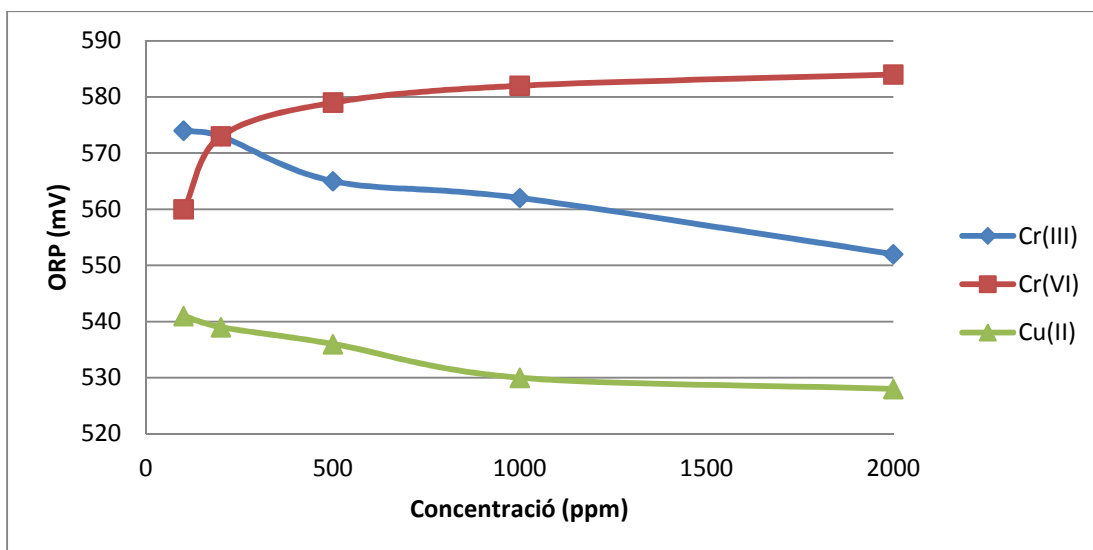


Figura 4.5 – ORP en funció de la concentració inicial

Per la mesura de l'ORP tenim dos casos ben diferenciats. El primer cas és el del crom hexavalent, el qual augmenta el seu potencial redox amb l'augment de la concentració del metall. Aquest fet té sentit ja que com més Cr(VI) hi hagi en la solució, major serà la transferència d'electrons en la seva reducció i per tant major el potencial de reducció.

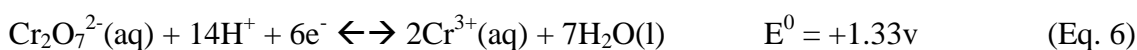
En la figura 4.5 s'observa que a concentracions més baixes, el increment de l'ORP és més pronunciat que a concentracions majors. Aquest efecte és similar al explicat en l'apartat de l'efecte del pH. On es veu que en els valors de pH més baixos s'estabilitzava el senyal ORP al voltant de 545mV degut a les altes concentracions de protons en la solució. Això s'atribueix al fet d'haver arribat a prop del màxim possible en la transferència d'electrons en la solució.

En aquest cas, es pot observar que tot i estar a pH 2, al haver-hi més espècies químiques en la solució (crom hexavalent), la transferència d'electrons ha pogut augmentar. Com a conseqüència el senyal ORP supera els 545mV i arriba amb la concentració més petita mesurada, de 100mg/L, als 560mV.

El segon cas que ens trobem és el dels metalls Cr(III) i Cu(II), els quals disminueixen la mesura de l'ORP amb el increment de la seva concentració. Aquest fet té l'explicació en els valors de potencial estàndard de tots dos metalls.

Per què es produeixi una reacció redox es necessiten dos elements, el que s'oxida i el que es redueix. El Cr(III) i el Cu(II) tenen un potencial estàndard baix i per tant, al estar en solució amb altres elements de potencial major, redueixen la mesura ORP. Un menor potencial estàndard de reducció equival a majors probabilitats de patir la semireacció d'oxidació.

A continuació es presenten alguns potencials estàndards de metalls presents en l'aigua residual, caracteritzada en la taula 2.1, amb les seves respectives semireaccions.



El metall que presenta un senyal d'ORP més gran en la majoria de concentracions és el crom hexavalent, en canvi el que el té menor és el coure.

Un cop vist el funcionament del paràmetre ORP es pot passar a l'estudi paramètric del tractament de les aigües residuals amb la certesa de poder entendre millor les lectures del potencial de reducció.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1 PRIMERA ETAPA: ADSORCIÓ/REDUCCIÓ

Tot seguit es presenten els resultats obtinguts en els experiments realitzats en la primera etapa del procés, on aplicant la tecnologia que estem investigant, la bioadsorció, pretenem principalment reduir el crom hexavalent per llavors poder passar a la segona etapa del tractament, on s'eliminaran tots els metalls pesants que restin en la solució per mitjà de la precipitació. Cal recordar que per precipitar el crom fa falta que es trobi en la seva forma trivalent, motiu pel qual és necessària aquesta primera etapa de reducció.

Durant aquesta primera etapa també s'eliminaran una part dels metalls en solució per adsorció en el marro de cafè. Tot i no tenir com a objectiu l'eliminació total de metalls, com major sigui aquesta adsorció, menor serà la concentració de metalls a tractar en la segona etapa i per tant menor la quantitat de floculant necessària amb el conseqüent abaratiment del cost del tractament.

Els resultats que es presenten en aquest secció són els obtinguts en el tractament de diferents aigües contaminades per metalls pesants. Aquestes s'han dividit en dos grups, els resultats obtinguts amb mostres sintètiques i els obtinguts amb mostres reals. Les mostres preparades al laboratori tenen l'avantatge de només contenir en solució els metalls que ens interessa estudiar. Aquestes s'han preparat en una concentració similar a les mostres reals d'origen industrial amb l'objectiu de poder comparar els resultats obtinguts amb els dos tipus de mostra.

Així doncs, de mostres sintètiques se n' han estudiat dos casos. El primer cas és una solució simple que conté crom hexavalent amb una concentració elevada. El segon és una mescla que a part del crom hexavalent, igual de concentrat, també conté coure amb menor proporció. La concentració del coure s'ha fet 10 vegades més petita que la del crom per emular les condicions trobades en analitzar la mostra real presentada en la taula 2.1.

En el cas de les mostres reals s'ha treballat amb tres aigües residuals diferents. La concentració de les quals es presenten més endavant a la taula 5.1.

5.1.1 METODOLOGIA

Durant la realització dels diferents experiments hi ha una sèrie de factors i paràmetres que s'han repetit de forma sistemàtica. L'objectiu principal d'aplicar sempre aquesta metodologia és bàsicament poder obtenir uns resultats que es puguin comparar entre ells, de manera que se'n puguin extreure conclusions.

5.1.1.1 Preparació del biomaterial

El primer factor a tenir en compte per obtenir resultats comparables té relació amb el biomaterial que farem servir. És necessari utilitzar sempre el mateix diàmetre de partícula, degut a que l'adsorció està relacionada directament amb la superfície de contacte. Per tant s'ha tamisat el marro de cafè, utilitzant diferents tamisos, per obtenir un diàmetre de partícula adequat, el qual ens facilitarà la seva manipulació i al mateix temps una superfície de contacte suficientment gran. El diàmetre de partícula amb el qual s'ha treballat està comprès entre 0.5 i 1 mm. Després el marro de cafè s'ha posat a assecar a 60°C durant 24 hores per extreure'n la humitat. (Pujol, et al, 2013)

Per tal de realitzar tot el treball amb les mateixes mostres de marro de cafè s'ha realitzat una producció inicial suficientment gran de partícules tamisades i assecades i així evitar fer els experiments amb adsorbent de característiques diferents. S'ha tingut sempre cura de barrejar molt bé la massa de marro abans d'agafar una mostra per tal d'obtenir mostres homogènies en tots els experiments realitzats.

5.1.1.2 Preparació de les solucions

Les dues solucions sintètiques s'han preparat per tenir la mateixa concentració de crom hexavalent. Concretament una concentració inicial 2mM, que equival a 104 mg/L de Cr(VI). En el cas de la mescla, la concentració de Cu es va preparar de 0.2mM, que equival a 12.8 mg/L de Cu(II). Tant en les mostres sintètiques com les mostres reals, l'únic pretractament realitzat és l'ajustament a pH 2 amb HCl 1.5%.

A continuació es mostra la taula 5.1 amb les concentracions inicials de tots els casos estudiats en aquesta primera etapa.

Taula 5.1 – Concentracions inicials abans del tractament per bioadsorció

MOSTRES		[Cr(VI)] (mg/L)	[Cu(II)] (mg/L)	[Fe(III)] (mg/L)	[Ni(II)] (mg/L)	[Al(III)] (mg/L)
SINTÈTIQUES	Simple	108,15	-	-	-	-
	Mescla	103,04	12,96	-	-	-
REALS	R1	112,49	5,04	4,24	1,04	0,90
	R2	108,50	8,20	8,54	0,93	0,66
	R3	147,18	8,01	5,51	1,23	0,99

Per facilitar la redacció i la comprensió del treball, quan es faci referència a una aigua residual real es farà per mitjà de l'abreviatura R1, R2o R3 segons correspongui.

5.1.1.3 Tractament amb tanc agitat

Els experiments s'han realitzat en un reactor de 10 litres agitat contínuament i a la temperatura ambient del laboratori, per tal d'emular unes condicions de treball més pròximes a les que trobarem a la indústria. La velocitat d'agitació s'ha fixat a 200rpm.

El volum utilitzat en cada experiment ha estat de 8 litres. En cada cas la concentració de metalls en la solució dependrà de la mostra que estem estudiant. La solució a tractar s'ha ajustat sempre a pH 2, ja que en estudis anteriors realitzats pel grup Metalls i Medi Ambient s'ha demostrat que és el pH òptim per a la reducció del Cr(VI), objectiu principal d'aquesta primera etapa. (Bartrolí, 2011)

Llavors, la solució s'ha posat en contacte amb 53.33g del marro de cafè amb diàmetre de partícula entre 0.5 i 1mm. Tant la proporció de grams de marro de cafè utilitzats per litre de solució a tractar, com el diàmetre de partícula, són elements fixats d'inici per treballar en la mateixa línia del grup de recerca i poder relacionar els resultats obtinguts en altres projectes. (Pujol, et al, 2013)

El mostreig s'ha realitzat per mitjà d'una bomba peristàtica i d'un col·lector de fraccions, els quals han estat programats i connectats per extreure del reactor el volum necessari per poder realitzar les anàlisis, 7mL.

La mostra que circula pel sistema de mostreig inicialment passa per un filtre de llana de vidre, el qual assegura l'exclusió de qualsevol partícula de marro de cafè de la mostra

final recollida i evita danys en el col·lector de fraccions. El muntatge i els diferents aparells que en formen part es mostren en l'annex D. A continuació es presenta un esquema de tot el conjunt a la figura 5.1.

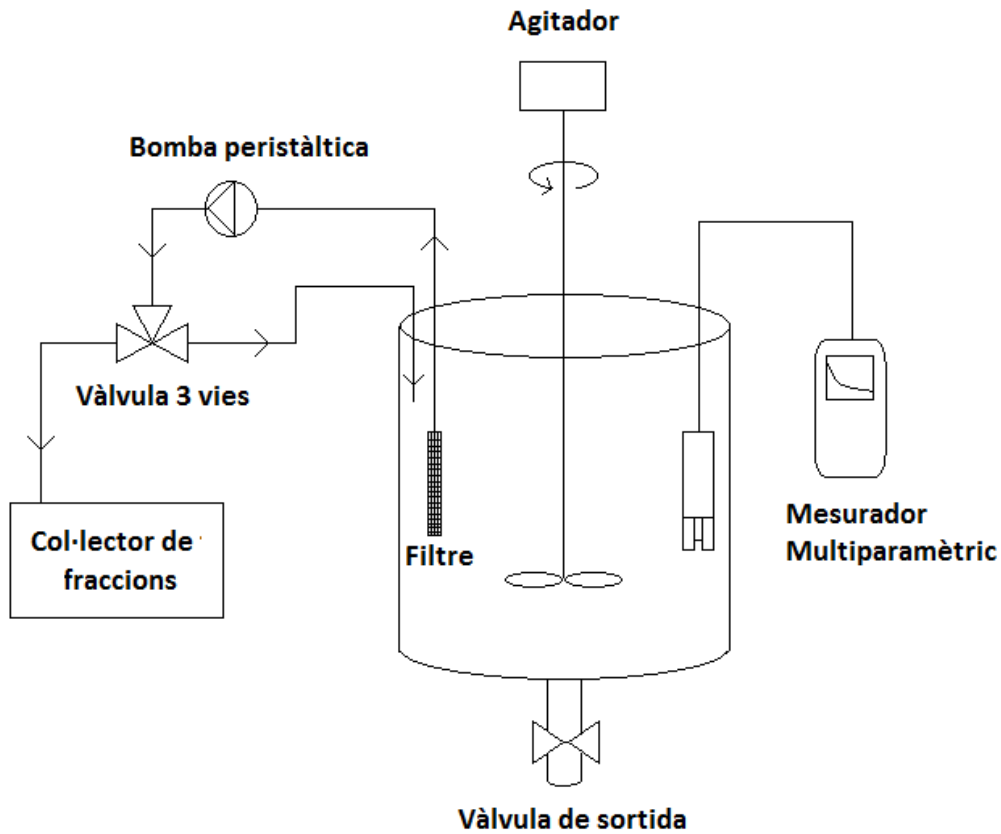


Figura 5.1 – Esquema del reactor

Per mantenir en bon estat les mostres a analitzar, aquestes s'han guardat a la nevera, tapant els tubs que les contenen amb parafilm per tal d'evitar l'evaporació de la solució. Finalment la solució residual obtinguda després del procés de reducció/adsorció, quan la concentració dels metalls és constant, ha estat guardada després de ser filtrada per a la seva reutilització en la segona etapa del tractament. El marro de cafè separat en la filtració s'ha tractat com un residu sòlid tòxic.

5.1.1.4 Anàlisi i mesures

Abans d'anar a analitzar els metalls (Cr total, Cu, Fe, Ni, Al) a l'espectrofotometria d'absorció atòmica de flama (FAAS) s'han acidificat les mostres amb àcid clorhídric concentrat, per evitar la precipitació dels metalls. També s'han realitzat dilucions en els casos que ha estat necessari.

Per mesurar el crom hexavalent en solució s'ha utilitzat l'espectroscòpia molecular UV-VIS per mitjà del mètode colorimètric de la difenilcarbazida (DPC). La concentració del crom trivalent ha estat calculada per la diferència de concentracions entre el crom total i l'hexavalent. El patró de Cr(VI) utilitzat per obtenir les corbes de calibratge en el mètode de la difenilcarbazida ha estat analitzat al FAAS. Les mesures analítiques de les dues tècniques són comparables dins un 5% de diferència. Els aparells utilitzats per realitzar les diferents anàlisis també es mostren en l'annex D.

La temperatura, pH, ORP i conductivitat han estat mesurades en continu per mitjà de la sonda multiparamètrica. Aquesta aparell permet guardar les dades mesurades en diferents intervals de temps, els quals s'han fet coincidir amb els temps de mostreig de la solució tractada. D'aquesta manera s'obté simultàniament la presa de mostres per l'anàlisi dels metalls i les mesures de la sonda multiparamètrica.

5.1.2 RESULTATS I DISCUSSIÓ: SOLUCIONS SINTÈTIQUES

Tot seguit es presenten els resultats obtinguts en els primers experiments realitzats amb mostres sintètiques.

Es pretén treballar amb solucions que continguin únicament els metalls que es vol estudiar per poder analitzar d'una forma més precisa i clara l'efecte que tenen l'adsorció i la reducció en els paràmetres mesurats per la sonda multiparamètrica. Aquest fet ens evita les interferències causades per altres components que es poden trobar en la matriu de qualsevol de les mostres residuals reals.

Tal com s'ha comentat anteriorment, les solucions reals contenen majoritàriament Cr(VI). Per això s'efectuarà un experiment amb una solució simple de Cr(VI) i un altre amb una mescla amb Cu(II), metall present també en les aigües reals. En ambdós casos es prepararan les solucions en concentracions similars a les concentracions de les mostres reals per tal de poder comparar els resultats més endavant tal i com hem anunciat anteriorment.

5.1.2.1 Tractament per bioadsorció de la solució simple de Cr(VI)

Els resultat obtinguts es troben en la taula 5.2 on es poden observar les diferents concentracions de crom (total, hexavalent i trivalent) i els valors dels paràmetres temperatura, pH, ORP i conductivitat en funció del temps fins que el sistema arriba a una concentració constant de Cr(VI), senyal que el procés ha acabat.

Cal apuntar que en la taula només es troba una part de les mesures obtingudes amb el mesurador multiparamètric. Degut a la gran quantitat de dades generades al llarg de l'experiment, s'han seleccionat només aquelles mesures que coincideixen en el temps amb les mostres extretes per a la seva posterior anàlisi. Tot i això en la presentació dels diferents gràfics s'ha utilitzat el conjunt complet de les dades de que es disposa.

L'experiment s'ha dut a terme en continu durant 3 dies (72 hores). Aquest temps de contacte entre el marro de cafè i la solució simple de Cr(VI) ha estat necessari per arribar al punt d'equilibri de l'adsorció i per veure finalitzat el procés de reducció.

Taula 5.2 – Evolució de la reducció/adsorció de Cr(VI) de la solució sintètica, 2mM Cr(VI) pH 2

Temps (hores)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	pH	ORP (mV)	Conductivitat (mS/cm)	Temperatura (°C)
0,00	108,15	108,15	0,00	2,00	478,40	3,335	19,89
0,08	103,12	103,12	0,00	2,00	483,60	3,282	19,91
0,17	100,46	100,46	0,00	2,00	485,60	3,263	19,93
0,25	100,44	100,44	0,00	2,00	486,00	3,245	19,95
0,33	97,85	97,85	0,00	2,00	485,80	3,229	19,98
0,42	95,48	95,48	0,00	2,00	485,10	3,212	20,01
0,50	91,78	91,78	0,00	2,01	484,10	3,199	20,04
0,75	87,31	87,31	0,00	2,00	480,90	3,163	20,16
1,00	86,39	86,39	0,00	2,02	477,70	3,133	20,28
1,50	82,54	82,54	0,00	2,03	471,90	3,079	20,53
2,00	74,87	74,87	0,00	2,03	467,20	3,031	20,77
2,50	70,15	70,15	0,00	2,04	463,10	2,989	20,99
3,00	64,53	64,53	0,00	2,05	459,80	2,947	21,19
3,50	61,34	61,34	0,00	2,06	456,30	2,913	21,38
4,00	54,04	54,04	0,00	2,07	452,70	2,877	21,55
4,50	50,71	50,71	0,00	2,07	448,80	2,846	21,71
5,00	51,95	51,95	0,00	2,08	445,40	2,816	21,87
5,50	47,21	47,21	0,00	2,08	443,20	2,792	22,01
6,00	45,73	45,73	0,00	2,08	440,30	2,767	22,15
9,00	34,03	31,35	2,68	2,11	425,30	2,638	22,45
12,00	24,50	22,81	1,69	2,13	416,10	2,532	21,89
15,00	20,27	14,69	5,58	2,14	410,24	2,482	21,19
18,00	18,18	9,90	8,28	2,15	403,98	2,461	20,54
21,00	16,16	7,95	8,22	2,16	398,71	2,440	20,68
24,00	15,55	5,62	9,94	2,17	394,70	2,419	21,09
27,00	14,63	4,23	10,40	2,17	392,40	2,391	22,86
30,00	13,37	3,00	10,37	2,18	391,20	2,376	22,89
33,00	13,31	1,93	11,37	2,18	390,60	2,359	22,90
36,00	13,91	2,59	11,32	2,19	391,10	2,354	22,29
39,00	12,98	1,88	11,11	2,19	391,90	2,348	21,52
42,00	13,64	0,86	12,78	2,19	392,00	2,342	20,84
45,00	13,50	0,58	12,92	2,19	390,80	2,333	20,97
48,00	13,62	0,62	13,00	2,20	390,50	2,322	21,68
51,00	13,76	0,54	13,22	2,20	388,10	2,318	22,40
54,00	13,16	0,37	12,80	2,20	387,60	2,311	22,84
57,00	13,70	0,23	13,47	2,20	386,85	2,311	23,02
60,00	13,28	0,19	13,10	2,20	386,72	2,310	22,91
63,00	13,96	0,21	13,74	2,20	386,58	2,310	22,36
66,00	13,19	0,17	13,01	2,20	386,45	2,310	21,62
69,00	13,76	0,07	13,68	2,20	386,31	2,309	20,95
72,00	13,56	0,11	13,45	2,20	386,17	2,309	21,05

Tal i com pot observar-se a la taula no cal arribar a 72 hores per complir el límit d'abocament pel Cr(VI) fixat en 0.5mg/L. Tot i això, en tractar-se d'una concentració tant petita, el temps que requereix per complir amb la limitació és molt pròxim al temps en què finalitza la reducció.

Tal com es pot veure en la taula 5.2 la concentració final de Cr(VI) és molt propera a zero i el seu valor, juntament amb el de la concentració de Cr(III), pràcticament és constant durant les últimes 15 hores. Fet que demostra que ha finalitzat la reducció del crom.

En canvi l'adsorció acaba abans, assolint l'equilibri al voltant de les 30 hores. A partir d'aquest temps la concentració de crom total s'estabilitza en un valor constant mostrant la fi del fenomen d'adsorció i per tant la fi de l'eliminació de metalls.

5.1.2.1.1 Reducció/Adsorció del crom en solució simple

Per apreciar millor la reducció del crom hexavalent i l'eliminació per mitjà de l'adsorció en el marro de cafè s'ha preparat la figura 5.2 on es veu l'evolució de les concentracions de crom total, hexavalent i trivalent en funció del temps. Per tal de facilitar la comprensió de totes les figures al llarg del treball s'ha utilitzat sempre la mateixa llegenda (símbols i colors) per indicar els metalls i els paràmetres mesurats.

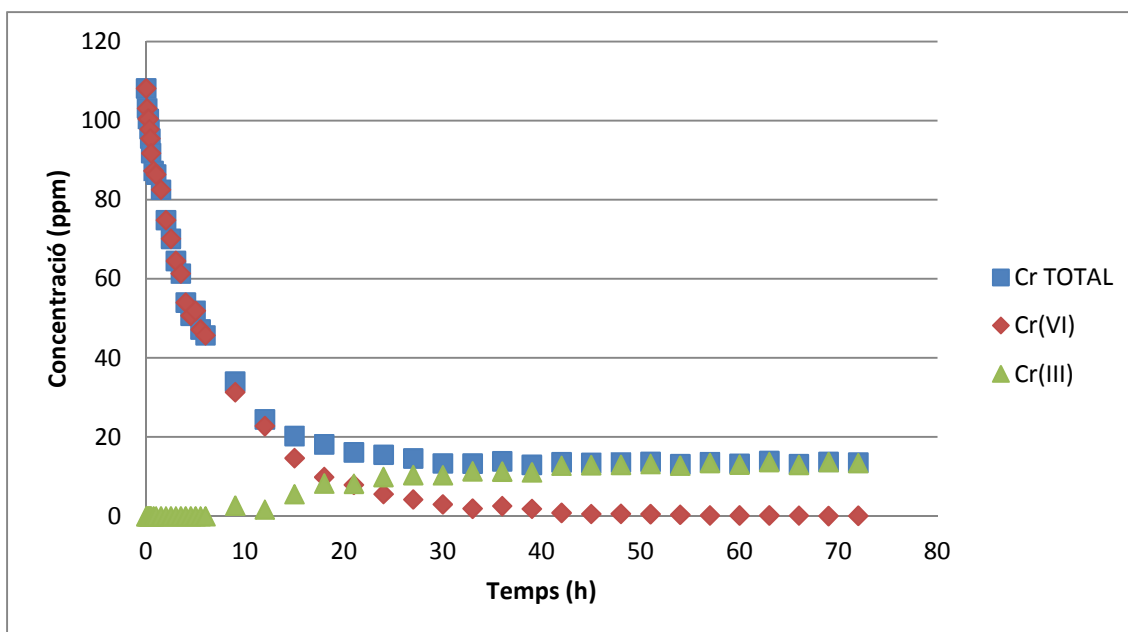


Figura 5.2 – Evolució de la reducció/adsorció en solució simple 2mM de Cr(VI) a pH 2

En la figura 5.2 es pot apreciar clarament el fenomen d'adsorció que pateix el crom. Es pot veure com el crom total, suma del Cr(VI) i Cr(III), partint de 108.15mg/L inicials arriba a una concentració final d'aproximadament 13mg/L. Aquesta disminució de la concentració que pateix el crom total és deguda a la seva adsorció en la superfície del marro de cafè.

També s'observa com aquesta eliminació és major al principi de l'experiment, durant les primeres 24 hores, on la concentració del crom total baixa fins els 15mg/L.

El Cr(VI) a part de ser adsorbit també és reduït a Cr(III), el qual també és adsorbit en la superfície del sòlid. Tot i això no competeixen entre ells pels llocs actius en la superfície del marro de cafè, ja que es tracta d'espècies iòniques diferents.

Inicialment es veu com tota la concentració present en la solució és de Cr(VI), àdhuc passades 6 hores de l'inici del tractament. Això és degut a que tot el crom trivalent que es va formant degut a la reducció, es va adsorbint simultàniament, fins que els llocs actius que ocupa en la superfície del sòlid no són suficients per adsorbir tot el Cr(III) que es genera. Llavors comença a aparèixer Cr(III) en la solució i la seva concentració va augmentant fins que el procés s'acaba.

Al final del tractament no solament s'ha eliminat un 87% del crom total present en solució, sinó que el crom restant es troba en la seva forma trivalent que és molt menys tòxica i més senzilla d'eliminar per precipitació. Les petites traces de crom hexavalent que queden a la solució després de les 72 hores estan molt per sota de la limitació vigent (0.5mg/L) per al seu abocament.

5.1.2.1.2 Variació del potencial redox durant el procés de reducció/adsorció del Cr(VI) en solució simple

Per estudiar l'evolució de l'ORP al llarg del temps, els valors d'aquest paràmetre s'han representat a la figura 5.3 juntament amb les concentracions de crom total i hexavalent.

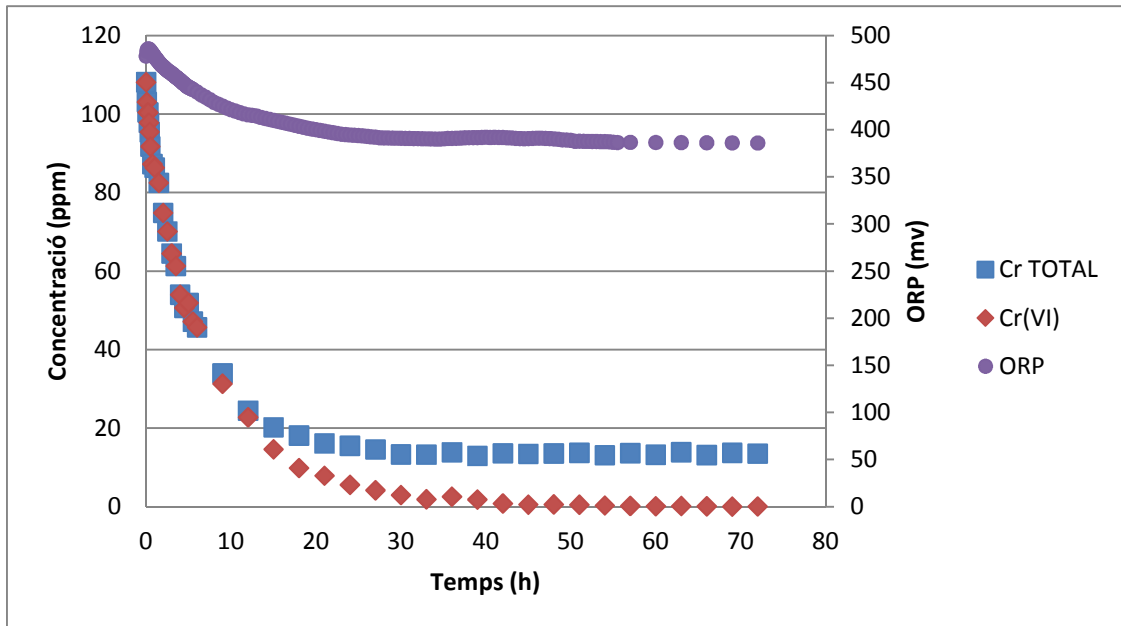


Figura 5.3 – Variació de l'ORP durant el procés de reducció/adsorció del crom en solució simple, 2mM Cr(VI) pH 2

Tal com es pot veure el potencial de reducció té un comportament molt similar al de l'eliminació del crom total i hexavalent. El seu valor es redueix considerablement durant les primeres 24 hores, passant de 478 a 394mV i s'estabilitza més tard al voltant de 386mV.

El potencial redox ens mesura la tendència d'una espècie química a acceptar electrons necessaris per passar a la seva forma reduïda. Evidentment aquesta transferència d'electrons és menor a mesura que hi ha menys Cr(VI) en solució per reduir. Quan s'arriba al temps d'equilibri necessari per a que el procés de reducció/adsorció s'acabi el valor d'ORP ja no varia. Així doncs sembla que aquest paràmetre pot convertir-se en un bon indicador per a indicar la finalització d'aquesta primera etapa de tractament.

També s'observa en el gràfic com inicialment el senyal ORP augmenta. Això deu ser degut a que en l'addició del marro de cafè a la solució en el reactor hi ha un augment de transferència d'electrons cap a la solució produït per alguna molècula present en la superfície del sorbent.

5.1.2.1.3 Variació de la conductivitat durant el procés de reducció/adsorció del Cr(VI) en solució simple

Per estudiar l'efecte de la conductivitat s'ha representat el valor d'aquest paràmetre en funció del temps en la figura 5.4 juntament amb les concentracions de crom total i hexavalent.

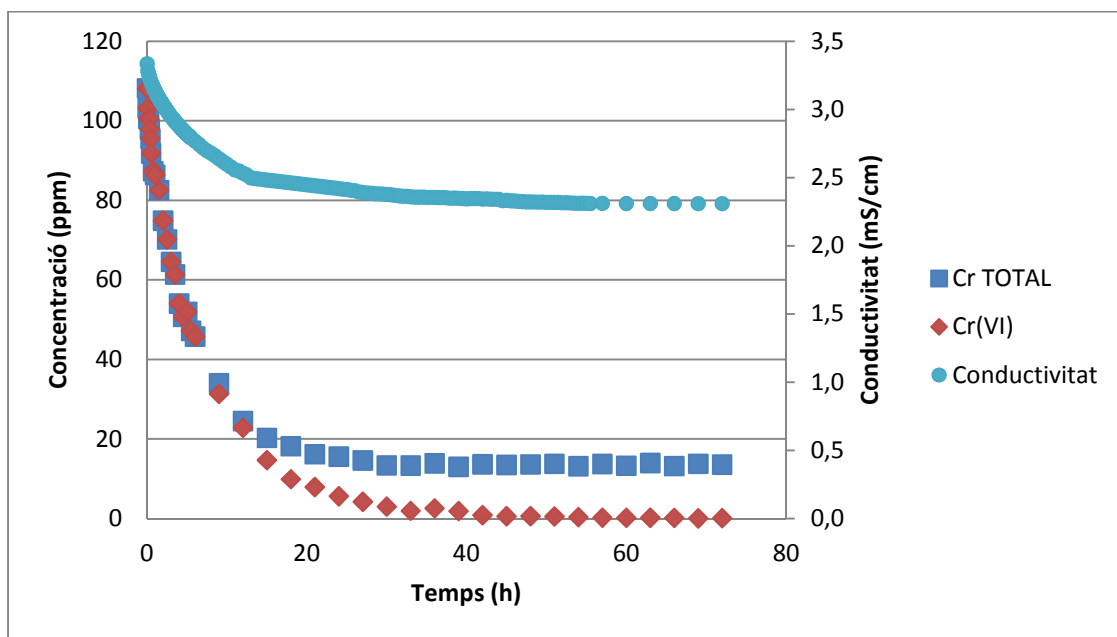


Figura 5.4 – Variació de la conductivitat durant el procés de reducció/adsorció del crom en solució simple, 2mM Cr(VI) pH 2

Igual que l'ORP, la conductivitat també té un comportament molt similar a la variació de concentració del crom total i hexavalent. En aquest cas durant les primeres 24hores disminueix el seu valor de 3.33 fins a 2.42mS/cm i després s'estabilitza a 2.31mS/cm.

La diferència principal entre els dos paràmetres és que la conductivitat comença a estabilitzar-se abans. Al voltant de les 15 hores ja notem un canvi en la magnitud de la disminució del paràmetre. En canvi en l'ORP aquest canvi no s'aprecia fins a les 24 hores.

Sembla que la conductivitat segueix la mateixa evolució del crom total. En el moment que apareix el Cr(III) i per tant el crom total comença a estabilitzar-se, degut a la

disminució de l'adsorció de Cr(VI) i Cr(III), la conductivitat també canvia i disminueix més lentament.

Aquest raonament té sentit degut a la pròpia definició de la conductivitat, la qual està relacionada amb el contingut d'ions en solució. Així la conductivitat seria un bon indicador del fenomen d'adsorció, en el qual només ens interessa conèixer l'eliminació dels metalls pesants que s'ha produït.

5.1.2.1.4 Comparació entre el potencial redox i la conductivitat

En el gràfic 5.5 es pretén comparar l'ORP i la conductivitat de forma que s'apreciï la diferència que hi ha entre ells al llarg del temps de contacte del marro amb la solució de Cr(VI). Per aconseguir-ho s'ha variat l'escala del gràfic per veure millor aquesta diferència.

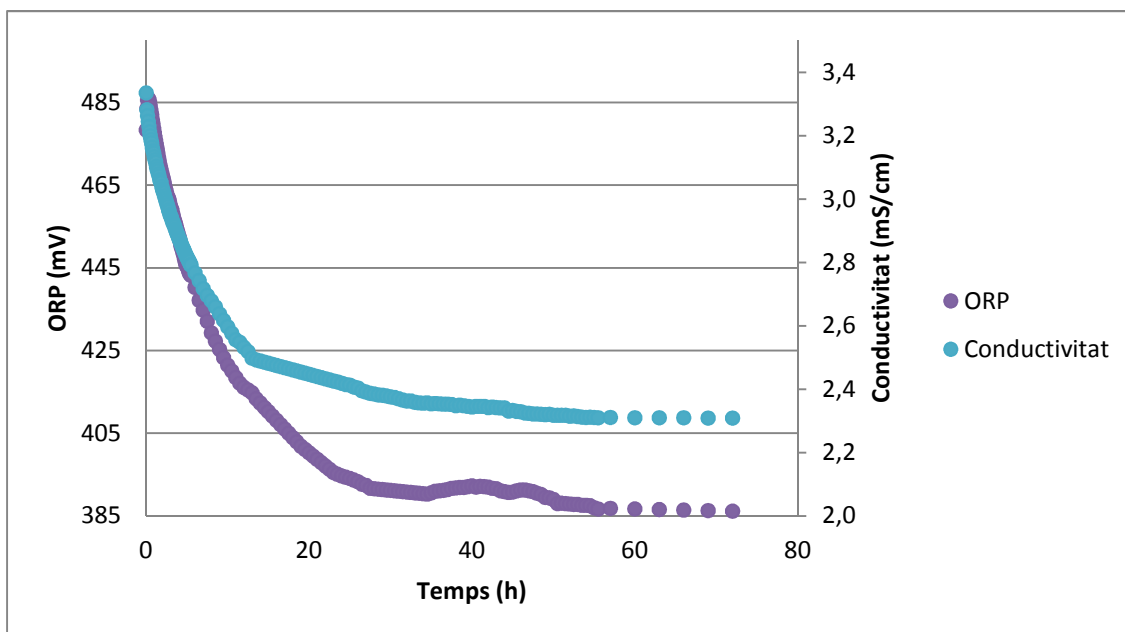


Figura 5.5 – Comparació entre els valors d'ORP i conductivitat durant el procés de reducció/adsorció del crom en solució simple, 2mM Cr(VI) pH 2

Partint aproximadament del mateix punt, hom veu com la conductivitat comença a disminuir més lentament abans que ho faci el valor de l'ORP. D'aquesta manera la seva

mesura s'estabilitza en uns valors superiors que si hagués seguit la mateixa evolució que el potencial redox.

Sembla doncs que la conductivitat segueix el comportament del crom total i que l'ORP segueix el del crom hexavalent. El motiu s'ha explicat anteriorment i és perquè la transferència d'electrons que mesura l'ORP és menor a mesura que hi ha menys Cr(VI) per reduir en solució. Això succeeix en aquest cas gràcies a que només hi ha crom en la solució. S'haurà de veure què passa quan tenim més elements iònics dissolts.

En aquesta última figura 5.5 cal remarcar que el senyal del potencial redox pateix una certa oscil·lació. Sobretot s'observa al final quan el senyal s'estabilitza cap a un valor constant.

5.1.2.1.5 Efecte de la temperatura en la mesura d'ORP de la solució simple

L'oscil·lació del potencial redox és deguda a que aquest senyal depèn de diversos factors, un d'ells la temperatura.

Per tal de corroborar si hi havia efecte de la temperatura, l'ORP i la temperatura s'han representat en funció del temps en la figura 5.6.

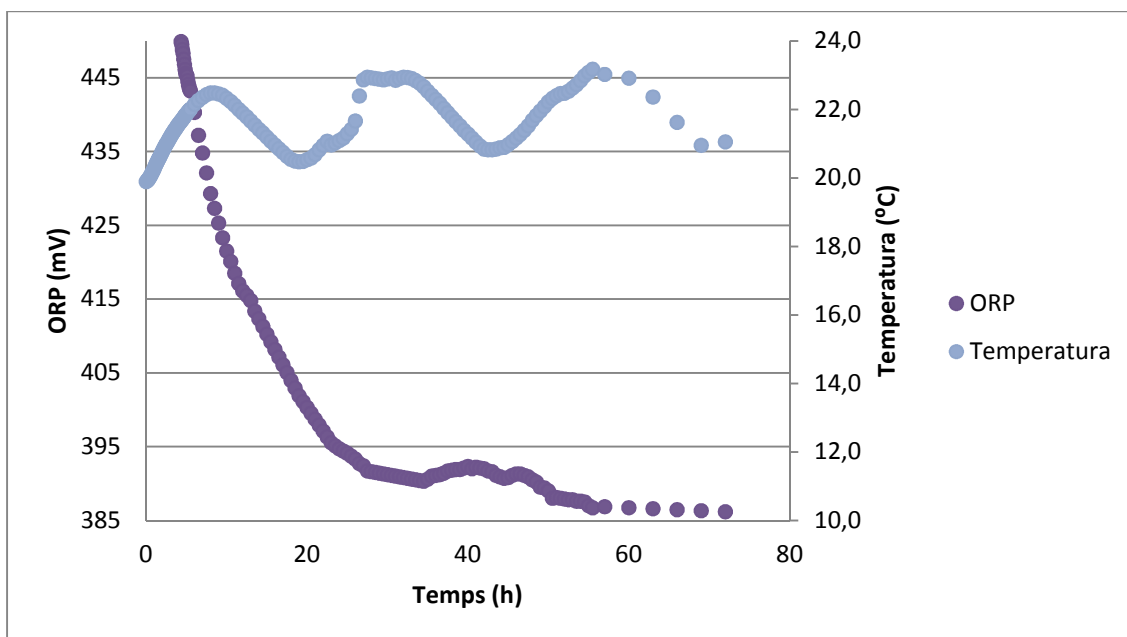


Figura 5.6 – Efecte de la temperatura en l'ORP durant el procés de reducció/adsorció del crom en solució simple, 2mM Cr(VI) pH 2

L'oscil·lació de la temperatura és deguda a que s'ha realitzat l'experiment a la temperatura ambient del laboratori. Així doncs la temperatura ha augmentat durant el dia majorment per l'acció de la calefacció i ha disminuït a la nit per l'aturada dels radiadors degut a la inactivitat en les instal·lacions.

S'observa com hi ha una relació entre els dos paràmetres. Els pics presents en la corba ORP coincideixen amb les valls de l'oscil·lació de la temperatura. Queda pales així la influència de la temperatura en la mesura del potencial redox.

5.1.2.1.6 Variació del pH durant el procés de reducció/adsorció del Cr(VI) en solució simple

Finalment s'ha estudiat l'efecte del pH durant el procés de reducció/adsorció. A continuació es presenta la figura 5.7 on s'ha representat aquest efecte juntament amb les concentracions dels diferents estats d'oxidació del crom.

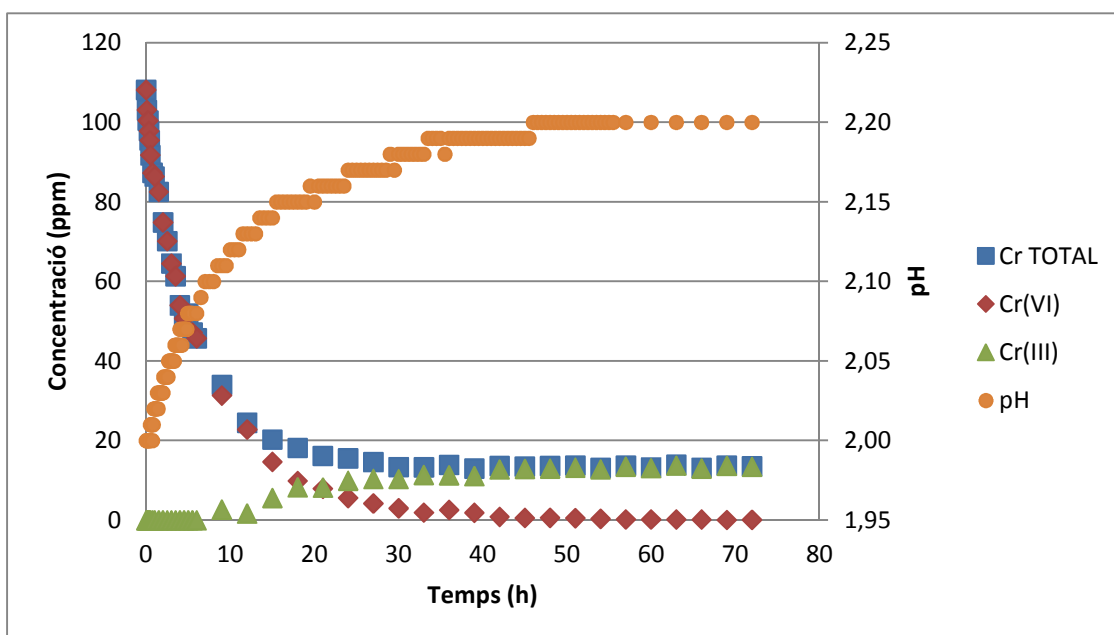


Figura 5.7 – Variació del pH durant el procés de reducció/adsorció del crom en solució simple, 2mM Cr(VI) pH 2

S'observa com el pH augmenta des d'un valor inicial de 2 fins a establitzar-se a 2.20. La variació que té és semblant però inversa a la concentració del crom hexavalent.

Mentre el Cr(VI) es va reduint, hi ha una despesa de protons per passar de la forma hexavalent del crom fins a la seva forma trivalent, i conseqüentment el pH de la solució augmenta. Quan la concentració de Cr(VI) deixa de variar, el pH també arriba a un valor estable.

La concentració de protons en la solució és tan elevada per tal d'afavorir al màxim la reducció del crom, que l'augment que pateix el pH és molt petit. Això és degut a la pròpia definició de la mesura del pH, el qual és el menys logaritme de la concentració de protons de la solució.

5.1.2.2 Tractament per bioadsorció de la mescla binària de Cr(VI) i Cu(II)

Els resultat obtinguts en aquest experiment es troben en la taula 5.3 on es veuen les concentracions de crom (total, hexavalent i trivalent) i coure, juntament amb els paràmetres temperatura, pH, ORP i conductivitat en funció del temps.

Igual que en el cas anterior, en la taula només es troben una part de les mesures obtingudes per la sonda multiparamètrica, degut a la gran quantitat de dades generades al llarg de l'experiment. També com abans, en la presentació de les diferents figures s'ha utilitzat la totalitat de les dades de que hom disposa.

L'experiment s'ha dut a terme durant 3 dies igual que en el cas de la solució simple de crom per tal de poder comparar els resultats obtinguts entre els dos experiments de solucions sintètiques.

En la taula 5.3 veiem com després de 72 hores ja ha finalitzat la reducció del Cr(VI) arribant els valors de concentració d'aquesta espècie de crom a ser molt propers a zero i pràcticament constants durant les darreres 6 hores. També ha finalitzat el fenomen d'adsorció. En aquest cas el punt d'equilibri es troba al voltant de les 36 hores quan la concentració de crom total s'estabilitza indicant la fi de l'eliminació dels metalls.

Taula 5.3 – Evolució de la reducció/adsorció de Cr(VI) de la mescla, 2mM Cr(VI) i 0.2mM Cu(II) a pH 2

Temps (hores)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	Cu(II) (mg/L)	pH	ORP (mV)	Conductivitat (mS/cm)	Temperatura (°C)
0,00	103,04	103,04	0,00	12,96	1,96	453,10	3,45	19,72
0,08	100,06	100,06	0,00	13,39	1,96	455,00	3,42	19,73
0,17	100,66	100,66	0,00	13,02	1,96	454,70	3,40	19,74
0,25	98,91	98,91	0,00	12,88	1,96	453,20	3,38	19,75
0,33	98,26	98,26	0,00	13,05	1,96	451,30	3,37	19,76
0,42	96,05	96,05	0,00	13,63	1,96	449,20	3,35	19,77
0,50	97,61	97,61	0,00	13,88	1,96	447,00	3,34	19,77
0,75	93,98	93,98	0,00	12,77	1,96	442,00	3,31	19,77
1,00	91,39	91,39	0,00	12,72	1,96	437,50	3,28	19,82
1,50	83,89	83,89	0,00	13,15	1,97	430,70	3,22	19,97
2,00	77,34	77,34	0,00	13,67	1,97	426,40	3,18	20,11
2,50	75,73	75,73	0,00	-	1,98	422,90	3,14	20,22
3,00	70,76	66,85	3,91	-	1,98	419,80	3,10	20,33
3,50	67,85	62,89	4,95	13,03	1,99	417,10	3,06	20,43
4,00	64,40	62,47	1,94	-	1,99	414,80	3,03	20,53
4,50	58,98	56,25	2,73	-	2,00	412,90	3,01	20,66
5,00	56,30	54,48	1,83	12,62	2,00	410,90	2,98	20,82
5,50	53,70	51,24	2,46	-	2,01	409,20	2,95	20,97
6,00	50,24	48,30	1,94	-	2,01	407,50	2,92	21,11
9,00	37,28	33,12	4,17	12,74	2,04	398,50	2,79	21,19
12,00	28,97	23,74	5,23	12,19	2,05	393,40	2,71	20,37
15,00	24,25	15,43	8,83	-	2,06	390,10	2,66	19,47
18,00	20,60	12,69	7,91	13,89	2,07	387,80	2,62	18,68
21,00	17,28	9,05	8,23	-	2,08	386,00	2,59	18,81
24,00	16,67	7,60	9,07	12,85	2,08	384,20	2,57	19,77
27,00	14,50	5,29	9,21	-	2,09	382,70	2,55	20,50
30,00	15,05	4,06	10,99	12,81	2,10	380,20	2,53	21,29
33,00	13,69	3,14	10,56	-	2,10	378,30	2,51	21,67
36,00	13,28	2,13	11,16	12,74	2,10	377,60	2,49	21,16
39,00	13,14	2,03	11,11	-	2,10	377,40	2,49	20,47
42,00	13,32	1,26	12,06	-	2,11	377,50	2,48	19,87
45,00	12,06	0,92	11,14	-	2,11	377,00	2,47	20,37
48,00	12,94	0,86	12,08	13,25	2,11	375,90	2,46	21,10
51,00	12,80	1,19	11,62	-	2,11	374,60	2,46	21,84
54,00	13,25	0,96	12,29	-	2,11	374,00	2,45	22,32
57,00	13,10	0,54	12,57	-	2,11	373,70	2,45	22,53
60,00	12,80	0,45	12,35	13,38	2,11	374,20	2,44	21,97
63,00	13,02	0,62	12,40		2,11	374,80	2,44	21,28
66,00	13,06	0,26	12,79		2,11	375,80	2,44	20,67
69,00	13,19	0,20	12,99		2,11	376,00	2,44	20,80
72,00	13,16	0,18	12,99	12,98	2,12	375,40	2,44	21,34

5.1.2.2.1 Reducció/Adsorció de crom en mescla amb coure

Per apreciar millor la reducció del crom hexavalent, l'eliminació dels metalls per adsorció i l'efecte del coure en aquest procés s'ha preparat la figura 5.8 on es veu l'evolució de les concentracions de coure, crom total, hexavalent i trivalent en funció del temps.

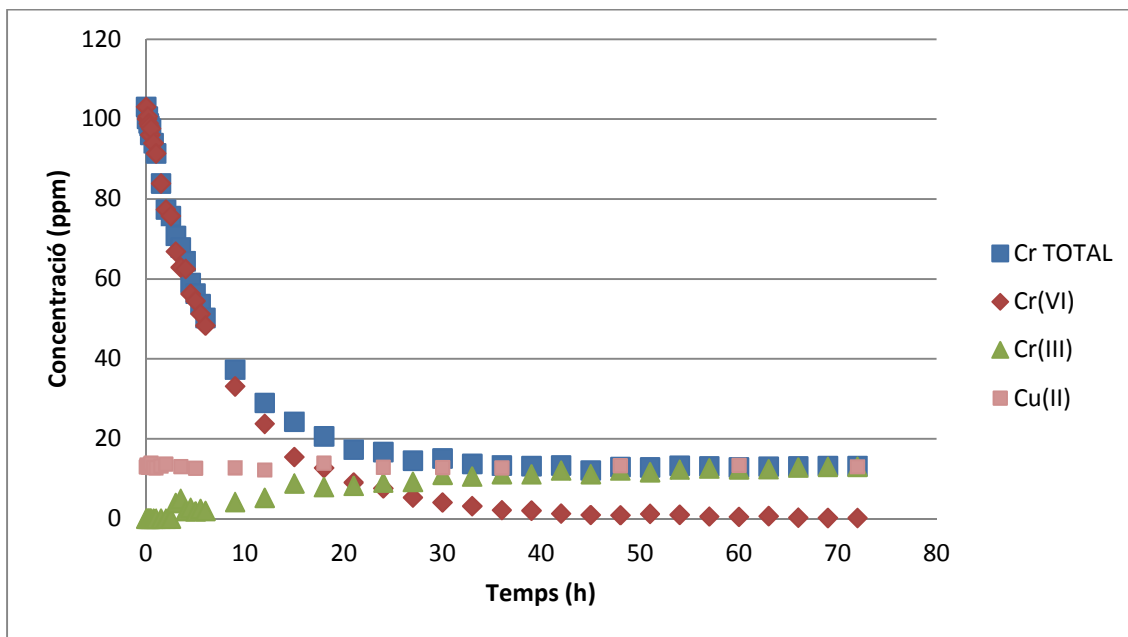


Figura 5.8 – Evolució de la reducció/adsorció de crom en la mescla amb coure, 2mM Cr(VI) 0.2mM Cu(II) pH 2

Els resultats obtinguts en la cinètica del crom són molt semblants als de l'experiment anterior. Partint d'unes concentracions inicials de crom hexavalent similars i després d'arribar al final de la reducció, tant la concentració de Cr(III) com de Cr(VI) són pràcticament iguals als resultats obtinguts en la solució simple.

Tot i això s'observen algunes diferències com a conseqüència de la presència de coure divalent en la mescla.

Teòricament el Cu(II) ha de competir amb el Cr(III) i els H⁺ per ser adsorbit als llocs actius de la superfície de l'adsorbent. Degut a l'augment d'aquesta competència, s'observa com el crom trivalent apareix abans en la solució. Si en la solució simple

passades les 6 hores encara no teníem Cr(III), en la mescla amb coure 3 hores són suficients per trobar 3.91mg/L de l'espècie trivalent de crom.

Pel que fa al Cr(VI), hi calen 57 hores de temps de contacte entre el marro de cafè i la solució simple de crom per finalitzar completament la seva reducció. En el cas de la mescla en calen 66 hores.

L'avançament de l'aparició del crom trivalent en la mescla canvia les condicions en què es produïa la reacció d'oxidació-reducció en el primer experiment amb solució simple. Aquest fet fa que en l'experiment amb la mescla s'obtingui una reacció més lenta i per tant que el procés acabi més tard.

Pel que fa a la concentració de coure, s'observa que aquesta no varia en tot el procés. Això és degut a la baixa concentració que presenta en la mescla comparada amb la concentració de protons en solució i del Cr(III) que es va formant.

A més a més per una bona adsorció de coure faria falta fixar unes condicions de pH més altes. Segons estudis anteriors, el pH òptim per l'adsorció del coure en marro de cafè és de 5. Així les condicions experimentals en que es treballa no són favorables per a l'adsorció de coure.

Per tot el que s'ha dit es pot afirmar que l'efecte del coure en l'adsorció i reducció del crom és molt petit degut a la seva baixa concentració.

Cal comprovar ara si els paràmetres que s'estudien com a possibles indicadors de l'evolució del procés pateixen alguna modificació causada per la presència del coure respecte el cas anterior.

5.1.2.2.2 Variació del potencial redox durant el procés de reducció/adsorció del Cr(VI) en mescla amb coure

A continuació es mostra la figura 5.9 on s'ha representat el potencial redox en funció del temps de contacte juntament amb les concentracions de crom total i hexavalent. Per comparar la variació del senyal ORP amb la concentració de crom hexavalent s'ha ajustat l'escala de l'ORP.

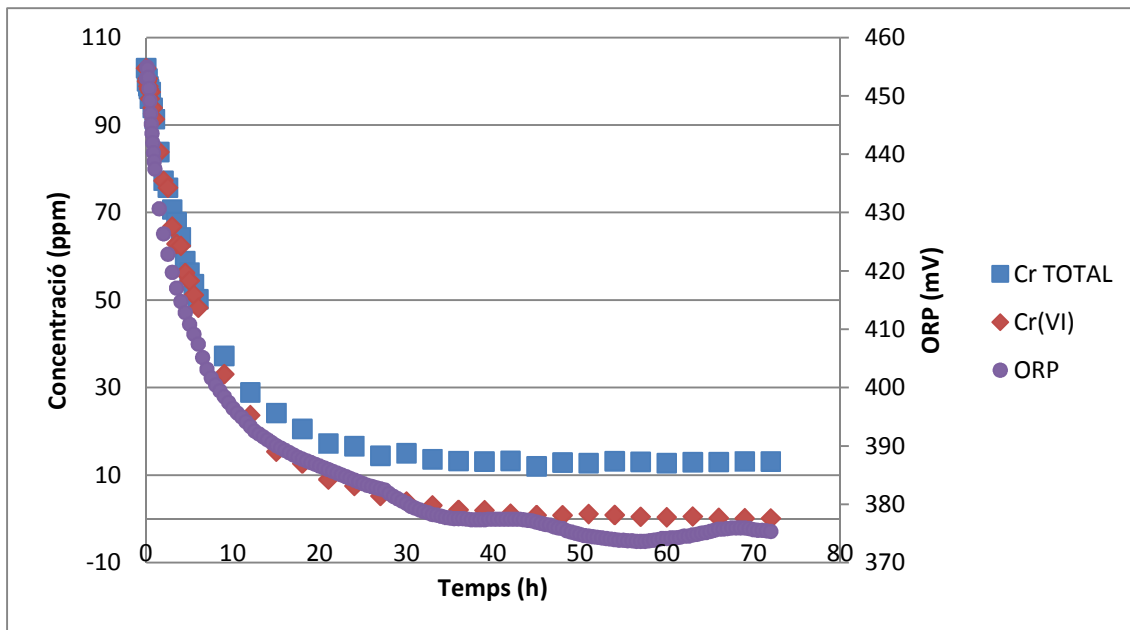


Figura 5.9 – Variació de l'ORP durant el procés de reducció/adsorció del crom en mescla, 2mM Cr(VI) 0.2mM Cu(II) pH 2

En el gràfic 5.9 es pot tornar a veure com el senyal ORP segueix la cinètica del Cr(VI) i fa que la variació dels dos sigui quasi idèntica i converteix, en aquest cas, la mesura de l'ORP en un bon indicador del procés de reducció.

Si hom fa la comparació del senyal del potencial redox entre els dos experiments realitzats amb solucions sintètiques, es veu que inicialment la solució simple presenta un ORP de 478.4mV i la mescla de 453.1mV.

El fet que la mescla tingui un senyal menor és degut a la presència del coure. Com ja havíem vist en la figura 4.5 amb una major concentració de coure s'obté un potencial redox més baix degut al baix potencial estàndard de reducció que té el Cu(II).

Es troba el mateix efecte en el senyal ORP al final dels experiments. Si hom comparen les dues solucions sintètiques un cop passades 72 hores, el potencial de reducció de la solució simple a l'equilibri és de 386.17mV i el de la mescla és de 375.4mV.

En la figura 5.9 es torna a apreciar la petita oscil·lació que pateix el senyal ORP durant tot el temps de mesura.

5.1.2.2.3 Efecte de la temperatura en la mesura d'ORP de la mescla

En la figura 5.10 s'ha representat la temperatura i el potencia de reducció en funció del temps que ha durat el tractament de la mescla.

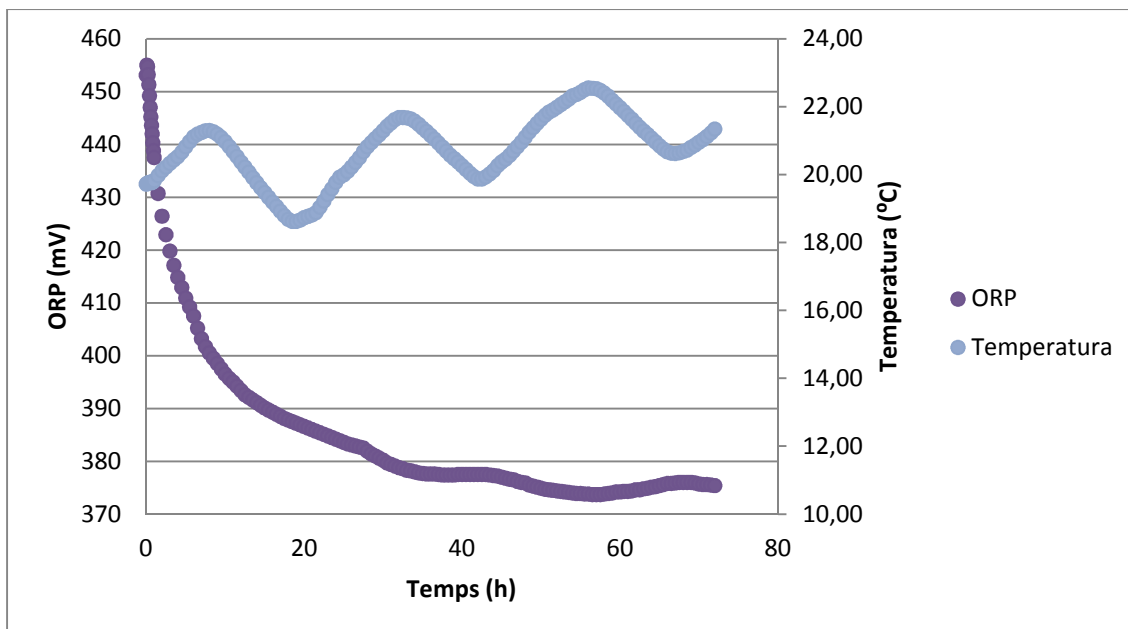


Figura 5.10 – Efecte de la temperatura en l'ORP durant el procés de reducció/adsorció del crom en mescla, 2mM Cr(VI) 0.2mM Cu(II) pH 2

Novament es veu com el potencial redox mostra una lleugera oscil·lació. En la figura 5.10 s'observa clarament l'influència de la temperatura en la mesura ORP, ja que coincideixen el nombre d'oscil·lacions entre els dos paràmetres. En aquest cas tenim 3 cicles complets degut a que l'experiment va durar 3 dies sencers.

5.1.2.2.4 Variació de la conductivitat durant el procés de reducció/adsorció del Cr(VI) en mescla amb coure

Per veure l'evolució de la conductivitat es presenta la figura 5.11 on es mostra la mesura del paràmetre en funció del temps juntament amb les concentracions dels diferents estats d'oxidació del crom.

Per comparar la variació de la conductivitat amb la concentració de crom total s'ha ajustat l'escala del paràmetre.

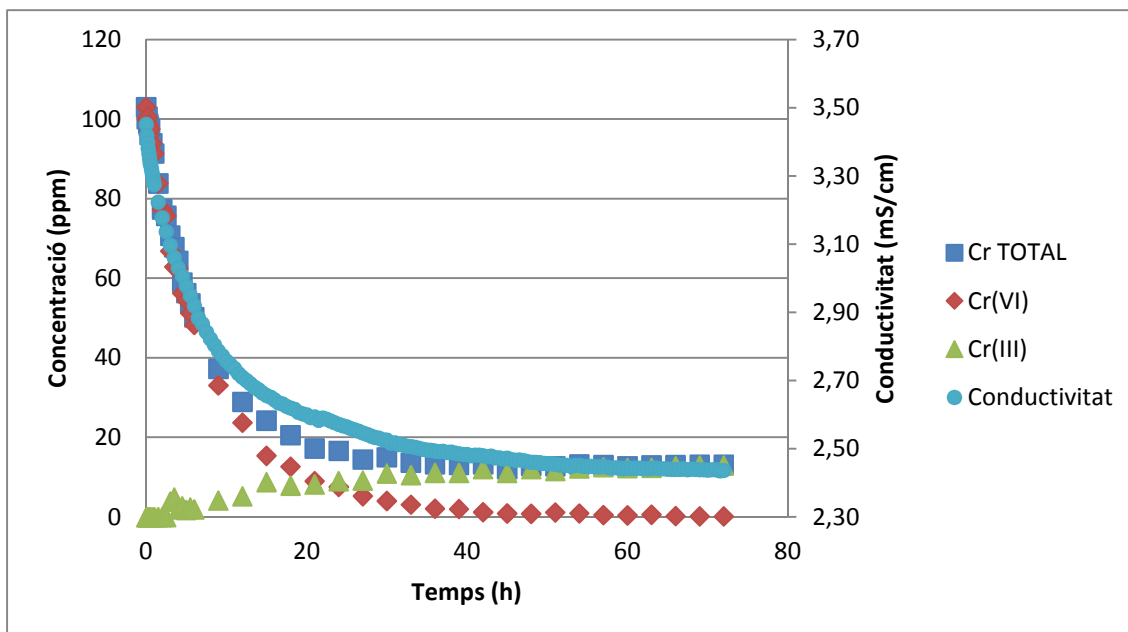


Figura 5.11 – Variació de la conductivitat durant el procés de reducció/adsorció del crom en mescla, 2mM Cr(VI) 0.2mM Cu(II) pH 2

S'observa com el senyal de la conductivitat té un comportament molt semblant al del crom total tal com havíem apreciat en el cas anterior en l'estudi de la solució simple.

Però amb aquesta nova representació de les dades obtingudes pel mesurador multiparamètric s'observa que la corba de la conductivitat comença a disminuir el pendent inicial del seu senyal una mica abans del que ho fa el crom total. També es veu com en el tram final, mentre el crom total ja sembla haver arribat a un valor constant, la conductivitat segueix disminuint el seu senyal fins establitzar-lo unes hores més tard. Això és degut a l'aparició del Cr(III) en la solució.

En el moment en què el crom trivalent apareix, degut a què ja no s'adsorbeix en el marro de cafè tan fàcilment com al principi de l'experiment, és quan la conductivitat varia el seu pendent i deixa de seguir l'evolució del crom total per disminuir més lentament.

El motiu, tal com s'ha vist en la figura 4.4 és que el Cr(III) presenta una mesura de conductivitat major que el Cr(VI) per una mateixa concentració. Per tant quan la forma trivalent del crom apareix en la solució el senyal de la conductivitat se'n veu afectat augmentant el seu valor, i per tant disminuint el pendent de la corba del gràfic.

Si hom compara el senyal de la conductivitat obtinguda en els dos experiments fets amb solucions sintètiques, s'obté que inicialment la solució simple té una conductivitat de 3.33mS/cm i la mescla de 3.45ms/cm. El fet que la mescla tingui una conductivitat lleugerament més elevada és degut a la presència del coure en la solució però també perquè el pH és més baix i per tant la concentració de protons és més gran.

Passades 72 hores, la solució simple disminueix la seva conductivitat fins a 2.31mS/cm, mentre que la mescla ho fa fins a 2.44mScm. S'observa com en els dos experiments la conductivitat ha patit el mateix decreixement, igual a 1.01mS/cm aproximadament. Això ens demostra que en ambdós casos s'obtenen uns resultats semblants, i que l'efecte del coure a tan baixa concentració i amb unes condicions de pH desfavorables és inapreciable.

5.1.2.2.5 Variació del pH durant el procés de reducció/adsorció del Cr(VI) en mescla amb coure

A continuació es presenta la figura 5.12 on s'ha representat l'efecte del pH juntament amb les concentracions del coure i les diferents formes del crom.

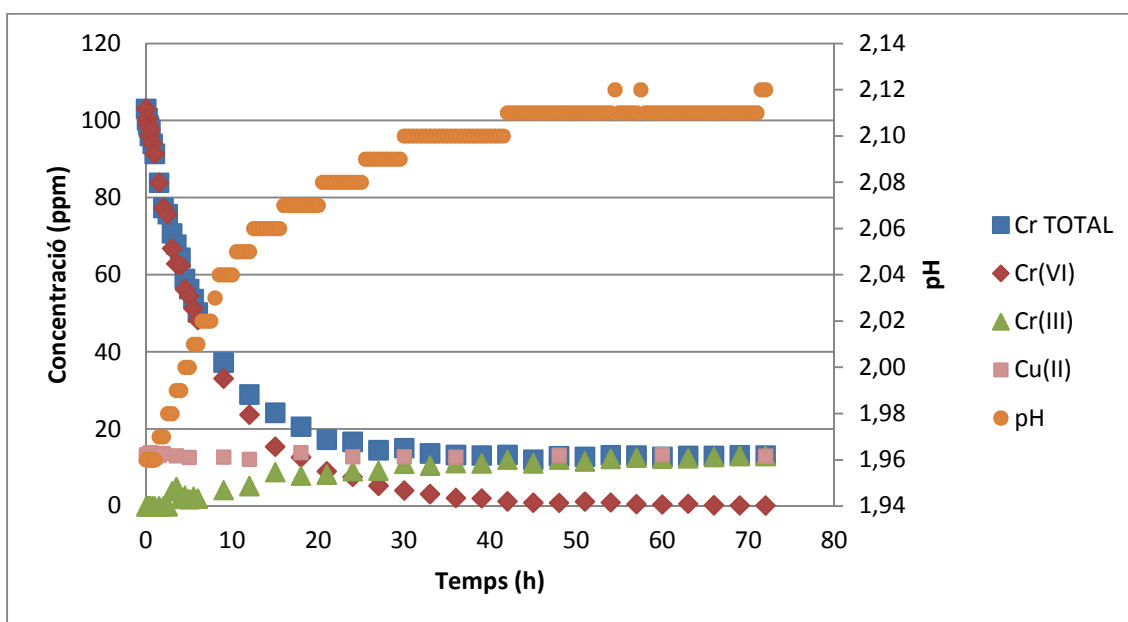


Figura 5.12 – Variació del pH durant el procés de reducció/adsorció del crom en mescla, 2mM Cr(VI) 0.2mM Cu(II) pH 2

El pH varia d'una forma molt similar a la que va tenir en l'experiment dut a terme amb la solució simple. El pH augmenta mentre el crom hexavalent disminueix degut a l'ús dels protons en la reducció del metall. Quan la concentració de Cr(VI) s'apropa a zero, el valor del pH deixa d'augmentar mostrant la fi del fenomen de reducció.

Tal com s'ha comentat abans, les dues solucions sintètiques han donat uns resultats molt semblants en quant a l'adsorció de crom i la seva reducció a crom trivalent. Així doncs, la quantitat de protons gastats en el procés haurien de ser molt similars, ja que els dos experiments parteixen d'unes concentracions inicials de Cr(VI) semblants i acaben amb valors de Cr(III) en solució pràcticament idèntics.

Per veure si la despesa de protons és similar cal observar el pH, que és el paràmetre que ens indica la concentració de protons en la solució. Un se n'adona que la seva variació va de 2 a 2.2 en el cas de la solució simple de crom i de 1.96 a 2.12 en el cas de la mescla.

Per poder comparar els protons gastats en el procés caldrà calcular la seva concentració per mitjà de la fórmula que defineix pròpiament el pH. Cal observar que la concentració de protons en la solució simple disminueix 3.69mM mentre que en la mescla ho fa a 3.38mM. Els dos valors són comparables entre ells perquè s'ha treballat amb el mateix volum de solució en el reactor.

Així doncs, veiem que l'ús de protons en el fenomen de reducció dels dos experiments és pràcticament igual. La petita diferència entre ells pot ser deguda a la diferència que hi ha entre les concentracions inicials de Cr(VI) ja que en la solució simple aquesta és una mica superior, i per tant requerirà més protons per arribar a la mateixa concentració final.

5.1.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ: SOLUCIONS REALS

Després d'estudiar la relació entre els paràmetres i el procés de bioadsorció en aigües sintètiques cal passar a l'estudi del tractament d'aigües residuals reals, amb l'objectiu de trobar el millor indicador possible per aquesta primera etapa de bioadsorció i al mateix temps observar la capacitat d'aquest procés per tractar aigües reals. Degut a la matriu de les aigües reals, que conté altres metalls i components orgànics, els resultats de la reducció/adsorció així com també l'evolució dels paràmetres indicadors estudiats com el pH, la conductivitat i l'ORP es poden veure afectats.

Seguidament es presenten els resultats obtinguts en l'estudi de tres mostres d'aigües residuals diferents. Tal com s'ha mostrat en la taula 5.1 les dues primeres mostres presenten concentracions de Cr(VI) quasi idèntiques però es diferencien pel que fa al contingut d'altres metalls (Cu, Fe, Al i Ni). La tercera mostra conté una major quantitat de crom hexavalent però en canvi la resta de metalls no superen les concentracions dels dos primers casos.

Per facilitar la redacció i la comprensió del treball, quan es faci referència a una aigua residual real es farà per mitjà de l'abreviatura R1, R2o R3 segons correspongui.

5.1.3.1 Resultats obtinguts en el tractament de la mostra R1

Els resultats obtinguts en aquest experiment es troben en la taula 5.4 on es representen les concentracions de crom (total, hexavalent i trivalent), coure, ferro, alumini i níquel a més dels paràmetres temperatura, pH, ORP i conductivitat representats en funció del temps.

Cal apuntar novament que en totes les taules corresponents als resultats obtinguts en les solucions reals només es mostren una part de les mesures obtingudes amb el mesurador multiparamètric.

Degut a la gran quantitat de dades generades al llarg dels experiments s'han seleccionat només aquelles mesures que coincideixen en el temps amb les mostres extretes per a la seva posterior anàlisi. Tot i això en la presentació dels diferents gràfics s'ha utilitzat el conjunt complet de les dades de que hom disposa.

Taula 5.4 – Evolució de la reducció/adsorció de Cr(VI) de la mostra R1 a pH 2

Temps (hores)	Cr tot. (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	Cu(II) (mg/L)	Fe(III) (mg/L)	Al(III) (mg/L)	Ni(II) (mg/L)	ORP (mV)	Cond. (mS/cm)	pH	Temp. (°C)
0,00	112,49	112,49	0,00	5,04	4,24	0,90	1,04	446,00	3,46	1,99	19,39
0,08	109,22	109,22	0,00	4,92	4,21	0,93	1,01	452,00	3,41	1,99	19,41
0,17	107,58	107,58	0,00	5,03	4,19	0,87	1,04	457,30	3,39	1,99	19,42
0,25	106,68	106,68	0,00	4,75	4,24	0,84	1,02	464,50	3,37	2,00	19,43
0,33	105,12	105,12	0,00	4,94	4,24	0,87	1,01	473,00	3,36	2,00	19,46
0,42	104,54	104,54	0,00	5,02	4,21	0,93	1,00	482,90	3,35	2,00	19,49
0,50	104,46	104,46	0,00	5,03	4,24	0,81	1,04	494,90	3,33	2,01	19,52
0,75	99,66	99,66	0,00	5,03	4,24	0,93	1,01	531,10	3,30	2,01	19,64
1,00	96,47	96,47	0,00	5,10	4,24	0,89	1,02	554,90	3,27	2,01	19,74
1,50	93,88	90,85	3,02	-	-	-	-	571,30	3,22	2,03	19,91
2,00	90,98	85,72	5,27	5,01	4,24	0,89	1,01	583,60	3,18	2,03	20,11
2,50	86,51	80,21	6,29	-	-	-	-	589,00	3,15	2,04	20,26
3,00	83,41	75,21	8,20	4,91	4,24	0,91	1,00	593,70	3,11	2,05	20,43
3,50	81,52	72,82	8,70	-	-	-	-	597,80	3,08	2,07	20,51
4,00	79,33	70,55	8,78	5,19	4,24	0,96	1,01	608,20	3,05	2,06	20,83
4,50	75,29	66,08	9,21	-	-	-	-	611,70	3,02	2,07	21,04
5,00	73,06	62,95	10,11	4,99	4,23	0,94	1,03	612,90	2,99	2,07	21,20
5,50	70,38	60,25	10,13	-	-	-	-	614,50	2,96	2,08	21,32
6,00	68,26	57,25	11,00	4,97	4,24	0,97	1,00	596,00	2,94	2,09	21,34
9,00	62,32	47,26	15,05	-	-	-	-	599,20	2,81	2,12	21,86
12,00	54,20	37,41	16,79	5,09	4,17	0,95	1,04	614,10	2,72	2,14	21,65
15,00	48,96	30,53	18,43	-	-	-	-	615,70	2,65	2,16	21,04
18,00	45,89	23,26	22,63	-	-	-	-	620,30	2,59	2,18	20,44
21,00	42,56	18,74	23,82	-	-	-	-	620,80	2,54	2,19	20,30
24,00	40,78	14,70	26,08	4,90	3,81	0,93	1,02	623,00	2,51	2,20	20,42
27,00	39,70	12,38	27,32	-	-	-	-	621,30	2,48	2,21	21,01
30,00	37,79	10,19	27,60	-	-	-	-	621,00	2,45	2,22	21,66
33,00	38,33	9,31	29,02	-	-	-	-	622,00	2,42	2,23	21,89
36,00	37,25	9,33	27,91	5,11	3,69	0,85	1,05	621,40	2,40	2,24	21,34
39,00	36,32	7,39	28,93	-	-	-	-	621,40	2,38	2,24	20,39
42,00	36,07	6,40	29,67	5,03	3,69	0,84	1,07	621,00	2,38	2,25	19,57
45,00	35,65	4,58	31,08	-	-	-	-	620,70	2,36	2,25	19,79
48,00	34,69	3,78	30,91	5,17	3,67	0,85	1,04	617,60	2,35	2,26	20,86
51,00	34,10	3,12	30,98	-	-	-	-	613,00	2,34	2,26	21,49
54,00	33,82	2,40	31,42	4,95	3,68	0,89	1,07	610,70	2,33	2,26	22,10
57,00	34,58	2,36	32,22	-	-	-	-	612,40	2,32	2,27	22,42
60,00	34,15	1,91	32,24	5,18	3,67	0,93	1,07	611,70	2,32	2,27	21,88
63,00	34,19	1,43	32,76	-	-	-	-	607,40	2,31	2,27	21,04
66,00	34,25	1,32	32,93	5,36	3,67	0,90	1,08	608,40	2,31	2,28	20,39
69,00	33,66	1,21	32,45	-	-	-	-	607,60	2,31	2,28	20,43
72,00	33,34	0,80	32,54	5,38	3,64	0,90	1,07	604,20	2,30	2,28	21,04

El tractament de l'efluent R1 s'ha dut a terme durant 3 dies, com es va fer en el cas de les dues mostres d'aigua sintètiques. En aquest cas quan l'experiment acaba no s'ha arribat a finalitzar completament la reducció, és a dir, les dues últimes mostres encara no tenen la mateixa concentració de Cr(VI) i aquesta presenta encara la tendència a disminuir. Després dels tres dies el Cr(VI) en solució presenta una concentració més gran (0.8mg/L) que la permessa per l'abocament d'aigües en el sistema de sanejament públic (0.5mg/L).

Pel que fa l'adsorció, es veu com la concentració de crom total pràcticament no varia durant les últimes 21 hores i per tant es pot afirmar que aquesta ha finalitzat.

5.1.3.1.1 Reducció/Adsorció en la mostra R1

En la mostra real tenim altres metalls a part del crom que també s'han estudiat. Però primer ens fixarem en l'eliminació del crom hexavalent, ja que aquest és el protagonista de la primera etapa del tractament i el principal motiu de què aquesta etapa sigui necessària.

A continuació, en la figura 5.13 s'observa l'evolució de les concentracions de crom total, (VI) i (III) en funció del temps de contacte amb el marro de cafè.

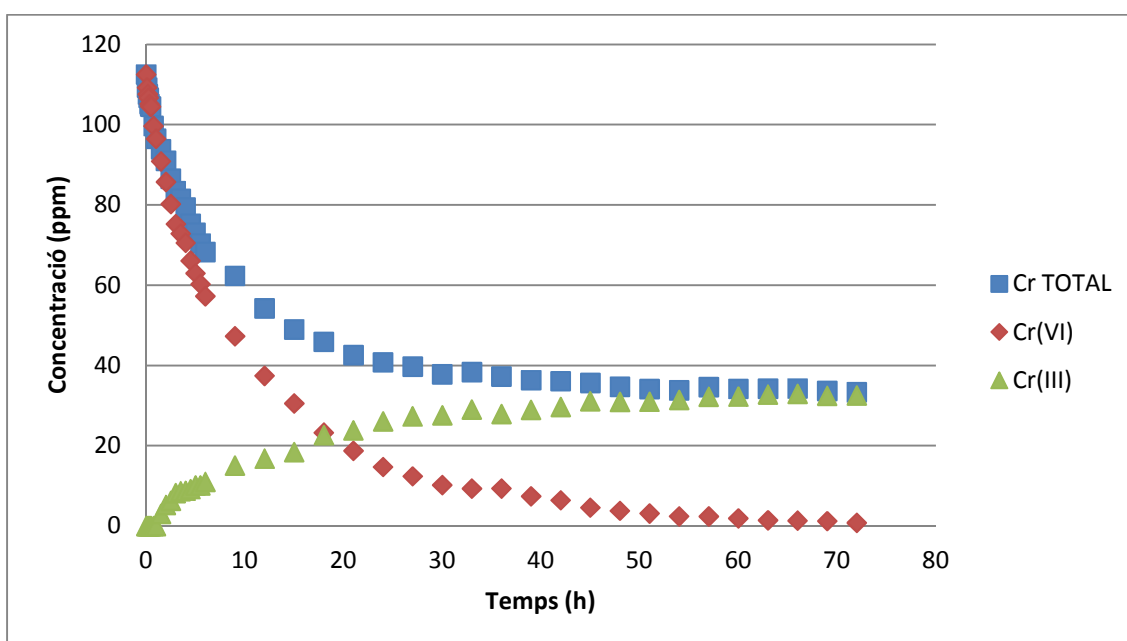


Figura 5.13 – Evolució de la reducció/adsorció del crom en la mostra R1

En comparació amb les mostres sintètiques estudiades anteriorment es poden remarcar varies diferències importants.

Si s'observa l'evolució de Cr(VI) es veu com la seva eliminació és molt més lenta i com ja s'ha comentat abans, passades les 72 hores encara no s'ha arribat a la reducció total del crom. En canvi en els casos estudiats d'aigües sintètiques després de tres dies de tractament la concentració de crom hexavalent no disminueix més i l'aigua ja compleix els límits d'abocament respecte el Cr(VI).

En el cas del Cr(III), s'observa com aquest apareix en la solució abans d'arribar a les 2 hores de temps de contacte, molt abans que en els dos casos d'aigües sintètiques estudiats. D'altra banda, la concentració final de Cr(III) és de 32.54mg/L, més del doble de concentració que la obtinguda en el tractament de les mostres sintètiques.

En conjunt s'obté una adsorció de 79.15mg/L de crom total després de les 72 hores d'agitació, mentre que en la solució simple de crom i en la mescla amb coure s'obtenia una adsorció de crom total de 94.54 i 89.88mg/L, respectivament.

Tant l'adsorció menor de crom, com la presència de més Cr(III) durant tot el procés, es deuen a l'augment de la competició pels llocs actius de la superfície del marro de cafè. Més ions competidors (altres metalls a part del crom) implica que al crom trivalent li costi més ser adsorbit. Conseqüentment apareix abans en la solució, disminueix la magnitud final d'adsorció de crom i augmenta la concentració final de Cr(III).

Per buscar els possibles competidors es va estudiar l'evolució dels altres metalls al llarg de tot el procés. En la figura 5.14 es mostren la resta de metalls presents en solució en funció del temps, concretament el coure, ferro, níquel i alumini.

En la figura 5.14 cal fixar-nos en l'escala de concentració d'aquests metalls, molt inferior a la del crom en el gràfic anterior.

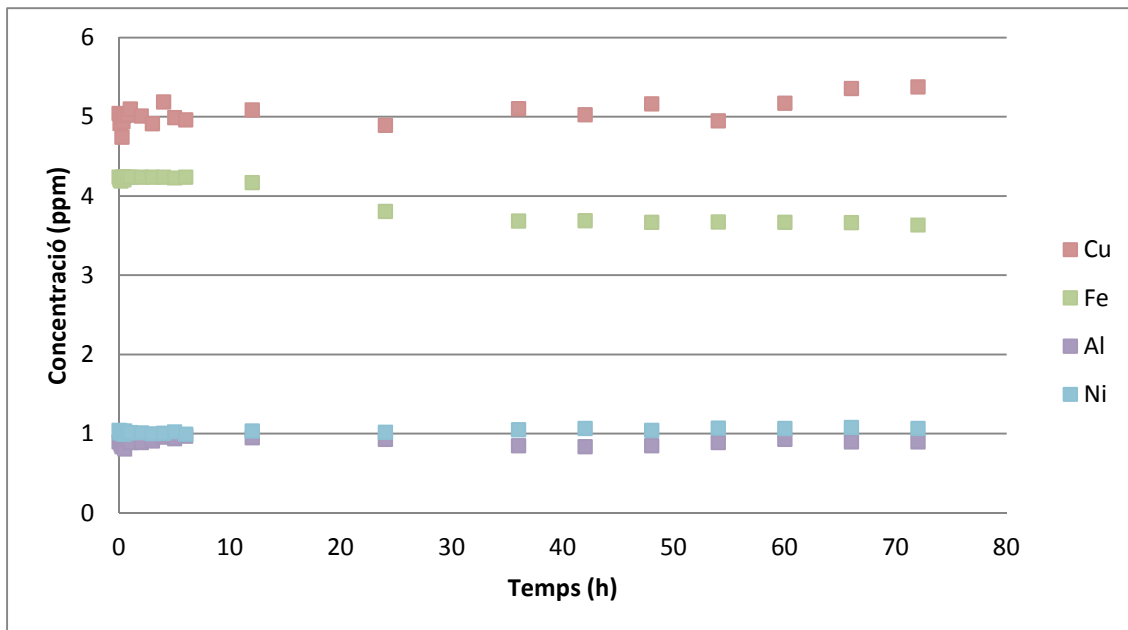


Figura 5.14 – Evolució del Cu(II), Fe total, Al(III) i Ni(II) en la mostra R1

Quan s'observa l'evolució del coure, es veu que aquest ió es comporta de la mateixa manera observada quan formava part de la mescla binària sintètica amb el Cr(VI), és a dir mantenint la seva concentració constant al llarg de tot el procés.

Aquest fenomen es produeix degut a les condicions desfavorables per a l'adsorció del metall divalent. Tal com s'ha comentat anteriorment, el coure requereix d'una menor concentració de protons i per tant un major pH per a la seva adsorció. El mateix li passa al níquel divalent.

En canvi, en el cas del ferro observem una disminució de la seva concentració. Fet que indica que aquest és adsorbit pel marro de cafè durant aquesta primera etapa. Per tant, sembla ser el ferro el metall que competeix amb el Cr(III) pels llocs actius en la superfície del bioadsorbent.

Inicialment, tal com es presenta en la taula 2.1, la concentració de ferro es troba completament en la seva forma trivalent. Tot i això durant el procés de bioadsorció aquest metall pot ser reduït a ferro divalent.

La seva eliminació és més petita comparada amb la que pateix el crom, aproximadament del 14% quan amb el crom és del 70%. Aquesta diferència tant gran pot ser deguda a la reducció del ferro a la seva forma divalent. Amb aquest canvi, els llocs actius als que

opta canvien i igual que en el cas del coure i el níquel el metall no es troba en unes condicions favorables per ser adsorbit.

Sota aquesta hipòtesi, l'alumini, present en l'aigua residual en la seva forma trivalent, optaria a competir pels mateixos llocs actius que el Cr(III) i el Fe(III). Però la seva baixa concentració fa que en aquest triangle competitiu sigui el clar perdedor.

5.1.3.1.2 Variació del potencial redox durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R1

En la figura 5.15 es mostren els resultats obtinguts pel potencial redox en l'experiment amb la mostra R1. S'ha representat igual que en les mostres sintètiques el senyal de l'ORP en funció del temps juntament amb les concentracions de crom total i Cr(VI).

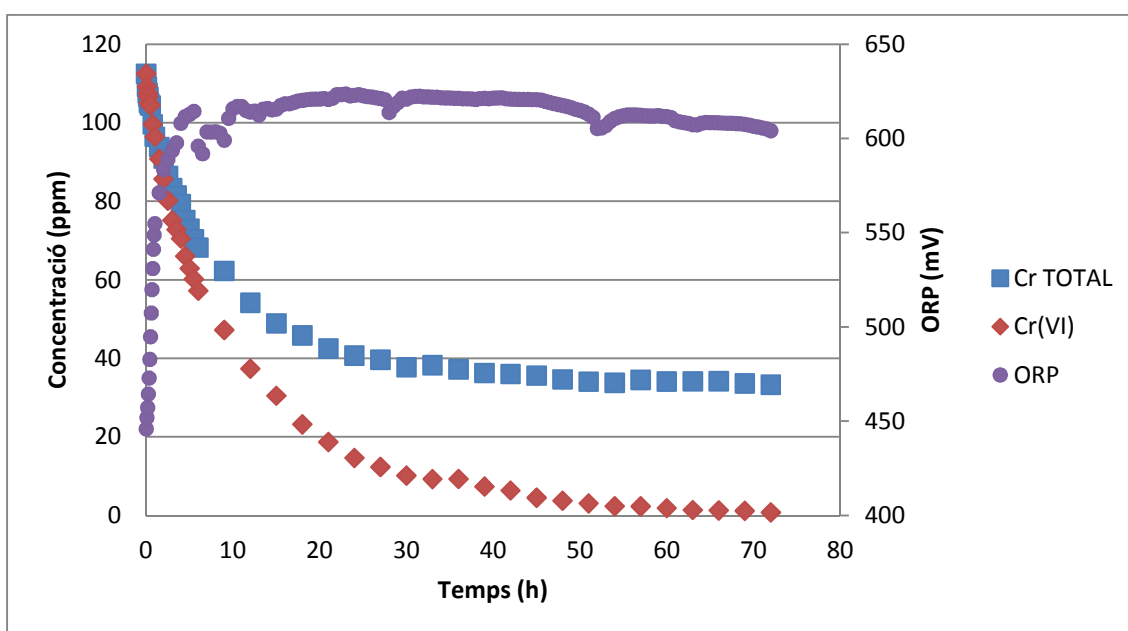


Figura 5.15 – Variació de l'ORP durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R1

L'evolució del senyal ORP en l'estudi de la mostra R1 és completament diferent als resultats obtinguts en els estudis de les aigües sintètiques.

En la figura 5.15 s'observa com inicialment el potencial de reducció augmenta el seu valor dels 446mV fins al voltant dels 600mV. Aquest augment inicial ja s'ha apreciat anteriorment però no d'aquest ordre de magnitud tan gran. Aquest canvi pot ser degut a

un temps d'estabilització del senyal insuficient abans d'addicionar el biomaterial al reactor. Així doncs, en els propers experiments amb aigües reals caldrà augmentar el temps de mesura respecte l'utilitzat en les aigües sintètiques abans de començar el tractament.

Després del gran augment inicial i a partir del valor màxim d'ORP es veu que el senyal comença a disminuir molt lentament. Però aquesta disminució és pràcticament insignificant comparada amb la que vàrem observar en el cas amb les aigües sintètiques.

Comparant resultats, el valor màxim de l'ORP en la mostra R1 (623mV) és molt superior als 478mV que es varen mesurar en la solució simple de crom. Aquesta gran diferència pot ser deguda als metalls presents únicament en l'aigua real, com el ferro que té un potencial estàndard de reducció bastant elevat, però també a tota la matriu de components desconeguts de la mostra R1.

Així doncs, els bons resultats obtinguts per al seguiment del procés d'adsorció/reducció amb el potencial redox mostrats en l'estudi d'aigües sintètiques es veuen empitjorats en l'estudi de casos reals. Aquest fet disminueix les aptituds d'aquest paràmetre per utilitzar-lo com a indicador del procés en la primera etapa del tractament.

5.1.3.1.3 Efecte de la temperatura en la mesura d'ORP de la mostra R1

Tot i les grans diferències trobades en el comportament del senyal ORP, la influència de la temperatura segueix present en la mesura del seu senyal.

Per veure clarament el seu efecte es mostra la figura 5.16 on s'observa l'evolució dels dos paràmetres, ORP i temperatura, al llarg de tot el temps de mesura.

Novament coincideixen els cicles diaris de la temperatura amb la repetició de les variacions sofertes pel senyal del potencial redox. L'augment de la temperatura coincideix en el temps amb l'horari diürn i contràriament la seva disminució coincideix amb el nocturn.

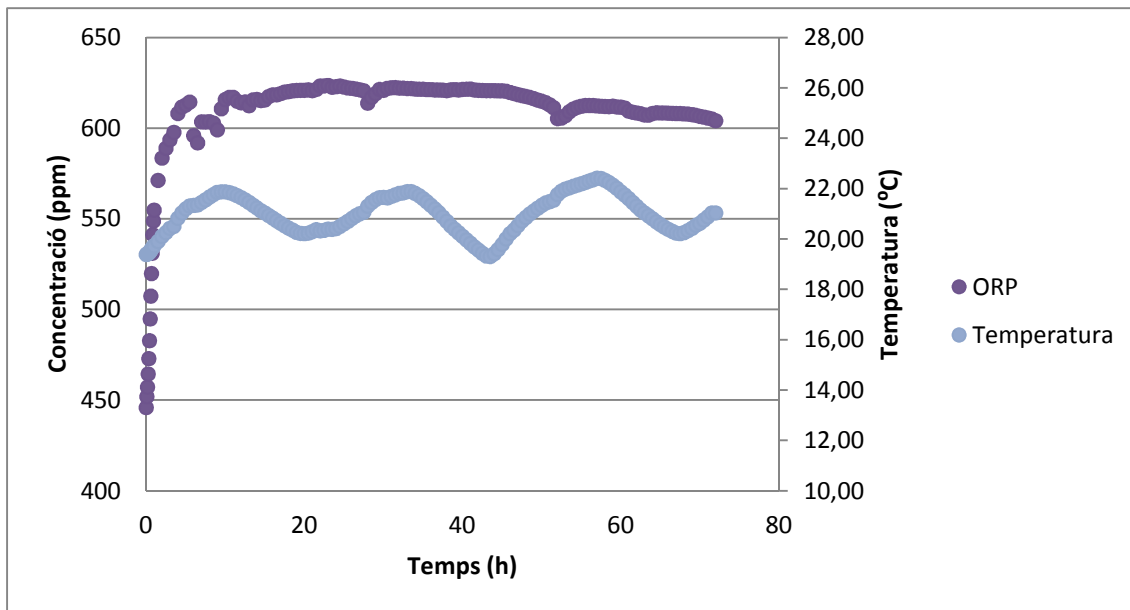


Figura 5.16 – Efecte de la temperatura en l'ORP durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R1

5.1.3.1.4 Variació de la conductivitat durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R1

Per veure l'evolució de la conductivitat s'han representat les seves mesures en funció del temps en la figura 5.17 juntament amb les concentracions de crom total, (VI) i (III).

En la figura 5.17 s'observa com el comportament de la conductivitat és similar als casos d'aigües sintètiques estudiats anteriorment.

La mesura inicial de 3.46mS/cm és superior als valors mesurats en les mostres sintètiques. Això és degut al fet de contenir més metalls dissolts en la solució, com són el ferro, l'alumini i el níquel, els quals augmenten la mesura de la conductivitat en augmentar el contingut iònic de la solució.

En comparar els resultats de la mescla sintètica de crom i coure amb aquesta primera aigua real trobem que la diferència entre les dos mesures és petita. Això és degut a que la mescla sintètica té un pH més baix i per tant el contingut iònic per part dels protons és major. Aquesta diferència en el pH és el que fa que no s'aprecii tant la diferència deguda al major contingut de metalls en l'aigua real. Una altra causa pot ser que els nous metalls de la mostra R1 presenten unes concentracions força baixes.

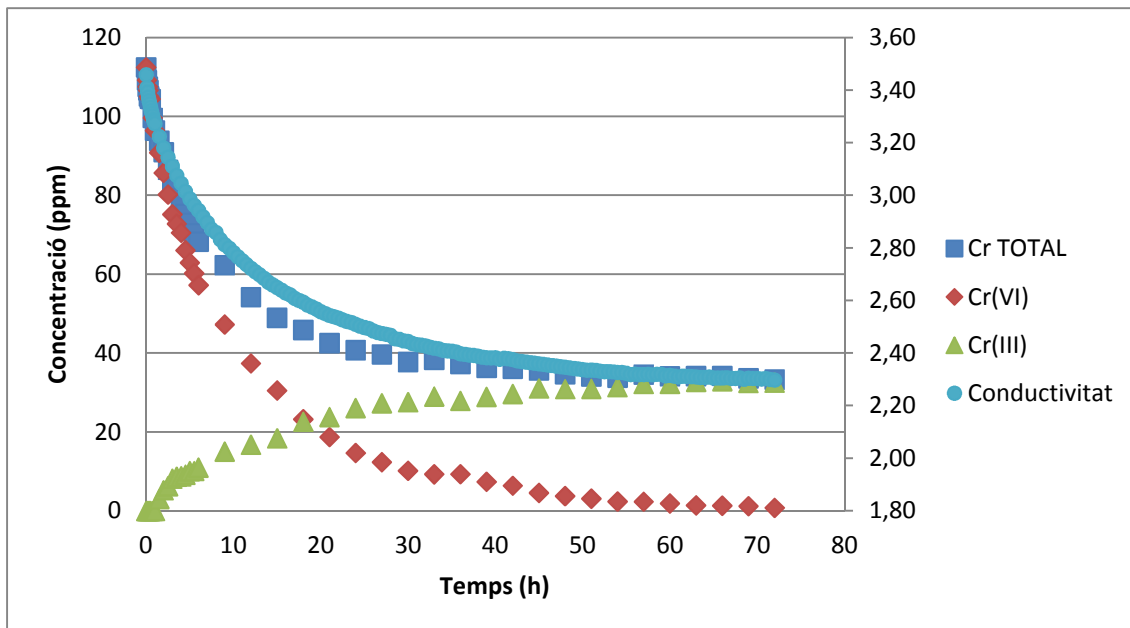


Figura 5.17 – Variació de la conductivitat durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R1

L'últim valor mesurat de la conductivitat és de 2.30mS/cm. Tot i no haver finalitzat la reducció de Cr(VI) la disminució que pateix la conductivitat (1.16mS/cm) és més gran que en els casos de les mostres sintètiques (1.01mS/cm). Aquest fet només pot tenir lloc gràcies a l'eliminació del ferro, ja que com s'ha comentat abans, l'eliminació per adsorció del crom és menor que en els casos d'aigües sintètiques, aproximadament de 10mg/L menys.

Però no és només el ferro eliminat de la solució és el que produeix aquesta major disminució de la conductivitat. També és degut al propi fenomen de reducció, ja que l'augment de la quantitat de metalls que es redueixen (crom i ferro), equival a una major despesa de protons en les reaccions d'oxidació-reducció i per tant la seva concentració disminueix més.

Així doncs la conductivitat en l'estudi de la mostra R1 deixa de seguir únicament el fenomen d'adsorció/reducció del crom, i veu modificada la seva evolució per la cinètica dels altres metalls. Tot i això com a paràmetre sembla que segueix essent un bon indicador pel control i seguiment del procés.

5.1.3.1.5 Variació del pH durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R1

A continuació es presenta la figura 5.18 amb la representació del pH i del crom total, hexavalent i trivalent en funció del temps.

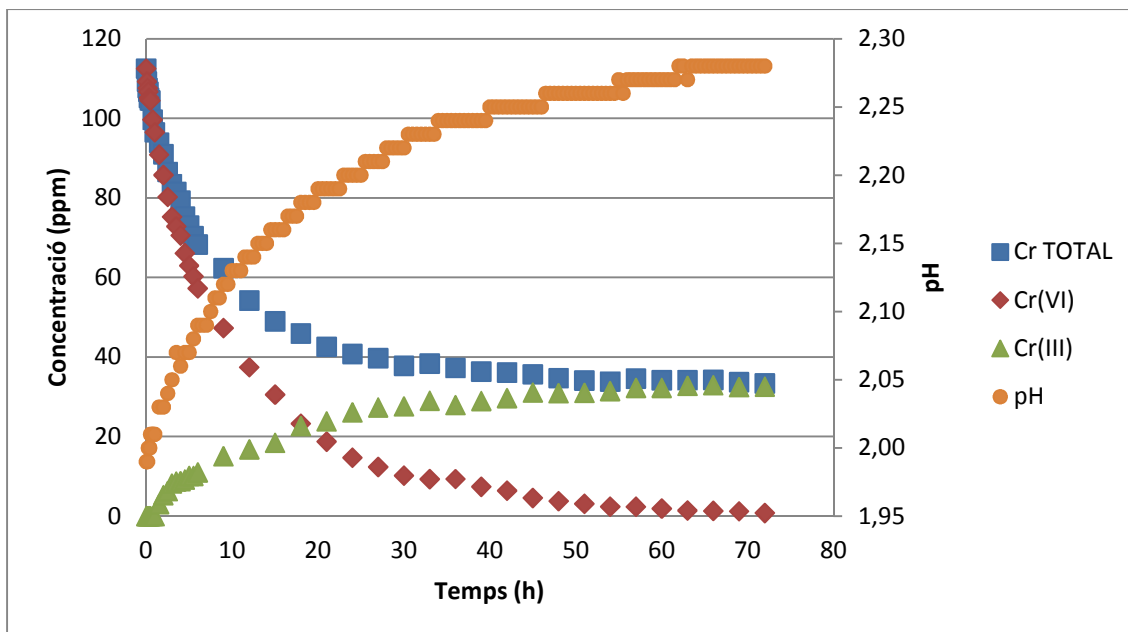


Figura 5.18 – Variació de pH durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R1

Tal com s'ha comentat en l'apartat anterior, en el procés de reducció de la mostra R1 la despesa de protons és major que en les mostres sintètiques degut bàsicament a la major quantitat de metalls per reduir, tant de crom com ferro. Concretament es rebaixa la concentració de protons en 4,98mM. És lògic doncs que l'augment del pH sigui major en aquest cas, passant de 1,99 a 2,28.

Novament el paràmetre del pH serveix per visualitzar l'evolució del procés de reducció. En la figura es veu com en el tram final del procés es redueix molt la seva variació tot i que no s'acaba d'estabilitzar a diferència dels casos anteriors amb les mostres sintètiques. Això és degut a que encara no s'ha arribat al final de la reducció, i per tant segueixen produint-se les semireaccions amb el seu ús de protons associat.

5.1.3.2 Resultats obtinguts en el tractament de la mostra R2

Els resultat obtinguts en aquest experiment es troben en la taula 5.5 on es veuen les diferents concentracions de crom (total, hexavalent i trivalent), coure, ferro, alumini i níquel a més dels paràmetres temperatura, pH, ORP i conductivitat en funció del temps.

Taula 5.5 – Evolució de la reducció/adsorció de Cr(VI) de la mostra R2 a pH 2

Temps (hores)	Cr tot. (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	Cu(II) (mg/L)	Fe(III) (mg/L)	Al(III) (mg/L)	Ni(II) (mg/L)	ORP (mV)	Cond. (mS/cm)	pH	Temp. (°C)
0,00	108,50	108,50	0,00	8,20	8,54	0,66	0,93	540,30	3,38	1,95	20,50
0,08	108,35	108,35	0,00	-	8,54	-	-	543,20	3,34	1,96	20,48
0,17	107,90	107,90	0,00	8,20	8,52	0,66	0,93	546,50	3,32	1,96	20,46
0,25	107,76	107,76	0,00	-	8,54	-	-	550,40	3,30	1,97	20,44
0,33	107,27	107,27	0,00	8,20	8,38	0,66	0,93	555,20	3,29	1,97	20,44
0,42	107,41	107,41	0,00	-	8,53	-	-	560,60	3,28	1,97	20,44
0,50	102,89	102,89	0,00	8,19	8,52	0,66	0,93	566,40	3,26	1,98	20,44
0,75	101,56	101,56	0,00	-	8,47	-	-	582,40	3,23	1,99	20,45
1,00	97,95	97,95	0,00	8,20	8,46	0,66	0,93	596,20	3,21	1,99	20,48
2,00	91,91	91,91	0,00	8,19	8,38	0,66	0,93	622,60	3,12	2,01	20,68
3,12	87,67	87,61	0,06	8,20	8,51	0,66	0,93	634,20	3,05	2,03	21,03
4,12	84,18	82,64	1,54	8,20	8,28	0,66	0,93	637,90	2,99	2,05	21,29
5,12	76,19	73,74	2,45	8,19	8,26	0,65	0,93	640,30	2,93	2,06	21,57
6,12	72,37	68,58	3,79	8,20	8,25	0,66	0,93	641,50	2,88	2,08	21,83
9,12	67,80	56,22	11,58	8,19	8,13	0,66	0,93	641,60	2,77	2,11	21,83
12,12	56,34	45,46	14,12	8,19	8,04	0,66	0,93	639,60	2,67	2,14	22,00
24,12	44,41	21,52	22,89	8,20	7,61	0,66	0,93	631,60	2,47	2,21	20,92
36,12	41,50	9,21	32,28	8,20	7,46	0,66	0,93	624,00	2,36	2,26	23,06
48,12	36,90	4,90	32,00	8,19	7,31	0,66	0,93	616,90	2,30	2,30	22,01
71,62	35,06	0,70	34,36	8,20	6,80	0,66	0,93	602,10	2,24	2,33	21,83
83,62	35,35	0,16	35,19	8,20	6,80	0,65	0,93	594,70	2,23	2,34	23,82
95,62	35,33	0,03	35,30	8,20	6,78	0,66	0,93	588,00	2,26	2,34	21,42

En el segon experiment realitzat amb una mostra real s'ha assegurat la reducció del crom per sota els límits d'abocament i l'arribada al final de la seva reducció allargant el temps de contacte per sobre les 72 hores.

En concret s'ha mantingut la mostra R2 en el reactor i en contacte amb el biomaterial un total de 95.62 hores. Tot i això a la taula s'observa que amb 83.62 hores ja ha finalitzat la reducció del Cr(VI) i s'ha baixat la seva concentració sota els 0.5mg/L.

5.1.3.2.1 Reducció/Adsorció en la mostra R2

Comparant les dues aigües residuals reals estudiades, hom veu que ambdues tenen inicialment una concentració de crom hexavalent molt semblant. En canvi, aquesta segona mostra té una concentració més gran de coure i de ferro. En el cas del níquel i l'alumini, les concentracions són molt petites en les dues aigües residuals.

A continuació en la figura 5.19 s'observa l'evolució de les concentracions de crom total, (VI) i (III) en funció del temps de contacte amb el marro de cafè.

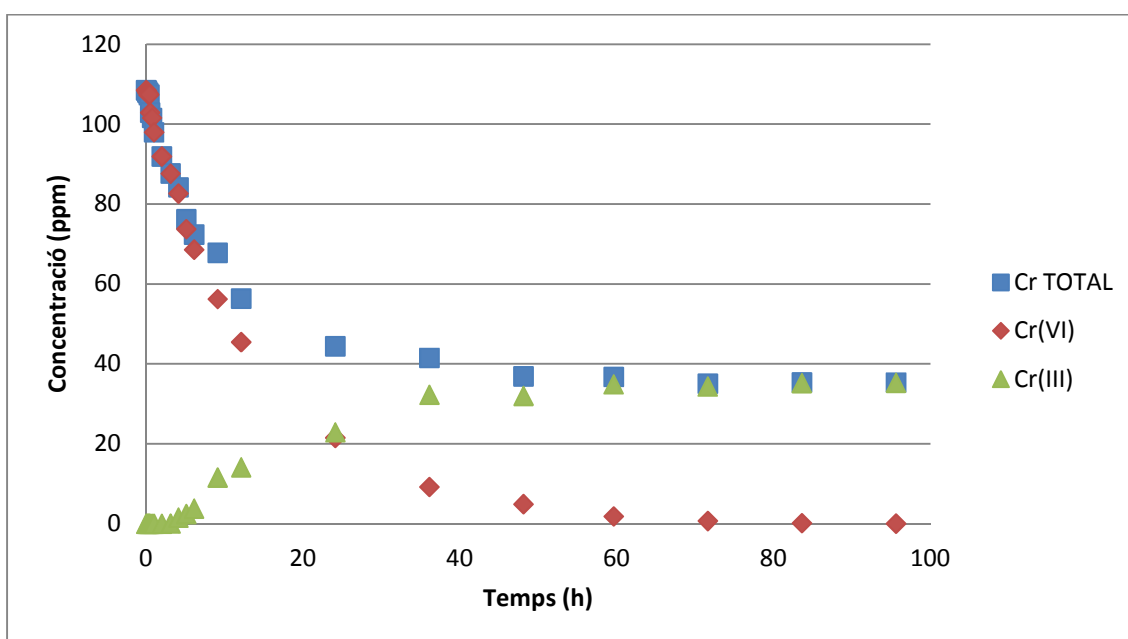


Figura 5.19 – Evolució de la reducció/adsorció del crom de la mostra R2

La cinètica del crom és molt semblant al cas de la mostra R1. La diferència més significativa entre les dues mostres és que en aquesta segona s'obté una adsorció menor del crom total degut a la competència amb els altres metalls, alguns dels quals es troben en major quantitat que en el primer cas estudiat.

Per buscar els competidors s'estudiarà l'evolució dels altres metalls al llarg de tot el procés. En la figura 5.20 es mostren la resta de metalls presents en solució en funció del temps.

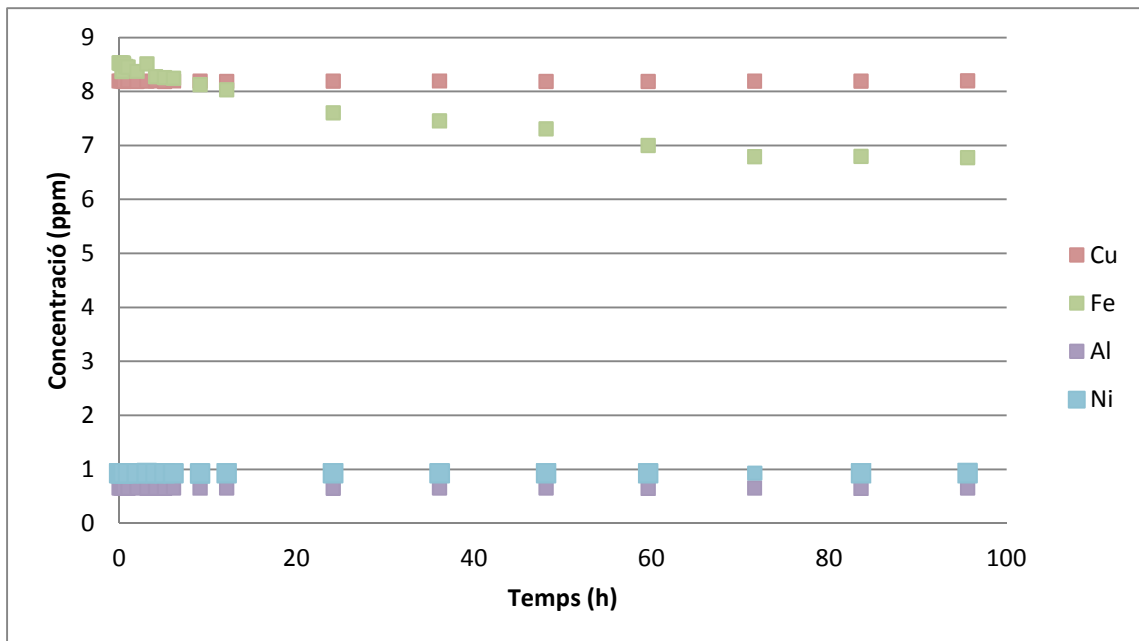


Figura 5.20 – Evolució del Fe total, Cu(II), Ni(II) i Al(III) de la mostra R2

Es veu clarament com el causant de la disminució en l'adsorció del crom és el ferro, ja que novament és l'únic metall que s'elimina. Tenir una major concentració inicial li ha valgut per augmentar la magnitud de la seva adsorció en el marro de cafè en detriment de la del crom.

La resta de metalls (Cu, Al i Ni) segueixen mantenint constant la seva concentració sigui per les condicions d'adsorció desfavorables o per la baixa concentració que presenten.

5.1.3.2.2 Variació del potencial redox durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R2

En la figura 5.21 es mostren els valors mesurats obtinguts pel potencial redox en la mostra R2 en funció del temps. Les mesures del paràmetre s'han representat juntament amb les concentracions del ferro i dels diferents estats d'oxidació del crom.

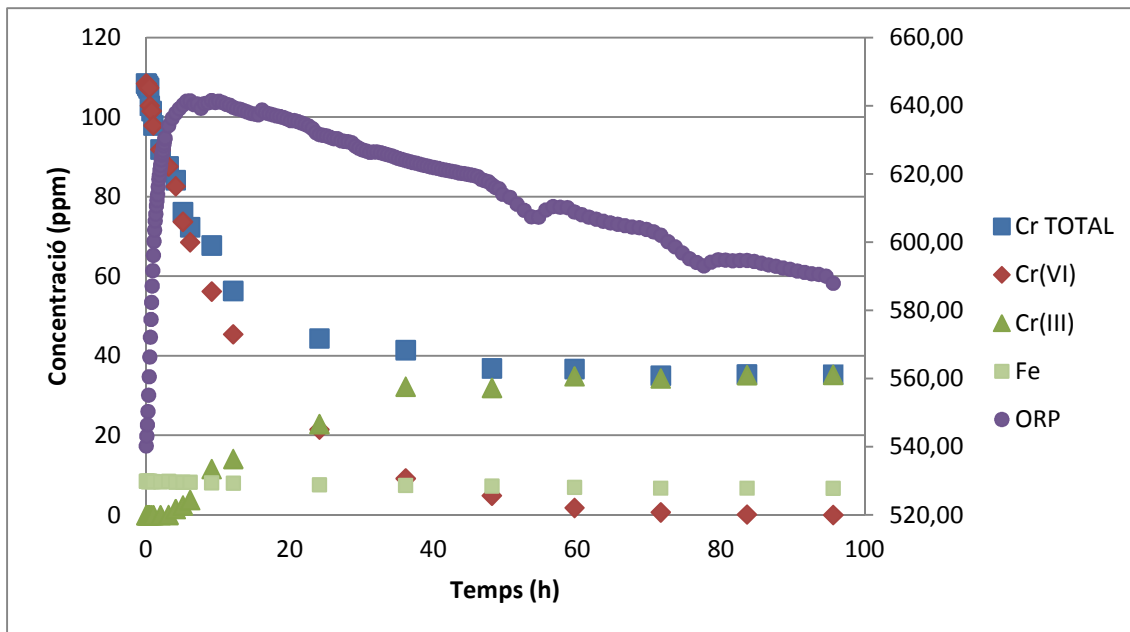


Figura 5.21 – Variació de l'ORP durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R2

Cal recordar que en la mostra R1 s'ha vist que l'ORP necessitava d'un major temps de mesura inicial per estabilitzar el seu senyal. Per tant s'ha allargat aquest temps abans de començar l'experiment per obtenir un senyal més ajustat.

En la mostra R1 s'ha utilitzat el mateix temps d'estabilització del senyal que en les mostres sintètiques i l'ORP inicial ha estat de 446mV.

En canvi en la mostra R2 el valor inicial està al voltant dels 540mV, moment en el que la lectura en el mesurador multiparamètric mostra una variació molt lenta. Tot i això s'obté igualment un gran salt inicial durant les primeres hores després de començar el tractament. Aquesta vegada arribant a uns valors màxim de potencial redox majors que en el cas de la primera mostra real, de l'ordre de 640mV. Segurament una part d'aquest augment és degut a la major quantitat de ferro dissolt en l'aigua residual.

En aquest segon experiment s'observa una major disminució del senyal ORP, de 50mV aproximadament, des del seu valor màxim fins al seu valor final. Tot i no mostrar l'evolució obtinguda en les mostres sintètiques, aquesta disminució és suficient per indicar la reducció i eliminació del crom hexavalent.

5.1.3.2.3 Variació de la conductivitat durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R2

Per veure l'evolució de la conductivitat, s'ha representat en la figura 5.22 aquest paràmetre en funció del temps, juntament amb les concentracions de ferro i crom (total, hexavalent i trivalent).

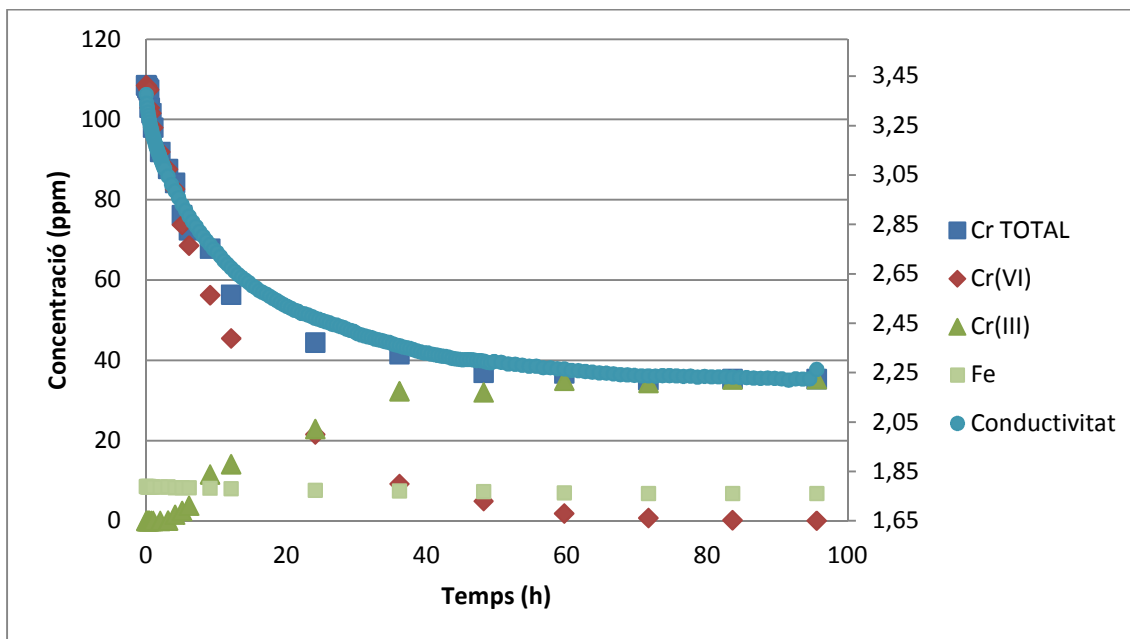


Figura 5.22 – Variació de la conductivitat durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R2

Tant en el gràfic com en els valors de la taula es veu que els resultats obtinguts en l'estudi de la mostra R2 són molt semblants als de la mostra R1.

A diferència de l'ORP, la conductivitat segueix mostrant els resultats d'una forma clara i entenedora al llarg del temps, indicant l'evolució del fenomen d'adsorció durant tot el procés. La conductivitat principalment ve marcada per l'eliminació del crom i la seva reducció. L'efecte del ferro en comparació al del crom és molt petit.

5.1.3.2.4 Variació del pH durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R2

A continuació es mostra la figura 5.23 amb la representació del pH i dels diferents estats d'oxidació del crom en funció del temps.

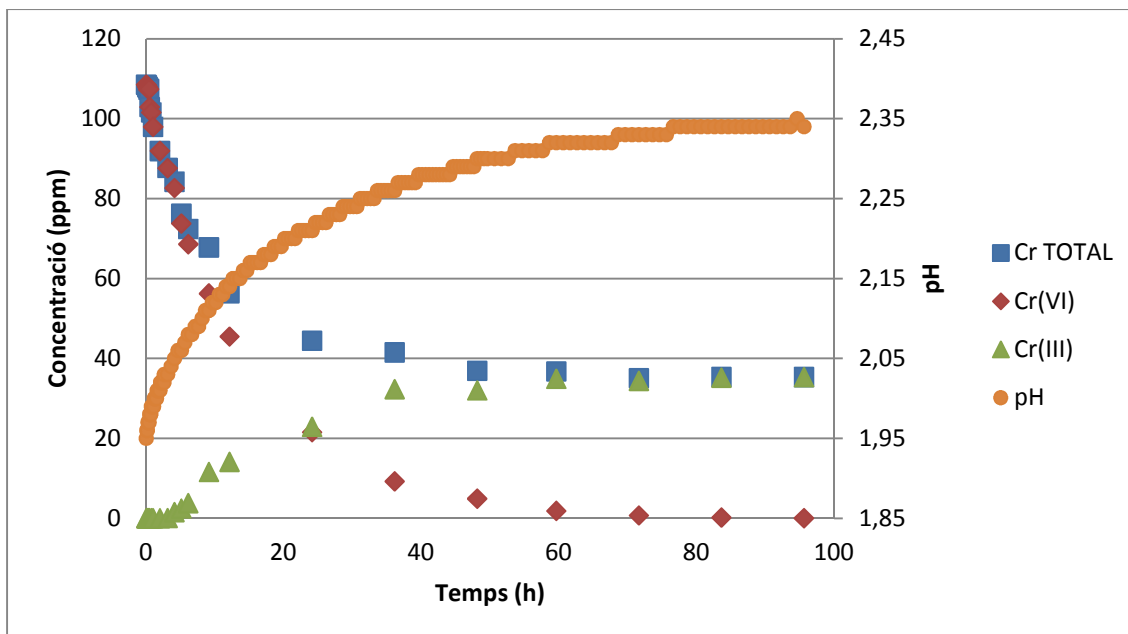


Figura 5.23 – Variació del pH durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R2

L'augment de pH que s'observa en el gràfic, de 1,95 a 2,34, és més gran que el obtingut en la mostra R1. El motiu d'aquesta diferència és la major reducció tant del crom hexavalent com del ferro trivalent en la mostra R2. El fet que el Fe(III) es redueixi més va lligat a la seva concentració inicial, la qual és més gran que en la mostra R1.

En aquest cas, en arribar al punt d'equilibri i reduir completament el Cr(VI) allargant el temps de contacte, s'observa com el pH al tram final es manté estable durant més hores que en l'experiment anterior, marcant clarament la fi de la reducció del Cr(VI).

5.1.3.3 Resultats obtinguts en el tractament de la mostra R3

Els resultats obtinguts en l'últim experiment amb aigües reals es troben a la taula 5.6 on es veuen les diferents concentracions de crom (total, hexavalent i trivalent), coure, ferro, alumini i níquel a més dels paràmetres temperatura, pH, ORP i conductivitat en funció del temps.

Tal com es pot veure en la taula 5.6, aquesta última mostra real té una concentració de Cr(VI) inicial més gran que en els altres dos casos, concretament de 147.18mg/L. Aquest fet fa que sigui necessari un major temps de contacte per complir amb la concentració límit de 0.5mg/L. Han calgut més de 6 dies per deixar la concentració de crom hexavalent per sota aquesta limitació.

En canvi el fenomen d'adsorció amb 78 hores es veu que ha acabat, ja que les concentracions de crom i ferro total a partir d'aquest punt ja no disminueixen més, tal com s'observa en la taula 5.6.

Taula 5.6 – Evolució de la reducció/adsorció de Cr(VI) de la mostra R3 a pH 2

Temps (hores)	Cr tot. (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	Cu(II) (mg/L)	Fe(III) (mg/L)	Al(III) (mg/L)	Ni(II) (mg/L)	ORP (mV)	Cond. (mS/cm)	pH	Temp. (°C)
0,00	147,18	147,18	0,00	8,01	5,51	0,99	1,23	612,70	3,29	1,96	20,79
0,08	139,74	139,74	0,00	8,01	5,50	-	1,22	613,80	3,26	1,97	20,82
0,17	139,62	139,62	0,00	8,01	5,49	-	1,22	617,10	3,24	1,97	20,85
0,25	139,95	139,95	0,00	-	5,48	-	-	620,80	3,22	1,98	20,87
0,33	138,32	138,32	0,00	-	5,46	-	-	623,90	3,21	1,98	20,89
0,42	134,57	134,57	0,00	-	5,42	-	-	626,10	3,19	1,98	20,92
0,50	136,95	136,95	0,00	7,98	5,41	0,99	1,22	627,60	3,18	1,99	20,93
0,75	133,37	133,37	0,00	-	5,40	-	-	630,00	3,15	2,00	20,97
1,00	130,62	130,62	0,00	7,97	5,37	-	-	630,60	3,12	2,01	21,01
2,00	122,71	122,71	0,00	-	5,31	-	-	633,80	3,03	2,03	21,07
4,00	108,49	103,68	4,81	-	5,17	-	-	626,80	2,89	2,07	21,77
6,00	98,22	88,07	10,15	7,94	5,15	-	1,22	629,60	2,77	2,11	22,26
12,00	77,21	61,26	15,95	-	4,95	0,99	-	624,30	2,60	2,20	21,87
18,00	68,04	44,31	23,73	-	-	-	-	608,40	2,45	2,26	20,56
24,00	60,11	35,57	24,53	7,95	4,58	-	-	604,20	2,34	2,31	21,87
30,00	57,35	27,66	29,69	-	-	-	-	606,90	2,29	2,35	22,62
36,00	53,42	21,91	31,51	-	4,34	-	-	605,90	2,24	2,39	22,21
42,00	50,57	17,37	33,20	-	-	-	-	601,70	2,20	2,42	21,06
48,00	50,01	14,69	35,32	8,01	4,05	-	-	601,10	2,17	2,44	21,76
54,10	47,16	11,34	35,82	-	-	-	-	598,40	2,14	2,47	23,03
60,10	46,37	8,33	38,03	-	3,85	-	-	592,10	2,11	2,49	22,58
66,10	46,44	8,17	38,27	-	-	-	-	589,70	2,08	2,51	21,00
72,10	45,75	7,27	38,48	7,98	3,71	0,99	-	582,50	2,07	2,53	22,13
78,10	45,18	5,93	39,25	-	-	-	-	584,60	2,06	2,54	22,82
84,10	45,42	4,86	40,56	-	3,57	-	-	584,30	2,04	2,55	22,16
90,10	45,09	4,51	40,58	-	-	-	-	578,00	2,02	2,57	20,63
96,10	44,39	3,58	40,80	7,99	3,50	-	1,23	578,60	2,02	2,58	21,48
102,10	44,49	2,75	41,74	-	-	-	-	577,20	2,02	2,59	22,93
108,10	45,27	2,01	43,26	-	3,48	-	-	575,40	2,01	2,60	22,49
111,10	44,94	1,70	43,24	-	-	-	-	576,60	2,01	2,60	21,59
114,10	45,02	1,60	43,41	-	-	0,99	-	576,30	1,99	2,60	20,78
117,10	45,11	1,35	43,76	-	-	-	-	574,90	1,99	2,61	20,07
119,10	44,97	1,14	43,83	-	3,44	-	-	572,60	1,98	2,61	19,74
131,10	45,38	0,84	44,53	-	-	-	-	573,20	1,98	2,62	18,86
137,10	45,28	0,67	44,61	-	-	-	-	572,60	1,97	2,62	18,42
143,10	45,23	0,59	44,63	-	3,42	-	-	569,20	1,97	2,62	17,98
149,10	45,85	0,43	45,42	-	-	-	-	563,70	1,97	2,63	18,05
155,10	45,56	0,35	45,20	-	-	-	-	568,10	1,96	2,63	18,01
161,10	45,59	0,29	45,30	-	-	-	-	564,50	1,97	2,63	17,94
165,10	46,01	0,22	45,78	8,01	3,41	0,99	1,23	561,80	1,98	2,64	18,98
170,10	45,77	0,24	45,53	8,01	3,39	0,99	1,23	553,90	1,99	2,64	20,43

5.1.3.3.1 Reducció/Adsorció en la mostra R3

Novament s'ha representat en la figura 5.24 les concentracions del crom (VI), (III) i total en funció del temps per veure la cinètica del crom i comparar si hi ha alguna diferència amb les altres mostres estudiades.

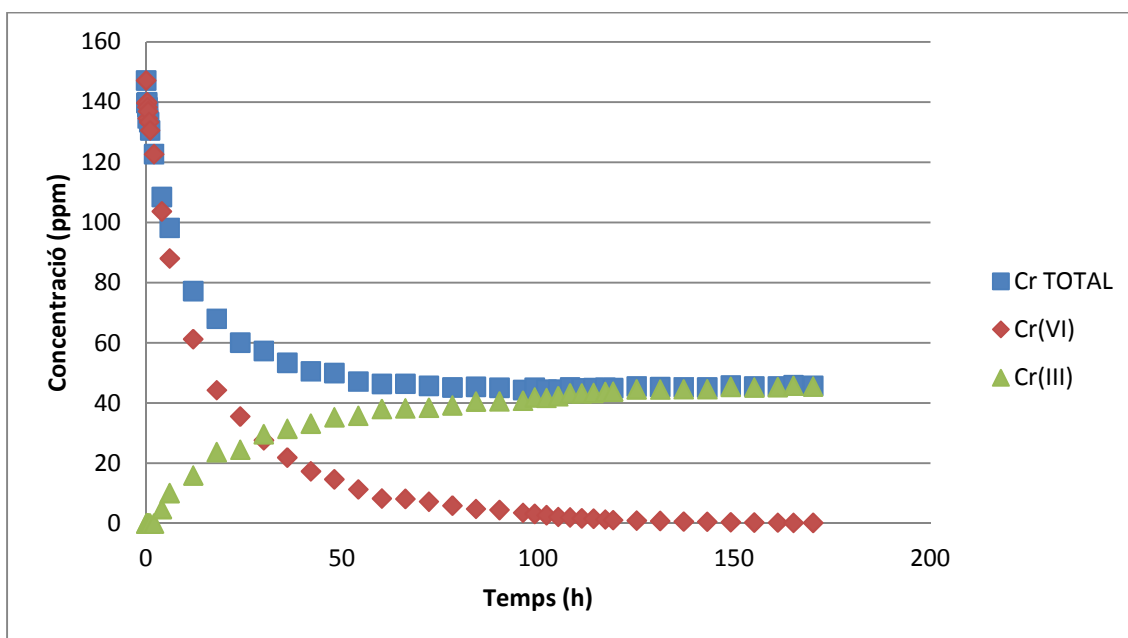


Figura 5.24 – Evolució de la reducció/adsorció del crom de la mostra R3

S'observa que la cinètica de la mostra R3 s'allarga molt més comparada amb els casos anteriors, i que per reduir la concentració del crom hexavalent fins al límit fixat en 0.5mg/L cal gairebé el doble de temps. El motiu de l'augment en el temps necessari per a la reducció és que es segueix treballant amb la mateixa quantitat de bioadsorbent per tractar una major concentració inicial de Cr(VI).

En canvi l'adsorció acaba molt abans que la reducció. S'observa en l'evolució del crom total en el gràfic. Aquest s'estabilitza al voltant de les 78 hores i els 45mg/L de crom total. L'eliminació total de crom és superior que en els dos casos anteriors. Això és degut a la major concentració del metall en la solució que afavoreix la seva adsorció en la superfície del marro de cafè.

També s'ha estudiat la cinètica dels altres metalls presents en l'aigua residual. En la figura 5.25 es mostren les concentracions de coure, ferro, alumini i níquel en funció del temps.

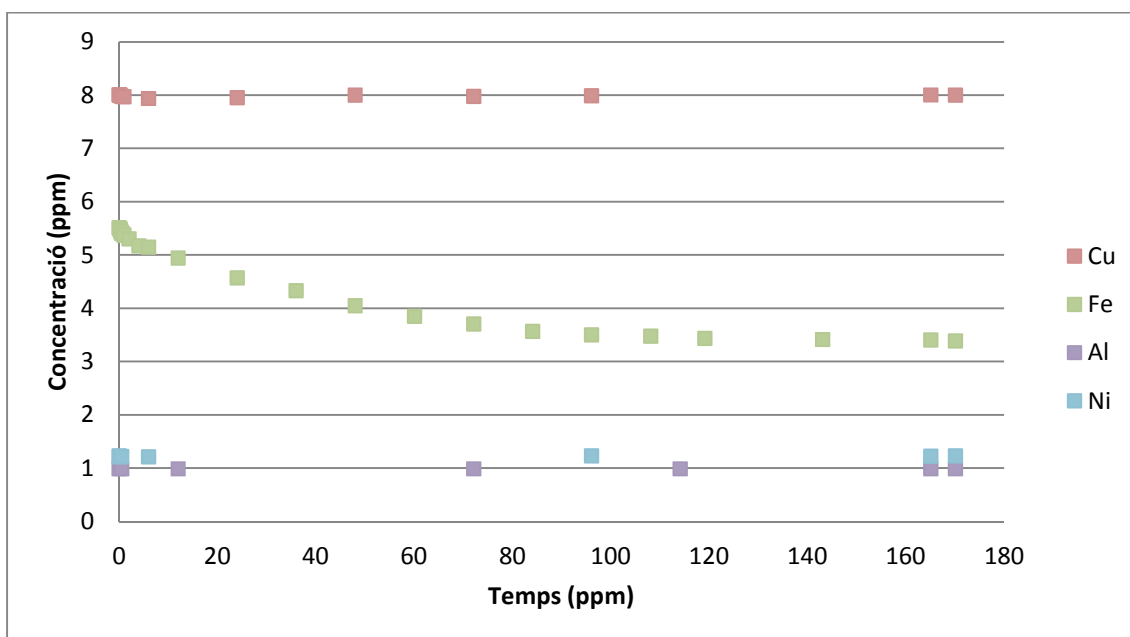


Figura 5.25 – Evolució del Cu(II), Fe total, Ni(II) i Al(III) de la mostra R3

El comportament del coure, níquel i alumini és idèntic al de les dos primeres aigües reals. Aquests metalls en trobar-se en una concentració molt baixa i en condicions de pH desfavorables per a la seva adsorció no varien al llarg de tot el procés. En canvi el ferro sí que s'adsorbeix i conseqüentment es converteix en un competidor pel crom.

5.1.3.3.2 Variació del potencial redox durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R3

La figura 5.26 mostra les mesures de potencial de reducció en funció del temps, a més també s'ha representat la temperatura.

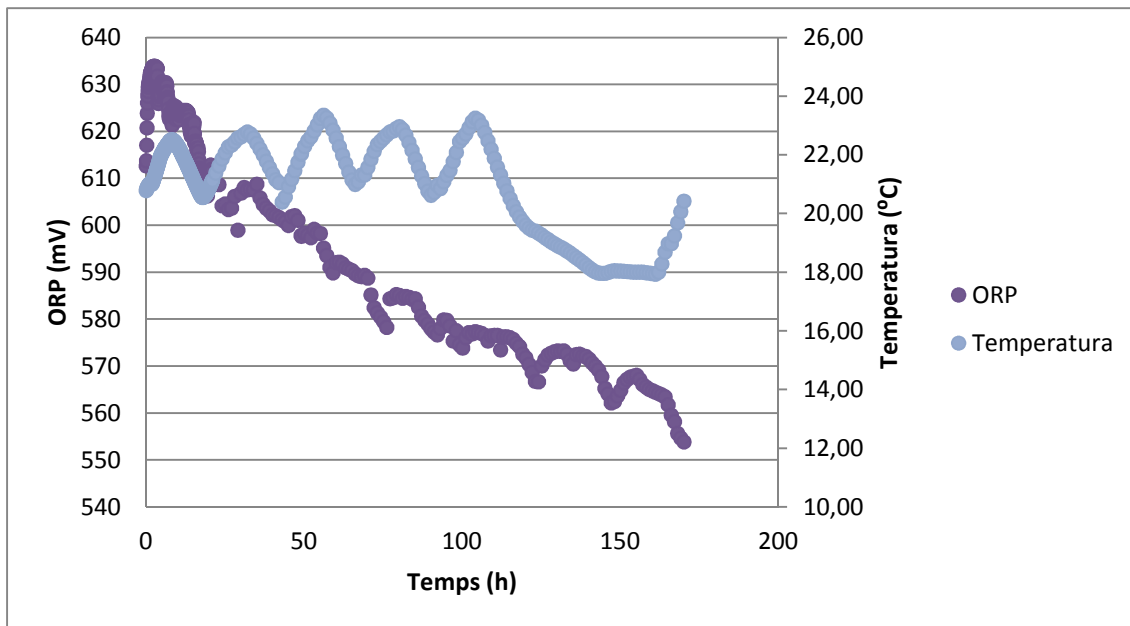


Figura 5.26 – Variació de l'ORP i la temperatura durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R3

En aquest últim experiment amb aigües reals es torna a apreciar l'augment inicial del senyal ORP en addicionar el marro al reactor. En comparació als dos primers casos s'observa com aquest increment s'inicia des d'un valor més alt i per tant l'augment que pateix és menor. Això és degut a que el temps de mesura anterior a l'inici de l'experiment per obtenir un senyal dels paràmetres estable es va allargar molt.

Tot i tenir una major concentració de Cr(VI) no s'aprecien valors d'ORP molt més grans que els obtinguts en els casos anteriors. Probablement degut a altres components en l'aigua residual que fan disminuir el potencial redox.

En la figura 5.26 s'observa com el senyal ORP oscil·la molt més que en els casos anteriors estudiats. Però no és només per que s'ha realitzats durant més dies, i per tant l'efecte de la temperatura es repeteix més vegades, sinó que a diferència dels altres casos estudiats sembla que els fenòmens que es produeixen durant el procés fan que la disminució de l'ORP no sigui continua.

El fet que durant els dos últims dies la temperatura baixi fins els 18 graus i deixi d'oscil·lar és degut a que l'experiment té lloc durant el cap de setmana. Per tant els sistemes de calefacció estan apagats.

Finalment es pot afirmar que el senyal ORP en les mostres reals mostra una resposta diferent que en les mostres sintètiques, en les quals segueix la reducció del crom hexavalent. En canvi en les aigües residuals reals, degut possiblement a altres components que afecten el potencial redox, no mostra un seguiment tant clar de la reducció del Cr(VI) i del Fe(III).

Tot i això observem una disminució del senyal durant tot el tractament. Fet que converteix a l'ORP en un possible candidat per controlar el procés de bioadsorció. Sempre i quan anteriorment es caracteritza completament l'aigua residual i s'estudiés el valor mínim d'ORP necessari per considerar aquella aigua residual complidora de les prohibicions i limitacions imposades pel seu abocament.

Davant d'aquest panorama de repetibilitat de les característiques de l'efluent a tractar d'una mateixa indústria, el potencial redox es podria convertir en un bon indicador per conèixer quan s'arriba a la fi de la primera etapa (reducció/adsorció).

5.1.3.3 Variació de la conductivitat durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R3

La figura 5.27 mostra les mesures de la conductivitat en funció del temps, a més també s'han representat les concentracions de ferro, crom total, (VI) i (III).

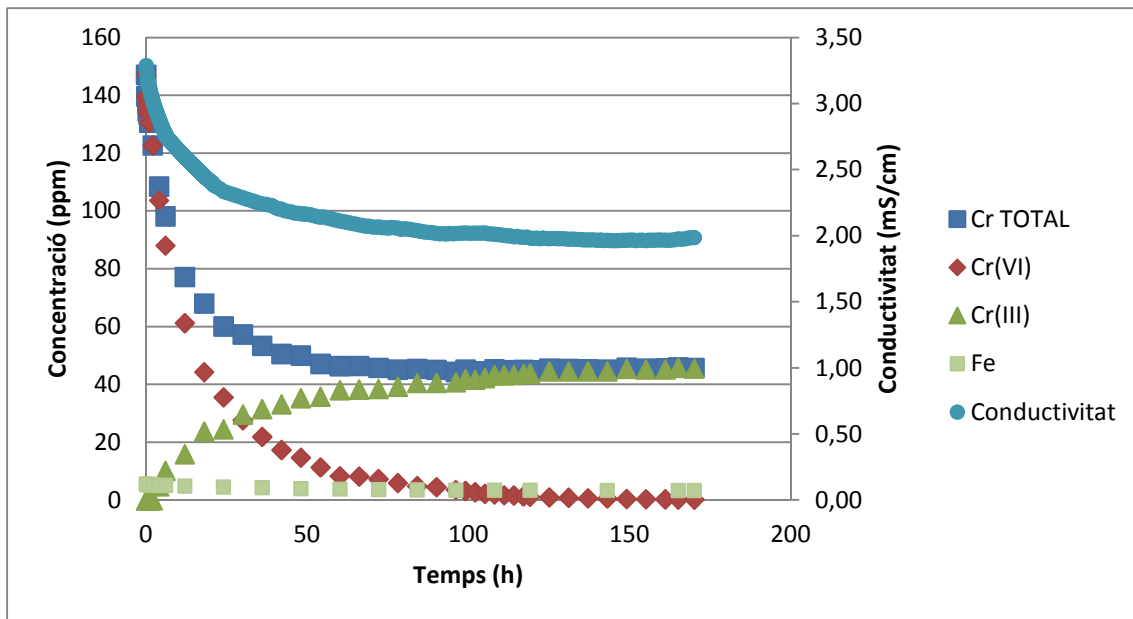


Figura 5.27 – Variació de la conductivitat durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R3

Si es compara la diferència entre la conductivitat inicial i final amb les mesures de les altres mostres reals (R1 i R2), s'observa que aquesta diferència és major en el tractament de la mostra R3. Això mostra que en el procés s'ha aconseguit una major eliminació de metalls. Sobretot per part del crom, el qual al trobar-se en major concentració presenta una major adsorció en el marro de cafè.

La conductivitat ens mostra l'eliminació dels metalls presents en la solució, convertint-se en un molt bon indicador del fenomen d'adsorció. Quan les concentracions de crom total i de ferro deixen de disminuir, la conductivitat també queda fixada en el mateix valor. Però per altra banda, no es pot saber el moment en què la reducció ha finalitzat o bé s'ha arribat a valors de concentració de Cr(VI) per sota la limitació vigent (0.5 mg/L).

La conductivitat és un paràmetre que pot ajudar a controlar el fenomen d'adsorció durant el tractament per mitjà de biomaterials. Però no ens indicarà el moment en que l'aigua residual és a punt per passar a la segona etapa.

5.1.3.3.4 Variació del pH durant la reducció/adsorció del Cr(VI) en la mostra R3

La figura 5.28 mostra les mesures del pH en funció del temps.

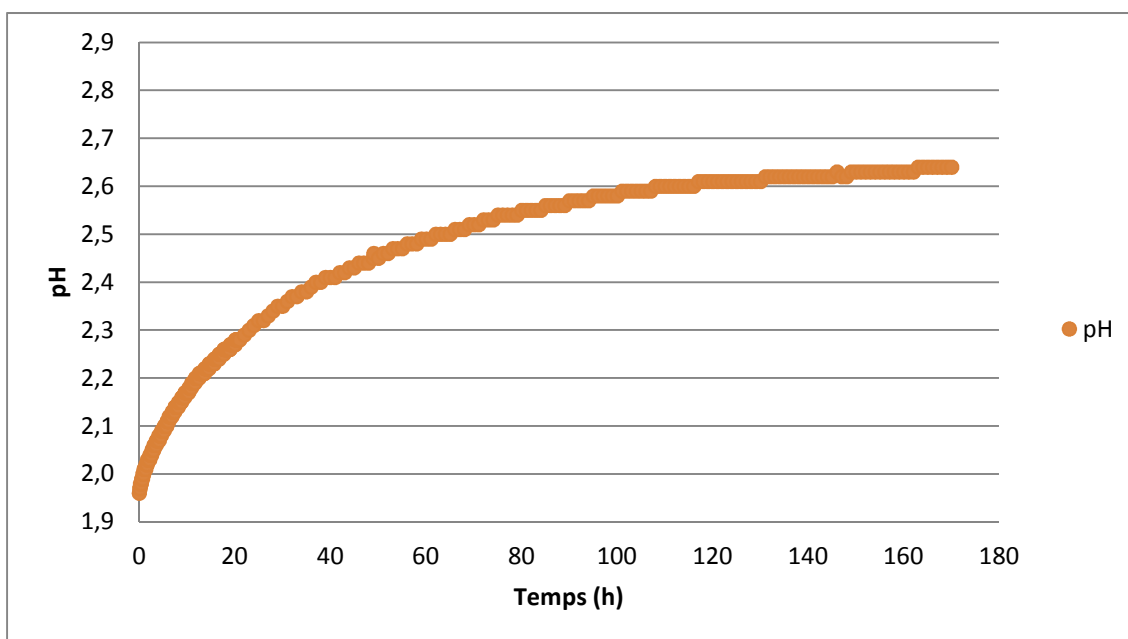


Figura 5.28 – Variació del pH durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R3

En aquest últim experiment, el increment de pH és el més gran que s'ha mesurat en totes les aigües tractades tant sintètiques com reals. El motiu és simple, aquesta tercera aigua residual és la que té una concentració de crom hexavalent més gran. Per arribar al mateix límit d'abocament caldrà una reducció major i per tant un major nombre de protons.

D'aquesta manera es veu com el pH està estretament relacionat amb el fenomen de reducció. Inicialment el seu increment és més gran degut a la major concentració de Cr(VI) i la conseqüent major reducció. En canvi a mesura que va desapareixent el crom hexavalent de la solució, també ho fan els protons i el pH no augmenta tant.

Els protons també poden ser adsorbits en la superfície del marro de cafè ajudant a augmentar el pH. Però en el tram final del tractament el marro ja té ocupats la majoria dels seus llocs actius i l'adsorció ha finalitzat. Llavors la variació que pateix el pH es deguda únicament a la reducció del crom hexavalent que queda en la solució.

Finalment si s'observa el valor de pH en les últimes hores del procés es veu que quasi no varia, indicant que el procés de reducció esta finalitzant i per tant que no queda Cr(VI) en la solució. Així doncs el pH és un paràmetre que ens pot ajudar a fer el seguiment del fenomen de reducció durant el tractament per mitjà de biomaterials.

5.1.4 DISCUSSIÓ GENERAL

La proposta de tecnologia basada en l'ús del marro de cafè com a adsorbent pel tractament d'aigües residuals contaminades principalment amb Cr(VI) ha estat provada amb dues aigües sintètiques i tres mostres reals proveïdes per una indústria de recobriments de superfícies.

5.1.4.1 Viabilitat de la bioadsorció en el tractament de residus industrials

El resum dels resultats obtinguts es mostren en la taula 5.7 següent, on s'observen les diferents concentracions inicials dels metalls abans del tractament i les concentracions finals que s'obtenen després de finalitzar la primera etapa del procés.

Taula 5.7 – Resum de resultats obtinguts amb l'etapa de bioadsorció

METALL	Simple	Mescla	R1	R2	R3
Condicions inicials	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Cr(VI)	108,15	103,04	112,49	108,50	147,18
Cr(III)	0	0	0	0	0
Cu	-	12,96	5,04	8,20	8,01
Fe	-	-	4,24	8,54	5,51
Ni	-	-	1,04	0,93	1,23
Al	-	-	0,90	0,66	0,99
Bioadsorció					
Cr(VI)	0,11	0,18	0,80	0,03	0,24
Cr(III)	13,45	12,99	32,54	35,30	45,33
Cu	-	12,96	5,04	8,20	8,01
Fe	-	-	3,64	6,78	3,39
Ni	-	-	1,04	0,93	1,23
Al	-	-	0,90	0,66	0,99

En la taula es veu com s'obté una gran eliminació del Cr(VI) en totes les mostres. També en tots els casos, menys en la mostra R1, s'assoleixen concentracions respecte al Cr(VI) per sota els límits regulats per l'abocament d'aigües. En la mostra R1 no és així perquè el temps de contacte va ser insuficient ja que es va utilitzar el mateix temps que en les dues mostres sintètiques (72 hores).

Això demostra que la proposta de tecnologia basada en l'ús de marro de cafè pot substituir la tecnologia actual de l'indústria perquè compleix els mateixos objectius ja que l'aplicació de l'electròlisi en la primera etapa del procés de tractaments reals és bàsicament reduir tot el Cr(VI).

A més a més l'aplicació de la bioadsorció compte amb l'avantatge d'utilitzar materials de molt baix cost i d'eliminar una part dels metalls per adsorció, els quals no hauran de ser tractats posteriorment en la segona etapa de precipitació.

5.1.4.2 Control i seguiment del procés en la seva aplicació industrial

Per l'aplicació industrial d'aquesta tecnologia basada en l'ús del marro de cafè cal un mètode per al seguiment i control del procés d'adsorció/reducció sense la necessitat d'analitzar l'aigua tractada. En aquesta proposta s'ha optat per l'ús de sensors.

En el present estudi s'ha treballat amb tres paràmetres capaços de variar el seu senyal en el transcurs del tractament. Aquests són la conductivitat, ORP i pH.

En el cas de la conductivitat s'ha demostrat que la seva mesura serveix per conèixer l'estat del fenomen d'adsorció. El seu senyal mesura el contingut iònic de la solució i s'ha observat com varia amb l'eliminació dels metalls tant en l'estudi de mostres sintètiques com reals.

En canvi el senyal ORP i el pH estan relacionats amb el fenomen de reducció. El potencial de reducció o ORP és una mesura de la tendència d'una espècie a adquirir electrons i per tant de ser reduïda. En l'estudi de les mostres sintètiques s'ha observat com el potencial redox varia en relació al procés de reducció. Però en l'estudi de les mostres reals aquest comportament no és tant clar i l'associació de les mesures obtingudes amb l'evolució del fenomen de reducció es complica. El senyal ORP és bàsicament una mesura de la transferència d'electrons i aquesta es veu afectada per la resta de components que no són metalls pesants presents en l'aigua residual.

A diferència de l'ORP, el pH mostra el mateix comportament en totes les mostres estudiades. El pH augmenta a mesura que avança la reducció degut a que està inversament relacionat amb la quantitat de protons presents en la solució, els quals són necessaris per que es produeixi la reacció d'oxidació-reducció.

En l'aplicació industrial el fenomen que ens interessa tenir controlat és el de reducció ja que el principal objectiu de la primera etapa és el d'eliminar tot el Cr(VI) de l'aigua contaminada. La resta de metalls es podran tractar en la segona etapa de precipitació química.

Per controlar quan finalitza la reducció del crom hexavalent el pH podria ser un bon indicador, ja que la seva estabilització significa que la concentració de protons resta constant i per tant la reducció ha finalitzat. Tot i això, la possibilitat d'utilitzar el pH com a indicador queda limitada a tractaments a pH lliure, és a dir amb únicament un ajustament del pH inicial en el pretractament del residu. En el cas de mantenir el pH constant per mitjà d'un dosificador l'opció lògicament queda descartada.

Finalment, l'ús de l'ORP per controlar la finalització del fenomen de reducció és possible ja que la tendència general del potencial redox és disminuir a mesura que la reducció avança. Per tant, en el cas particular d'una indústria caldria realitzar un estudi previ per conèixer el valor de l'ORP mínim equivalent a l'eliminació del Cr(VI) de l'aigua residual i poder així utilitzar el paràmetre per seguir el procés.

5.2 SEGONA ETAPA: PRECIPITACIÓ QUÍMICA

Tot seguit es presenten els resultats obtinguts en els experiments realitzats en la segona etapa del tractament, on s'eliminaran tots els metalls pesants que restin en la solució per mitjà de la precipitació.

Un dels avantatges del tractament basat en marro de cafè davant d'altres tractaments convencionals és el seu baix cost. De la mateixa manera, la precipitació química és un dels mètodes d'eliminació de metalls més barats. Per tal d'aconseguir un cost mínim en el conjunt del procés s'ha realitzat l'optimització del volum de floculant utilitzat, per tal que la concentració final de metalls estigui per sota del límit d'abocament.

Aquest segon tractament s'ha realitzat en les cinc solucions resultants després de l'etapa de bioadsorció. En finalitzar l'estudi de la primera etapa cada mostra, després de filtrar-la per separar el residu sòlid de l'aigua tractada, s'ha guardat per a ser tractada per coagulació/floculació i obtenir els metalls precipitats.

A la taula 5.8 es mostren les concentracions de metall inicials abans del tractament en la segona etapa per precipitació química.

Taula 5.8 – Concentracions abans del tractament per precipitació

MOSTRES		[Cr total] (mg/L)	[Cr(VI)] (mg/L)	[Cr(III)] (mg/L)	[Cu(II)] (mg/L)	[Fe(III)] (mg/L)	[Ni(II)] (mg/L)	[Al(III)] (mg/L)
SINTÈTIQUES	Simple	13,56	0,11	13,45	-	-	-	-
	Mescla	13,16	0,18	12,99	12,98	-	-	-
REALS	R1	33,34	0,80	32,54	5,38	3,64	1,07	0,90
	R2	35,33	0,03	35,30	8,20	6,78	0,93	0,66
	R3	45,77	0,24	45,53	8,01	3,39	1,23	0,99

S'observa clarament com el crom hexavalent ha estat eliminat en la primera etapa, restant en solució metalls que poden ser precipitats fàcilment. Entre ells es diferencien dos grups segons si compleixen la limitació d'abocament.

El ferro, níquel i alumini estan limitats a 10, 5 i 20mg/L respectivament. Així doncs ja compleixen amb les condicions necessàries per ser abocats al sistema de sanejament públic. En canvi el crom total i el coure no compleixen amb les seves respectives regulacions fixades ambdues a 3mg/L.

5.2.1 METODOLOGIA

L'estudi d'aquesta segona etapa del tractament s'ha dividit en dues parts. En la primera s'ha optimitzat el volum de floculant per mitjà d'una prova de precipitació, anomenada jar test, per cada mostra estudiada. Després, en una segona part, s'ha comprovat la seva efectivitat en el reactor.

5.2.1.1 Prova de precipitació

S'han preparat solucions de sulfat d'alumini ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) i clorur de ferro(III) (FeCl_3), a 20g/L i 6g/L respectivament, per utilitzar com a agents floculants. Per comprovar l'efecte que tenen en la precipitació dels metalls de les aigües residuals després del procés de bioadsorció caldrà realitzar proves a petita escala.

Per cada mostra a estudiar s'hauran de realitzar els següents passos. Primer de tot s'agafaran 50mL de la mostra que correspongui i es posaran a agitar a 60rpm. Llavors s'addicionarà molt lentament gota a gota una solució 10% NaOH fins arribar a pH 9.

Després s'afegirà a la mostra un cert volum de floculant i es reajustarà el pH per què torni a ser de 9. En principi els volum afegits seran de 0, 0.05, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 i 4mL, tot i que el volum òptim pot ser major. Per això serà important comprovar les concentracions finals dels metalls després de la prova. Aquest procés s'haurà de repetir un cop per cada volum diferent a utilitzar i per cada floculant diferent que es vulgui estudiar.

Després de l'addició del floculant i el reajustament del pH es deixarà la solució en agitació a 60rpm durant 20 minuts. Un cop acabat el temps, es deixarà la solució en repòs durant 1 hora per a què tingui lloc la precipitació i la formació de flocs.

Finalment es filtrarà la solució per separar-la del precipitat i a continuació s'acidificarà fins a un pH proper a 3 per poder determinar la concentració dels metalls.

5.2.1.2 Tractament amb tanc agitat

Després de la prova de precipitació a petita escala, s'ha comprovat la validesa del resultat obtingut tractant 4L de mostra en el tanc de 10L per mitjà de l'addició del volum òptim de floculant per cada mostra. Al mateix temps s'ha realitzat l'estudi paramètric d'aquesta segona etapa per completar l'estudi de tot el tractament.

El procés seguit és idèntic al que s'ha seguit a petita escala. Primer s'ha ajustat el pH a 9, seguidament s'ha addicionat la quantitat determinada de floculant i reajustat el pH per mantenir-lo a 9. Llavors s'ha deixat en agitació durant 20 minuts i en acabat s'ha aturat i deixat en repòs una hora.

Després de dur a terme aquests passos, el precipitat generat es troba en el fons del tanc. S'haurà de filtrar la mostra a la sortida per poder analitzar-la després de ser acidificada. La solució filtrada teòricament ha de complir amb totes les limitacions d'abocament i ser apte per ser abocada al sistema de sanejament públic.

5.2.1.3 Anàlisi i mesures

Abans d'anar a analitzar els metalls (Cr total, Cu, Fe, Ni, Al) a l'espectrofotometria d'absorció atòmica de flama s'han acidificat les mostres amb àcid clorhídric concentrat per redissoldre el possible precipitat restant en la solució.

La temperatura, pH, ORP i conductivitat han estat mesurades en continu per mitjà de la sonda multiparamètrica en el tractament de les mostres en el reactor.

5.2.2 OPTIMITZACIÓ DEL VOLUM DE FLOCULANT

5.2.2.1 Prova de precipitació (jar test)

Tot seguit es presenten els resultats obtinguts en les proves de precipitació, realitzades tant en les mostres sintètiques com reals, per determinar el volum òptim de floculant necessari per eliminar els metalls fins assolir les concentracions desitjades.

A continuació es presenten dues taules (5.9 i 5.10) una per cada floculant estudiat, que mostren els resultats obtinguts en la mostra R3. La resta de taules amb l'estudi de les altres mostres estan presentades en l'annex B. L'elecció de la mostra R3 entre totes les mostres s'ha fet per què es tracta de la solució després de la primera etapa que conté una major concentració de metalls.

En la primera columna de les taules s'observa el volum addicionat i la concentració de Fe o Al obtinguda en l'anàlisi del floculant. En la segona columna es mostra la massa addicionada de sulfat d'alumini o clorur de ferro(III) per cada 50mL de mostra a tractar. També es mostra el percentatge d'eliminació obtingut per cada metall pesant, juntament amb la seva respectiva concentració inicial i final.

Taula 5.9 – Optimització del volum de sulfat d'alumini en la prova de precipitació de la mostra R3

Sulfat d'alumini		Al			Cr total		
Volum (mL) [Al]=1691,25mg/L	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O (mg/50mL)	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Eliminació (%)	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Eliminació (%)
0,00	0,00	0,99	0,11	88,89	45,77	0,22	99,51
0,05	0,02	2,68	0,13	95,15	45,72	0,46	99,00
0,20	3,98	7,72	0,30	96,12	45,59	0,13	99,71
0,30	5,96	11,07	0,38	96,57	45,50	0,15	99,66
0,50	9,90	17,73	0,58	96,73	45,32	0,14	99,70
1,00	19,61	34,13	1,71	94,99	44,87	0,09	99,81
1,50	29,13	50,22	3,80	92,43	44,44	0,08	99,83
2,00	38,46	66,00	4,77	92,77	44,01	0,09	99,80
2,50	47,62	81,48	4,09	94,98	43,59	0,06	99,86
3,00	56,60	96,67	5,18	94,64	43,18	0,08	99,81
3,50	65,42	111,57	4,74	95,75	42,78	0,08	99,80
4,00	74,07	126,19	5,35	95,76	42,38	0,11	99,74
		Cu			Fe		
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
0,00	0,00	8,01	0,04	99,50	3,39	0,07	97,88
0,05	0,02	8,00	0,21	97,44	3,39	0,08	97,61
0,20	3,98	7,97	0,05	99,42	3,38	0,06	98,22
0,30	5,96	7,96	0,01	99,90	3,37	0,07	98,01
0,50	9,90	7,93	0,03	99,65	3,36	0,06	98,30
1,00	19,61	7,85	0,16	97,95	3,32	0,05	98,47
1,50	29,13	7,77	0,11	98,61	3,29	0,04	98,81
2,00	38,46	7,70	0,04	99,55	3,26	0,05	98,50
2,50	47,62	7,62	0,04	99,45	3,23	0,05	98,45
3,00	56,60	7,55	0,05	99,39	3,20	0,05	98,50
3,50	65,42	7,48	0,06	99,14	3,17	0,05	98,52
4,00	74,07	7,41	0,03	99,66	3,14	0,05	98,57
		Ni					
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació			
0,00	0,00	1,23	0,00	100,00			
0,05	0,02	1,23	0,00	100,00			
0,20	3,98	1,23	0,00	100,00			
0,30	5,96	1,23	0,00	100,00			
0,50	9,90	1,22	0,00	100,00			
1,00	19,61	1,21	0,00	100,00			
1,50	29,13	1,20	0,00	100,00			
2,00	38,46	1,19	0,00	100,00			
2,50	47,62	1,17	0,00	100,00			
3,00	56,60	1,16	0,00	100,00			
3,50	65,42	1,15	0,00	100,00			
4,00	74,07	1,14	0,00	100,00			

Taula 5.10 – Optimització del volum de clorur de ferro(III) en la prova de precipitació de la mostra R3

Clorur de ferro(III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1886,31mg/L	FeCl3 (mg/50mL)	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Eliminació (%)	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Eliminació (%)
0,00	0,00	3,39	0,07	97,88	45,77	0,22	99,51
0,05	0,30	5,27	0,17	96,72	45,72	1,32	97,12
0,20	1,20	10,89	0,08	99,28	45,59	0,32	99,29
0,30	1,79	14,62	0,10	99,32	45,50	0,45	99,01
0,50	2,97	22,03	0,08	99,66	45,32	0,22	99,52
1,00	5,88	40,31	0,09	99,79	44,87	0,18	99,59
1,50	8,74	58,23	0,06	99,90	44,44	0,14	99,68
2,00	11,54	75,81	0,07	99,91	44,01	0,15	99,65
2,50	14,29	93,05	0,06	99,94	43,59	0,13	99,71
3,00	16,98	109,97	0,06	99,95	43,18	0,14	99,68
3,50	19,63	126,57	0,05	99,96	42,78	0,14	99,68
4,00	22,22	142,86	0,06	99,96	42,38	0,13	99,69
		Cu			Al		
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
0,00	0,00	8,01	0,04	99,50	0,99	0,00	100,00
0,05	0,30	8,00	0,02	99,79	0,99	0,00	100,00
0,20	1,20	7,97	0,02	99,76	0,99	0,00	100,00
0,30	1,79	7,96	0,01	99,90	0,98	0,00	100,00
0,50	2,97	7,93	0,02	99,70	0,98	0,00	100,00
1,00	5,88	7,85	0,02	99,71	0,97	0,00	100,00
1,50	8,74	7,77	0,03	99,59	0,96	0,00	100,00
2,00	11,54	7,70	0,03	99,60	0,95	0,00	100,00
2,50	14,29	7,62	0,04	99,45	0,94	0,00	100,00
3,00	16,98	7,55	0,02	99,72	0,93	0,00	100,00
3,50	19,63	7,48	0,01	99,88	0,93	0,00	100,00
4,00	22,22	7,41	0,01	99,93	0,92	0,00	100,00
		Ni					
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació			
0,00	0,00	1,23	0,00	100,00			
0,05	0,30	1,23	0,00	100,00			
0,20	1,20	1,23	0,00	100,00			
0,30	1,79	1,23	0,00	100,00			
0,50	2,97	1,22	0,00	100,00			
1,00	5,88	1,21	0,00	100,00			
1,50	8,74	1,20	0,00	100,00			
2,00	11,54	1,19	0,00	100,00			
2,50	14,29	1,17	0,00	100,00			
3,00	16,98	1,16	0,00	100,00			
3,50	19,63	1,15	0,00	100,00			
4,00	22,22	1,14	0,00	100,00			

Per poder determinar quin agent floculant és millor, a les figures 5.29 i 5.30 s'han representat els diferents percentatges d'eliminació de cada metall en funció del volum de floculant addicionat.

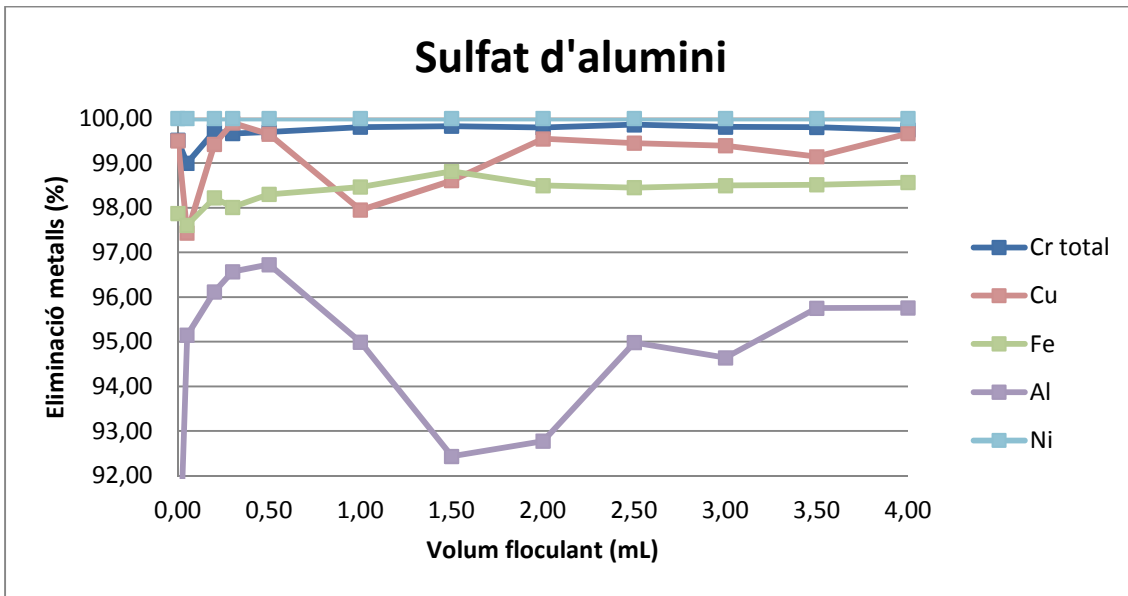


Figura 5.29 – Precipitació amb sulfat d'alumini dels metalls de la mostra R3

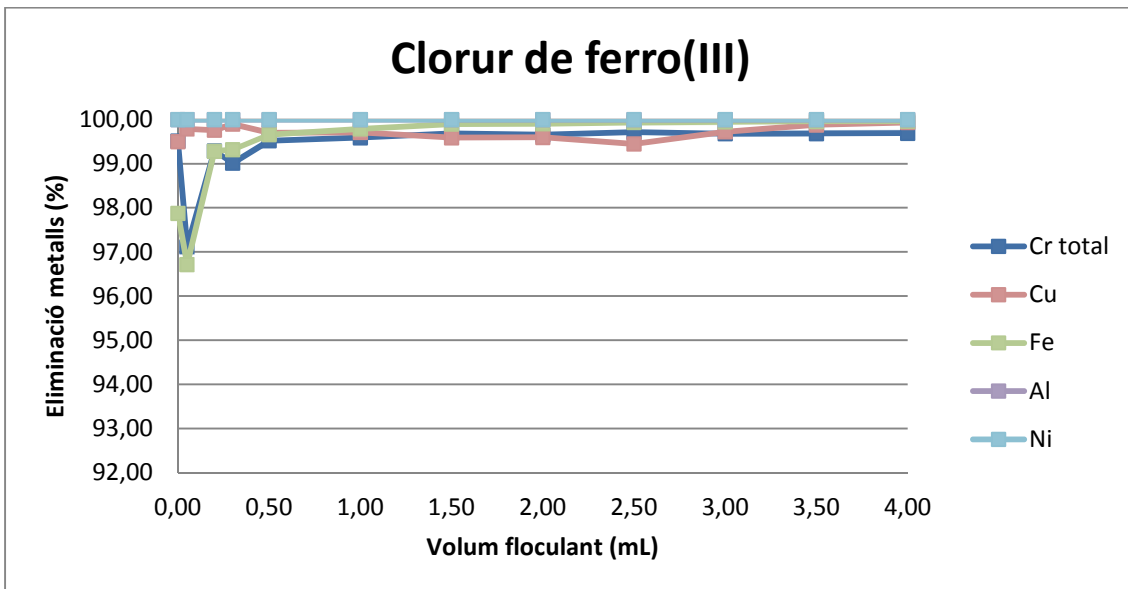


Figura 5.30 – Precipitació amb clorur de ferro(III) dels metalls de la mostra R3

En les taules 5.9 i 5.10 es veu que tant amb el sulfat d'alumini com el clorur de ferro s'obté uns percentatges d'eliminació molt elevats. En ambdós casos s'aconsegueix que la concentració de tots els metalls estiguin per sota les concentracions límit.

En les figures 5.29 i 5.30 s'observa clarament com els resultats obtinguts amb el clorur de ferro(III) són millors que els obtinguts amb el sulfat d'alumini. Així doncs el clorur de ferro(III) serà el floculant utilitzat en la segona etapa del tractament.

Cal determinar el volum de FeCl_3 necessari per obtenir la major eliminació possible de metalls. En la figura 5.30 s'observa com els resultats obtinguts amb els volums més petits de 0.5mL són pitjors pel què fa a les concentracions de ferro i crom total. A partir de 0.5mL fins als 4mL addicionats els resultats obtinguts són molt semblants.

El volum òptim de clorur de ferro (III) és de 0.5mL, ja que així s'obté la major eliminació de metalls amb el menor volum de floculant. Elegint aquest volum s'arriba a una solució de compromís entre complir amb la regulació existent en l'abocament d'aigües no domèstiques i al mateix temps reduir al màxim el cost de reactius per a la precipitació en la segona etapa. La massa de clorur de ferro(III) equivalent al volum òptim és de 2.87mg per cada 50mL d'aigua a tractar.

També s'ha observat que les mostres tractades sense l'addició de floculant, només amb l'ajustament del pH a 9, s'obtenen uns resultats d'eliminació molt bons. Falta veure si la qualitat de l'aigua tractada sense floculant és igual en termes de terbolesa i matèries en suspensió. En la bibliografia s'ha trobat que l'ús de floculant millora la qualitat del sobrenedant i redueix el temps de precipitació. (Mañunga, et al, 2010) Aquest aspecte s'estudiarà més endavant en l'estudi del tractament integral.

5.2.2.2 Tractament per precipitació química de la mostra R3

Finalment s'ha tractat un major volum de la mostra R3, concretament 4L, per tal d'observar que els resultats obtinguts en la prova de precipitació a petita escala no varien en augmentar la quantitat de litres a tractar.

El fet de realitzar la prova amb 4L en comptes de 8, volum que va ser utilitzat per l'estudi de la primera etapa de tractament en el tanc agitat, és degut a la minva de volum degut al tractament. La seva pèrdua en la filtració després de la primera etapa per

separar-ne el marro de cafè juntament al volum utilitzat en la prova de precipitació fan que la quantitat de mostra restant no sigui gaire més gran que 4L.

A continuació és presenta la taula 5.11 amb els resultats obtinguts en el tractament de 4L de la mostra R3, mitjançant l'addició de 0.5mL de clorur de ferro(III) per cada 50mL de mostra a tractar. En la taula 5.11 s'observa juntament al volum addicionat, la concentració inicial i final així com també el percentatge d'eliminació de cada metall.

Taula 5.11 – Tractament amb el volum òptim de floculant per la precipitació en el reactor de la mostra R3

Clorur de ferro (III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1886,31mg/L	FeCl3 (mg/4L)	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Eliminació (%)	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Eliminació (%)
40,00	237,62	22,03	0,21	99,03	45,32	0,31	99,32
		Cu			Al		
		Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
		7,93	0,02	99,80	0,98	0,00	100,00
		Ni					
		Inicial	Final	Eliminació			
		1,22	0,00	100,00			

Els resultats obtinguts són els esperats. La concentració dels metalls al final d'aquesta segona etapa de tractament és molt inferior a la limitació fixada en l'ordenança municipal per l'abocament d'aigües en el sistema de sanejament públic. Cal recordar que les concentracions màximes permeses són de 10mg/L pel ferro, 3mg/L pel crom total, 3mg/L pel coure, 20mg/L per l'alumini i 5mg/L pel níquel.

Tal com es pot observar, el volum de clorur de ferro(III) de concentració 6g/L per obtenir una bona precipitació s'ha demostrat que és suficient amb 10mL de floculant per cada litre de solució a tractar. Per el seu ús en l'indústria s'ha calculat la massa de floculant necessària per tractar els 4L d'aigua tractada, la qual és de 237.62mg.

5.2.3 CONTROL AMB SENSORS DE LA SEGONA ETAPA

La precipitació és un tractament que té una durada determinada. Tal com s'ha vist en la metodologia, el procediment de la segona etapa del tractament segueix uns passos determinats amb uns temps marcats per a cada pas. Això fa que controlar el procés amb sensors sigui poc important.

Malgrat això s'ha realitzat el seguiment del procés amb sensors per tal de completar l'estudi paramètric de totes les etapes del tractament.

A continuació es mostra la taula 5.12 amb les mesures (ORP, conductivitat pH i temperatura) inicials i finals del procés de precipitació i seguidament s'ha representat la seva evolució en la figura 5.31.

Taula 5.12 – Mesures del tractament per precipitació en la mostra R3

Temps minuts	ORP mV	Conductivitat mS/cm	pH	Temperatura °C
0	493.7	1,866	2,67	21,93
112	117,7	1,726	8,8	21,67

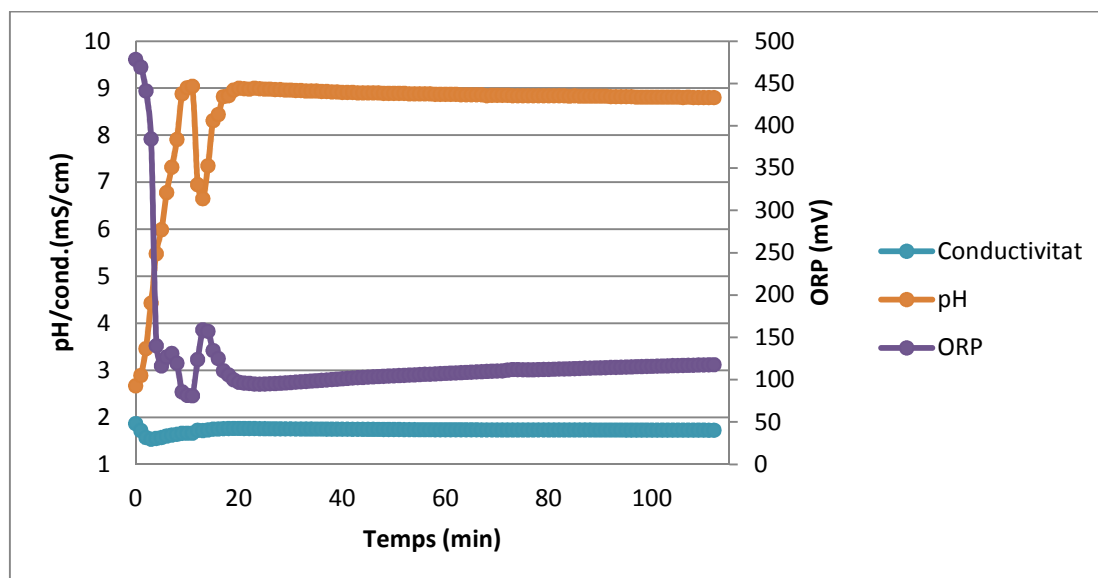


Figura 5.31 – Mesures en la precipitació de la mostra R3

El pH inicialment és de 2.67 igual que en finalitzar l'etapa d'adsorció. En la figura 5.31 s'observa l'ajustament inicial a pH 9 en els primers minuts del tractament. La següent baixada a pH 7 és deguda a l'addició del floculant al reactor, però seguidament es torna a reajustar el pH a 9. En la resta del procés el pH disminueix lleugerament però principalment es manté proper a 9.

La conductivitat no varia tant bruscament com els altres paràmetres tal com es pot veure en la taula 5.12. Inicialment sembla que el paràmetre disminueix més acusadament, però amb l'addició del floculant augmenta novament. A partir d'aquest instant la seva variació és inapreciable.

L'ORP és el paràmetre que obté una major variació juntament amb el pH. La disminució del potencial redox està principalment marcada per la neutralització dels protons en la solució i l'aparició d'hidròxids. L'eliminació dels metalls pesants dissolts té poca importància en les mesures de l'ORP.

Com ja s'ha previst el seguiment i control per mitjà de sensors en la segona etapa no té tanta importància com en la primera, ja que els paràmetres de conductivitat i ORP no aporten informació important pel procés o la seva aplicació industrial. L'únic paràmetre mínimament interessant de controlar és el pH, degut a la seva importància en el propi procés de precipitació.

5.3 TRACTAMENT INTEGRAL

Després d'estudiar el tractament etapa a etapa cal comprovar els resultats obtinguts en un estudi integrat.

Aquest tractament integrat constarà de les dues etapes, les qual s'executaran de forma consecutiva per tractar una última mostra d'aigua residual, tant per aplicar el seguiment i control amb sensors de la primera etapa, com per verificar l'ús de floculant per obtenir una aigua de millor qualitat en la segona.

5.3.1 PRIMERA ETAPA: CONTROL NOMÉS AMB SENSORS

Primerament en el cas de l'etapa de bioadsorció s'ha tractat de nou una aigua residual real per tal de realitzar el seguiment en continu i només amb sensors, sense l'anàlisi de la concentració de metalls a diferents intervals de temps.

D'aquesta manera es comprovarà si les variacions paramètriques representatives del procés serveixen per controlar quan s'ha acabat la reducció del crom i conseqüentment es pot passar a la següent etapa del tractament.

5.3.1.1 Metodologia

EL tractament s'ha realitzat novament en el reactor de 10 litres agitat contínuament a 200rpm i a la temperatura ambient del laboratori.

La solució tractada ha estat una aigua real amb una concentració de crom hexavalent inicial igual a 98.24mg/L. La resta de metalls no han estat analitzats degut a que únicament el Cr(VI) és el metall que marca la fi de l'etapa. El volum utilitzat d'aquesta quarta mostra real han estat 8 litres i el pH de la solució s'ha ajustat a pH 2.

La solució s'ha posat en contacte amb 53.33g de marro de cafè amb diàmetre de partícula entre 0.5 i 1mm. Durant el tractament s'han mesurat els paràmetres de ORP, pH, conductivitat i temperatura per mitjà del mesurador multiparamètric.

Quan les mesures dels paràmetres indiquen la fi del tractament es s'ha procedit a comprovar que la concentració de Cr(VI) realment es troba sota del límit d'abocament.

Aquest cop el Cr(VI) de la mostra s'ha determinat amb un kit d'anàlisi ràpid amb espectrofotòmetre. Aquest mètode d'anàlisi ràpid requereix de 10mL de solució, la qual ha estat filtrada prèviament. Llavors la solució s'ha posat en contacte amb un reactiu colorimètric en pols. Després de 5 minuts en repòs s'ha mesurat la concentració de Cr(VI) de la mostra amb l'espectrofotòmetre, el qual conté el mètode d'anàlisi ràpid per mesurar el Cr(VI). L'espectrofotòmetre utilitzat es mostra a la figura D.9 de l'annex D.

5.3.1.1 Resultats del tractament per bioadsorció de la mostra R4

5.3.1.1.1 Hipòtesi dels factors que indicaran la fi de l'etapa

Abans de realitzar l'experiment cal seleccionar en quines condicions paramètriques es considerarà la reducció finalitzada i per tant es procedirà a l'anàlisi del Cr(VI) per assegurar que s'ha eliminat per sota els 0.5mg/L.

En primer lloc, tot i no estar relacionada directament amb la reducció, la conductivitat ens mostrarà l'evolució del procés de forma general. La conductivitat esta relacionada amb l'adsorció dels metalls en el marro de cafè i el fenomen d'adsorció finalitza abans que s'hagi reduït tot el crom hexavalent. Per tant quan el valor de conductivitat s'estabilitzi indicarà la fi de l'adsorció i la proximitat sobre el final del procés de reducció.

Un cop la mesura de la conductivitat esdevé estable es procedirà a controlar l'ORP i el pH. En el cas del potencial redox s'ha vist que depenent de l'eliminació del Cr(VI), el senyal ORP varia més o menys. Així doncs, fixant-se en les mostres R1 i sobretot R2 que són les que s'aproximen més a la concentració de Cr(VI) de la mostra R4, es veu que la variació entre el senyal màxim obtingut i el equivalent a la fi del procés està al voltant dels 50mV, disminució que s'espera semblant en el tractament de la mostra R4.

Finalment el pH tendirà a estabilitzar-se igual que la conductivitat, però amb la diferència que aquest esta relacionat amb el fenomen de reducció. En els casos estudiats anteriorment el temps que es manté el valor de pH constant abans de finalitzar la reducció esta al voltant de les 10 hores.

5.3.1.1.2 Seguiment i control paramètric en la mostra R4

A continuació es mostren les figures 5.32, 5.33 i 5.34 amb les mesures de conductivitat, pH i ORP en funció del temps.

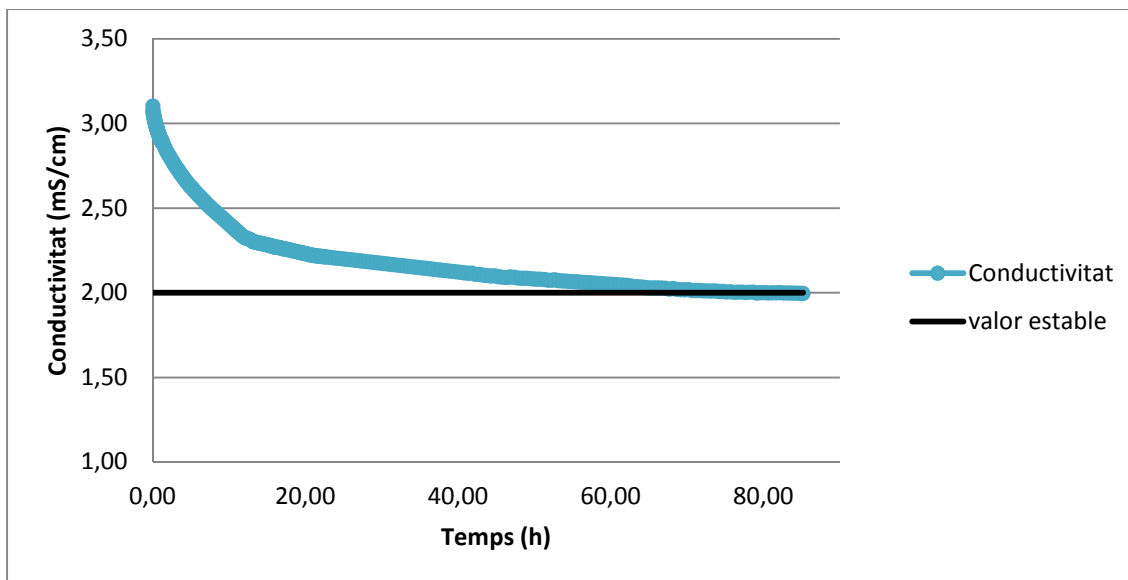


Figura 5.32 – Variació de la conductivitat durant la reducció/adsorció del crom de la mostra R4

Tal com es veu en la figura 5.32 al voltant de les 60 hores des de l'inici del tractament la conductivitat comença a estabilitzar el seu valor al voltant dels 2mS/cm. Durant el tractament aquesta disminució de la variació del paràmetre ha estat indicativa de l'evolució de l'adsorció. A partir de les 60 hores amb el valor de conductivitat constant s'ha passat a fer el seguiment amb les mesures de pH i ORP.

Tal com es veu en la figura 5.33 el valor de pH sembla estabilitzar-se quan arriba a 2.44 entre les 60 i 70 hores. Però en aquest moment el senyal de l'ORP fluctua molt, tal com es veu en la figura 5.34 i a més a més no arriba a la diferència fixada a la hipòtesis de 50mV amb el màxim valor mesurat (638mV).

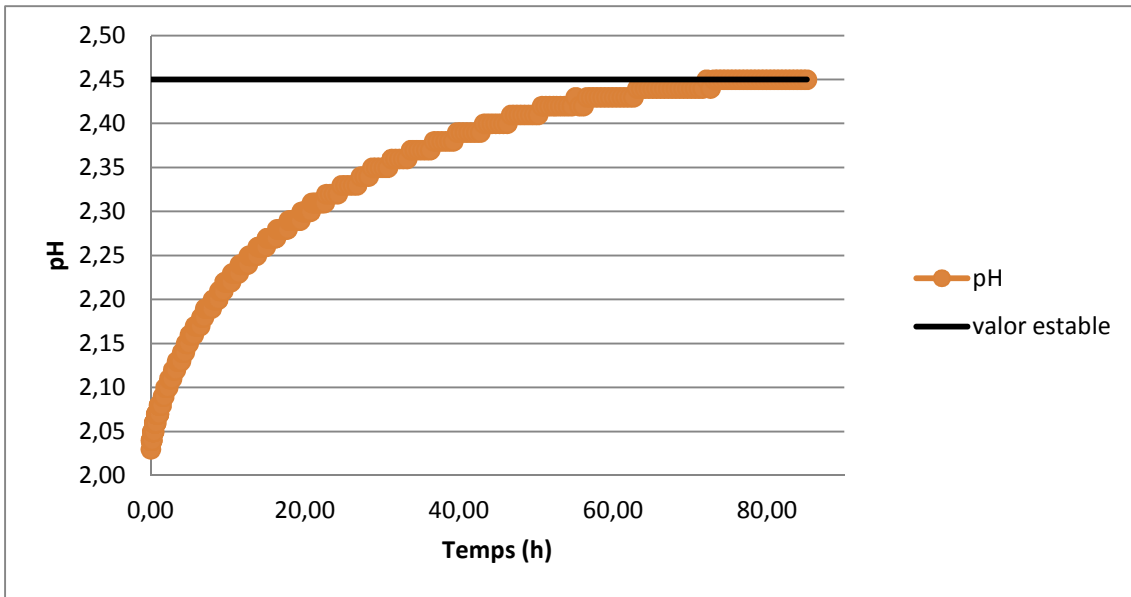


Figura 5.33 – Variació del pH durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R4

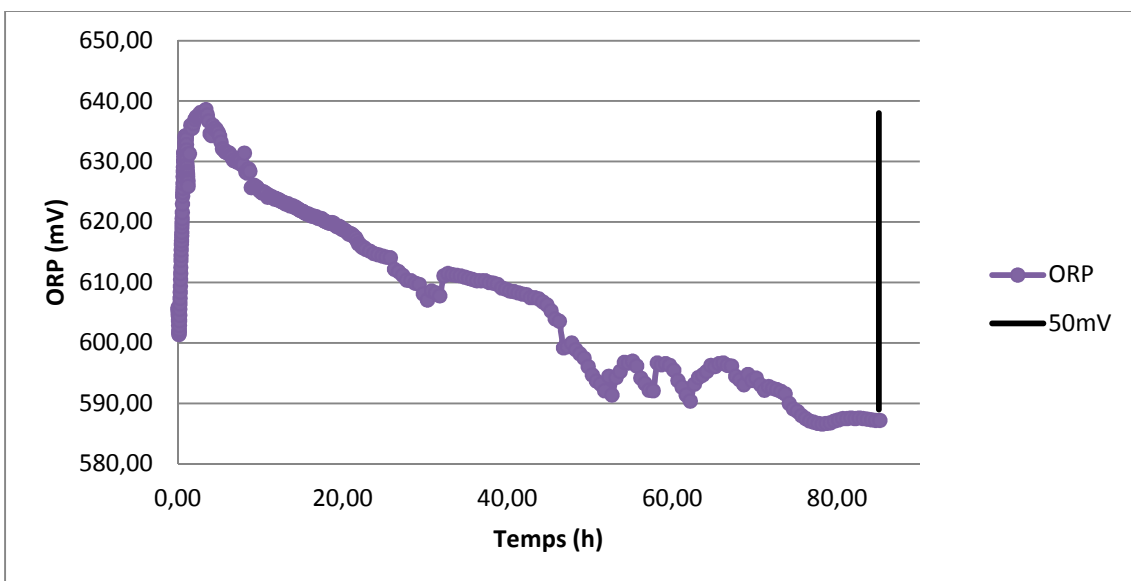


Figura 5.34 – Variació de l'ORP durant la reducció/adsorció del crom en la mostra R4

L'experiment s'atura a les 85.15 hores quan s'han complert els requisits fixats en la hipòtesis, amb el senyal ORP que ha sobrepassat la diferència de 50mV amb el seu màxim valor mesurat i el pH que porta més de 10 hores constant a un valor de 2.45.

Seguidament, en l'anàlisi ràpid de crom hexavalent s'ha trobat una concentració de 0.28mg/L tal com es veu en la taula 5.13. Així doncs, encara que es podria eliminar encara més Cr(VI), la concentració es troba per sota els límits permesos d'abocament i per tant es pot donar per finalitzada aquesta primera etapa.

En el cas que l'anàlisi ràpid de Cr(VI) hagués donat un resultat superior a 0.5mg/L s'hauria allargat el temps de contacte depenent de la concentració trobada en la solució.

En la taula 5.13 es mostren les característiques inicials i finals de la mostra R4.

Taula 5.13 – Tractament per bioadsorció de la mostra R4

Temps (hores)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	ORP (mV)	Conductivitat (mS/cm)	pH	Temperatura (°C)
0,00	98,24	98,24	0	605,80	3,10	2,03	22,39
85,15	32,20	0,28	31,92	587,20	2,00	2,45	20,58

5.3.2 SEGONA ETAPA: QUALITAT FINAL DE L'AIGUA

En el cas de l'etapa de precipitació s'ha aprofitat el residu generat després de la primera etapa per estudiar els avantatges i inconvenients de la precipitació amb floculant davant la precipitació sense floculant.

Pel què fa l'eliminació de metalls s'ha vist que amb o sense l'ús de floculant s'obtenen igualment bons resultats ja que es precipiten tots els metalls. Però hi ha altres característiques de l'aigua a tenir en compte a l'hora de valorar-ne la qualitat, i una d'elles és la terbolesa que pot veure's perjudicada pel tractament sense ús de floculant.

La terbolesa és la falta de transparència d'un líquid per presència de partícules en suspensió. Esta considerada una bona mesura de la qualitat de l'aigua. Segons l'OMS (Organització Mundial de la Salut) la terbolesa de l'aigua pel consum humà no pot superar els 5 NTU i idealment estarà per sota 1 NTU.

La terbolesa no està limitada com a tal en la legislació vigent per l'abocament d'aigües residuals, però sí que ho està la matèria en suspensió (MES). La qual no pot superar un màxim de 500mg/L tal com es pot veure en les taules presentades a l'annex A. Aquesta limitació és gran ja que la matèria en suspensió és un paràmetre tractable en un EDAR.

5.3.2.1 Metodologia

En aquesta comprovació s'ha partit de la mostra R4 després del tractament amb marro de cafè. El volum total aconseguit després de filtrar la solució en finalitzar la primera etapa no és gaire superior a 6 litres. De manera que s'ha dividit en dos el volum per poder tractar la mateixa quantitat en cada cas diferent a estudiar, amb o sense floculant.

El reactor s'ha omplert amb 3 litres de la mostra i se li ha ajustat el pH a 9 amb NaOH al 10%, mantenint la solució en agitació a 60rpm. Només en un cas s'han addicionat 40ml de clorur de ferro(III) i s'ha reajustat el pH a 9, en l'altre cas no s'ha realitzat cap pas extra.

Llavors s'ha agitat durant 20 minuts a 60rpm i finalment s'ha deixat en repòs durant una hora. Després d'aquest temps els metalls precipitats majorment han sedimentant al fons del reactor.

Finalment s'ha pres una mostra de la solució tractada i s'ha analitzat la terbolesa per mitjà d'un turbidímetre calibrat amb 4 tampons. L'aparell es mostra a la figura D.10 de l'annex D.

5.3.2.2 Resultats obtinguts en la precipitació de la mostra R4

Els resultats obtinguts és mostren en la taula 5.14.

Taula 5.14 – Terbolesa segons l'ús o no de floculant

Precipitació 3L mostra R4	Terbolesa (NTU)
Sense floculant	3.57
40mL FeCl ₃	1.29

Tal com es veu en la taula l'ús de floculant millora molt les mesures de terbolesa ja que s'obtenen valors propers a 1 NTU, valor recomanable per a les aigües de consum.

En canvi la mesura pel tractament sense floculant és de 3.57 NTU, la qual no supera els 5 NTU màxims per a què una aigua pugui ser considerada aigua potable. Però tot i això és una mesura elevada, lluny dels valors recomanables.

Tant un tractament com l'altre tenen avantatges i inconvenients. Precipitant amb l'ús de floculant s'obté una millor qualitat de l'aigua.

Precipitant només amb l'ajustament de pH s'obté una major terbolesa però sense superar els 5 NTU. Per tant controlant la matèria en suspensió (MES) la qual no pot superar els 500mg/L, l'aigua resultant del tractament sense floculant podria abocar-se al sistema de sanejament públic. A més al estalviar l'addició del floculant es repercuteix directament en el cost del tractament fent-lo molt més econòmic i atractiu per a la seva aplicació a l'indústria.

6. CONCLUSIONS

A partir de tots els resultats obtinguts i de les discussions realitzades en el present projecte s'han pogut formular les següents conclusions.

- L'ús de sensors pel seguiment i control del procés de bioadsorció ha resultat ser molt útil. En la posada a punt de la sonda multiparamètrica i l'estudi del seu funcionament s'ha vist que el pH, l'ORP i la conductivitat són paràmetres capaços de variar mentre tenen lloc els fenòmens de reducció i adsorció al mateix temps que indiquen la qualitat de l'aigua que mesuren.

- Les variacions de les mesures paramètriques s'han relacionat amb l'evolució del procés en l'etapa de bioadsorció (reducció/adsorció de Cr(VI)) durant el tractament de les diferents mostres tant sintètiques com reals.

En el cas de la conductivitat s'ha determinat que les seves mesures varien segons l'eliminació dels metalls durant el fenomen d'adsorció, de manera que l'estabilització del seu senyal significa la fi d'aquest procés.

En estudiar la variació del pH, s'ha vist que aquesta està relacionada majorment amb el fenomen de reducció. La despesa de protons, deguda a la semireacció de reducció del crom hexavalent, es tradueix en un augment dels valors de pH mesurats per la sonda multiparamètrica. Per tant l'estabilització del valor mesurat del pH cap a un valor constant és un bon indicatiu de la fi de la reducció. També s'ha vist que el procés de reducció/adsorció és clarament dependent del pH. El pH òptim per a la reducció del crom hexavalent és pH 2.

El potencial redox (ORP) també serveix pel seguiment del fenomen de reducció tot i ser un paràmetre menys precís i més sensible a la presència d'altres components en solució i també a les variacions de temperatura. Durant el procés, a part d'un increment inicial degut a l'addició del marro, el senyal ORP decreix juntament amb la concentració de crom hexavalent. Així, per cada aigua residual a tractar, es pot determinar un valor d'ORP equivalent, el qual és un bon indicador del final de la reducció del crom hexavalent.

- En l'estudi de la segona etapa del tractament (precipitació), s'ha demostrat que el clorur de ferro (III) és el floculant que proporciona els millors resultats pel que fa a l'eliminació dels metalls restants en la solució després de la primera etapa. El volum

òptim de clorur de ferro (III) de concentració 6g/L afegit a l'aigua residual és de 10mL per litre.

Tanmateix, pel què fa l'eliminació de metalls, la precipitació utilitzant només l'ajustament de pH (sense floculant) obté resultats similars al tractament amb floculant. La principal diferència entre ambdós casos és la terbolesa, essent aquesta major en l'aigua resultant del tractament sense floculant. Tot i això la terbolesa mesurada en l'aigua tractada està dins el límit per considerar una aigua potable. Per tant la precipitació només ajustant el pH es converteix en una opció més econòmica i igual d'eficient.

- En l'estudi realitzat sobre les aigües residuals reals s'ha conclòs que el tractament per bioadsorció és capaç de substituir els tractaments convencionals actualment utilitzats en la indústria de recobriments de superfícies que ens ha proporcionat les mostres reals.

En els resultats obtinguts en l'estudi de la primera etapa s'ha observat la capacitat del marro per reduir el crom hexavalent per sota dels límits establerts pel seu abocament, al mateix temps que elimina metalls per mitjà de l'adsorció. D'aquesta manera no solament s'abarateix l'etapa destinada a la reducció del crom, degut al menor cost energètic que suposa en comparació al tractament convencional de l'empresa de recobriments de superfícies, sinó que també ho fa la següent etapa de precipitació, ja que al tenir que tractar una concentració de metalls menor requereix d'una addició de reactius també menor.

- En el present projecte queda palès que l'ús del marro de cafè com a bioadsorbent dóna molt bons resultats i és un bon candidat pels propòsits pels quals s'ha realitzat aquest estudi, el tractament d'aigües residuals reals. Per altra banda la reutilització del marro de cafè provoca la valorització d'aquest residu amb els conseqüents beneficis que pot reportar a l'indústria que el produeix.

- Queda també palès que el seguiment del procés per mitjà de les diferents mesures (ORP, pH i conductivitat) dels sensors, pot servir per controlar el procés i per tant automatitzar el tractament en una futura aplicació industrial.

- Finalment la tecnologia basada en el marro de cafè pel tractament d'aigües residuals contaminades amb Cr(VI) és clarament sostenible al mateix temps que abarateix el procés d'eliminació de metalls. Això fa que aquesta nova tecnologia sigui molt

prometedora ja que obre noves expectatives pel tractament de totes les aigües contaminades amb Cr(VI).

19 de Juny del 2014

Marc Bartrolí Alabau, DNI: 41576982C

7. ESTUDIS FUTURS

En aquest estudi s'ha vist que en el tractament d'aigües residuals reals amb marro de cafè s'obtenen bons resultats pel que fa a la reducció del crom hexavalent i juntament amb l'eliminació de la resta de metalls en una segona etapa de precipitació s'assoleixen nivells de concentració per sota dels límits regulats per l'abocament d'aigües residuals en el sistema de sanejament públic.

Una nova línia d'investigació seria minimitzar la duració del tractament de l'etapa d'adsorció/reducció. Actualment els temps utilitzats en el tractament amb el marro de cafè són massa llargs per a la seva aplicació industrial. Per aconseguir-ho caldria optimitzar la quantitat de marro de cafè utilitzat pel tractament en la primera etapa.

També caldria estudiar la possibilitat de tractar les aigües residuals per mitjà de varies etapes de bioadsorció consecutives, per obtenir un temps final més curt que en el tractament amb una sola etapa. Aquesta alternativa multi-etapa pot reduir el temps necessari per eliminar el Cr(VI) utilitzant la mateixa quantitat de marro de cafè, degut a que la major adsorció i reducció sempre s'obté en les primeres hores del tractament per bioadsorció.

Per altra banda, també s'ha realitzat l'estudi paramètric de les diferents etapes del tractament per mitjà de sensors. S'ha vist que el paràmetre del potencial redox és molt important pel seguiment i control del procés, però al mateix temps és el que dona més dificultats a l'hora d'actuar com a indicador del mateix procés.

De cares a una futura automatització a nivell industrial caldrà relacionar les mesures d'aquest paràmetre amb les característiques de l'aigua residual que s'hagi de tractar, i així poder optimitzar el valor mínim de ORP que assegura la fi del tractament. Per tant caldrà un estudi individualitzat per cada aigua residual diferent.

8. BIBLIOGRAFIA

- Backaert, F. (2007) Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by exhausted coffee waste. Treball final de carrera. Universitat de Girona.
- Baeza, L. (2002) Estudi sobre la viabilitat d'utilitzar el marro del cafè per l'eliminació de concentracions de metalls en dissolucions aquoses. Treball final de carrera. Universitat de Girona.
- Bailey, S.; Ollin, T.; Bricka, M.; Adrian, D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. 33: 2469-2479
- Bartrolí, M. (2011) Adsorció simultània de Cr(VI) i Cu(II) en marro de cafè. Treball final de carrera. Universitat de Girona.
- Bohem, H.P. (1994) Some aspects of surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 32: 759-769
- Castillejo, M.M. (2004) Adsorció de Cu(II) en Dissolució aquosa mitjançant marro de cafè procedent del procés de Fabricació de cafè soluble. Treball final de carrera. Universitat de Girona.
- Çay, S.; Uyanik, A.; Özasik, A. (2004) Single binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using te-industry waste. *Separation and Purification Technology*. 38: 273-28
- Cochrane, E.L.; Lu, S.; Gibb, S.W.; Villaescusa, I. (2006) A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*. 137: 198-206
- Escudero, C.; Poch, J.; Villaescusa, I. (2013) Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste. *Chemical Engineering Journal* 217: 129-138

- Fiol, N. (2001) Adsorció de Cu (II) i Pb (II) de dissolucions aquoses amb residus de pinyol d'oliva. Programa de Doctorat de Medi Ambient. Treball de Recerca.
- Fiol, N.; Escudero, C.; Villaescusa, I. (2008) Re-use of exhausted Ground Coffee Waste for Cr(VI) Sorption. *Separation Science and Technology*. 43: 582-596
- Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J. (2003) Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environ Chem Lett*. 1: 135-139
- Fiol, N.; Escudero, C.; Villaescusa, I. (2008) Chromium sorption and Cr (VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. *Bioresource Technology* 99: 5030-5036
- Franca, A.S.; Oliveira, L.S.; Ferreira, M.E. (2009) Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*. 249: 267-272
- Guisado, S. (1999) Extracció de Coure i Níquel utilitzant restes vegetals. Treball final de Carrera. Universitat de Girona.
- Harris, D. (2003) Análisis químico cuantitativo. Editorial reverté.
- Low, K.S.; Lee, C.K.; Liew, S.C. (2000) Sorption of cadmium and lead from aqueous by spent grain. *Process Biochemistry*. 36: 59-64
- Maruyama, T.; Hannah, S.A.; Cohen, J.M. (1975) Metal removal by physical and chemical treatment processes. *Journal Water Pollution Control Federation*. 47: 963
- Masri, M.S.; Reuter F.W.; Friedman, M. (1974) Binding of metal cations by natural substances. *Journal appl. Polym. Sci*. 18: 675-681

- Miralpeix, D. (2007) Adsorció de Crom (VI) i crom (III) en solució amb closca de cranc. Treball final de carrera. Universitat de Girona.
- Mañunga, T.; Gutiérrez, H.; Rodríguez, J.; Villareal, A. (2010) Tratamiento de residuos DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. *Ingeniería e investigación*. 30: 87-95
- Nurchi, V.M.; Crisponi, G.; Villaescusa, I. (2010) Chemical equilibria in wastewaters during toxic metal ion removal by agricultural biomass. *Coordination Chemistry Reviews*. 254: 2181-2192
- Nurchi, V.M.; Villaescusa, I. (2008) Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*. 252: 1178-1188
- Oliver, B.G.; Cosgrove E.G. (1974) The efficiency of heavy metal removal by an conventional activated sludge treatment plant. *Water Research*. 8: 869-874
- Orozco, C.; Pérez, A.; González, M.N.; Rodríguez, F.J.; Alfayate, J.M. (2003) Contaminación ambiental. Una visión desde la química. International Thomson Editores Spain Paraninfo, Madrid.
- Poch, M. (1999) Les qualitats de l'aigua. Departament de Medi Ambient, Generalitat de Catalunya. Editorial Rubes, S.L.
- Poch, J.; Villaescusa, I. (2010) A model to describe Cr(VI) kinetics biosorption. *Journal of Hazardous Materials* 175: 1-3
- Prabhakaran, S.K.; Vijayaraghavan, K.; Balasubramanian, R. (2009) Removal of Cr(VI) ions by spent Tea and Coffee Dusts: Reduction to Cr(III) and Biosorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 48: 2113-2117
- Pujol, D.; Bartrolí, M.; Fiol, N.; De la Torre, F.; Villaescusa, I.; Poch, J. (2013) Modelling synergistic sorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) onto exhausted

coffee wastes from binary mixtures Cr(VI)-Cu(II) and Cr(VI)-Ni(II). *Chemical Engineering Journal*. 230: 396-405

- Saed, A.; Iqbal, M.; Waheed Akhtar, M. (2005) Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*. 45: 25-31 (1)
- Saed, A.; Iqbal, M.; Waheed Akhtar, M. (2005) Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *Journal of Hazardous Materials*. 117: 65-73 (2)
- Sen, A.; Olivella, A.; Fiol, N.; Miranda, I.; Villaescusa, I.; Pereira, H. (2013) Removal of chromium (vi) in aqueous environments using cork and heat-treated cork samples from quercus cerris and quercus suber. *BioResources* 7: 4817-4842
- Seoáñez, M. (1995) *Ecología Industrial: Ingeniería medio ambiental aplicada a la industria I la empresa* Editorial Mundi-Prensa.
- Serarols, J. (2000) *Adsorció de coure i zinc amb resines impregnades XAD-2. Superfícies d'equilibri un nou concepte per a l'adsorció*. Tesi Doctoral. Universitat de Girona.
- Silva, M.A.; Nebra, S.A.; Machado, M.J.; Sanchez, G. (1998) The use of biomass residues in the brazilian soluble coffee industry. *Biomass and Bionergy*. 14: 457-467
- Tanghe, B. (2006) *Cr(VI) adsorption on exhausted coffee waste*. Treball final de carrera. Universitat de Girona.
- Villaescusa, I.; Martínez, M.; Miralles, N. (2000) Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 75: 812-816

- Volesky, B. (2003) Sorption and Biosorption. BV Sorbex Inc.

Webs consultades:

- Ajuntament de Girona (2014) Ordenança reguladora de les aigües residuals
http://www2.girona.cat/ca/sostenibilitat_aigua_residuals
- Atlantic Copper S.A. (2006) <http://www.atlantic-copper.es/2006/index.php>
- Burés Profesional, SA (2009)
http://www.grn.es/sicosa/2008/uploads/doc/prod/Ficha_marro_esmena_142.pdf
- Enciclopèdia Catalana (1) (2014) Metalls pesants
http://www.enciclopedia.cat/fitxa_v2.jsp?NDCHEC=0281397&BATE=metall%2520pesant
- Enciclopèdia Catalana (2) (2014) Coure
http://www.enciclopedia.cat/fitxa_v2.jsp?NDCHEC=0226407&BATE=coure
- Enciclopèdia Catalana (3) (2014) Crom
http://www.enciclopedia.cat/fitxa_v2.jsp?NDCHEC=0226611&BATE=crom
- Hanna Instruments (2014) Manual d'instruccions HI 9828
http://www.hannainst.com/manuals/manhi_9828.pdf
- Tzanavaras, P. (2009) (www.scitopics.com/Sequential_Injection_Analysis.html)
- Vídeos a la carta TV3 (2005)
<http://www.tv3.cat/videos/170400774/Aprofitar-el-marro-del-cafe#>

- Wikipedia (1) (2014) Espectroscòpia d'absorció atòmica.
es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorci%C3%B3n_at%C3%B3mica_%28AA%29
- Wikipedia (2) (2014) Espectroscòpia ultraviolada-visible.
http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_ultravioleta-visible
- Wikipedia (3) (2014) Coure
<http://es.wikipedia.org/wiki/Cobre>
- Wikipedia (4) (2014) Crom
<http://es.wikipedia.org/wiki/Cromo>
- Wikipedia (5) (2014) Cafè instantani
<http://es.wikipedia.org/wiki/Caf%C3%A9>

ANNEX

A. LIMITACIONS I PROHIBICIONS

En l'Annex II de l'ordenança es presenten dos blocs diferents segons el tipus de paràmetres que es limiten pel seu abocament.

A.1 BLOC 1

Paràmetres tractables a les EDAR i amb impacte poc significatiu sobre els objectius de qualitat del medi receptor:

Taula A.1 – Limitació de paràmetres tractables a les EDAR

Paràmetres	Valor límit	Unitats	
T (°C)	40	°C	
PH (interval)	6-10	pH	
MES (Matèries en suspensió)	500	mg/L	
DBO5	750	mg/L	O ₂
DQO	1.500	mg/L	O ₂
Olis i greixos	200	mg/L	
Clorurs	2.500	mg/L	Cl ⁻
Conductivitat	6.000	µS/cm	
Diòxid de sofre	15	mg/L	SO ₂
Sulfats	1.000	mg/L	SO ₄ ²⁻
Sulfurs totals	1	mg/L	S ²⁻
Sulfurs dissolts	0,3	mg/L	S ²⁻
Fòsfor total	50	mg/L	P
Nitrats	100	mg/L	NO ₃ ⁻
Amoni	60	mg/L	NH ₄ ⁺
Nitrogen orgànic i amoniacal	90	mg/L	N

A.2 BLOC 2

Paràmetres contaminants difícilment tractables a les EDAR i amb significatiu impacte sobre els objectius de qualitat del medi receptor i els usos potencials de les aigües depurades:

Taula A.2 – Limitació de paràmetres difícilment tractables a les EDAR

Paràmetres	Valor límit	Unitats	
Cianurs	1	mg/L	CN ⁻
Índex de fenols	2	mg/L	C ₆ H ₅ OH
Fluorurs	12	mg/L	F ⁻
Alumini	20	mg/L	Al
Arsènic	1	mg/L	As
Bari	10	mg/L	Ba
Bor	3	mg/L	B
Cadmi	0,5	mg/L	Cd
Coure	3	mg/L	Cu
Crom hexavalent	0,5	mg/L	Cr(VI)
Crom total	3	mg/L	Cr
Estany	5	mg/L	Sn
Ferro	10	mg/L	Fe
Manganès	2	mg/L	Mn
Mercuri	0,1	mg/L	Hg
Níquel	5	mg/L	Ni
Plom	1	mg/L	Pb
Seleni	0,5	mg/L	Se
Zinc	10	mg/L	Zn
MI (Matèries inhibidores)	25	Equitox	
Color	Inapreciable en dilució 1/30		
Nonilfenol	1	mg/L	NP
Tensioactius aniònics	6	mg/L	LSS
Plaguicides totals	0,10	mg/L	

Hidrocarburs aromàtics policíclics	0,20	mg/L	
BTEX	5	mg/L	
Triazines totals	0,30	mg/L	
Hidrocarburs	10	mg/L	
AOX	2	mg/L	Cl
Cloroform	1	mg/L	Cl ₃ CH
1,2 Dicloroetà	0,4	mg/L	Cl ₂ C ₂ H ₄
Tricloroetilè (TRI)	0,4	mg/L	Cl ₃ C ₂ H
Percloroetilè (PER)	0,4	mg/L	Cl ₄ C ₂
Triclorobenzè	0,2	mg/L	Cl ₃ C ₆ H ₃
Tetraclorur de carboni	1	mg/L	Cl ₄ C
Tributilestany	0,10	mg/L	

B. TAULES: OPTIMITZACIÓ DEL VOLUM DE FLOCULANT

En el capítol 5.2 es presenten els resultats i discussions sobre l'optimització del volum de floculant per l'etapa de precipitació. En el capítol només s'ha presentat un únic cas, concretament l'estudi sobre la mostra R3, ja que els resultats són semblants en totes les mostres realitzades.

Les taules amb els resultats dels experiments de la resta de mostres estudiades es presenten en aquest annex. Per cada mostra es presenten un total de tres taules, les dues primeres contenen els resultats obtinguts en la prova de precipitació per cada floculant diferent, sulfat d'alumini o clorur de ferro(III). La tercera taula presenta els resultats obtinguts en tractar 4 litres de mostra al reactor amb el volum de floculant optimitzat en la prova de precipitació.

Taula B.1 – Prova de precipitació amb sulfat d'alumini en l'aigua sintètica 2mM Cr(VI)

Sulfat d'alumini		Al			Cr total		
Volum (mL) [Al]=1691,25mg/L	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O (mg/50mL)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
0,00	0,00	0,00	0,00	-	13,56	2,15	84,18
0,05	1,00	1,69	0,68	59,75	13,55	2,13	84,30
0,20	3,98	6,74	0,47	93,10	13,51	0,33	97,57
0,30	5,96	10,09	0,79	92,17	13,48	0,28	97,90
0,50	9,90	16,75	1,04	93,82	13,43	0,18	98,69
1,00	19,61	33,16	1,59	95,21	13,29	0,15	98,89
1,50	29,13	49,26	4,11	91,67	13,17	0,12	99,10
2,00	38,46	65,05	2,28	96,49	13,04	0,10	99,23
2,50	47,62	80,54	2,23	97,24	12,91	0,11	99,18
3,00	56,60	95,73	3,23	96,63	12,79	0,11	99,12
3,50	65,42	110,64	2,75	97,52	12,67	0,10	99,21
4,00	74,07	125,28	2,74	97,82	12,56	0,10	99,23

Taula B.2 – Prova de precipitació amb clorur de ferro en l'aigua sintètica 2mM Cr(VI)

Clorur de ferro (III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1879,56mg/L	FeCl ₃ (mg/50mL)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
0,00	0,00	0,00	0,00	-	13,56	1,79	86,83
0,05	0,30	1,88	1,56	16,81	13,55	2,65	80,42
0,20	1,20	7,49	0,83	88,96	13,51	0,82	93,94
0,30	1,79	11,21	0,45	95,97	13,48	0,32	97,63
0,50	2,97	18,61	0,04	99,80	13,43	0,12	99,11
1,00	5,88	36,85	0,03	99,91	13,29	0,07	99,44
1,50	8,74	54,74	0,03	99,95	13,17	0,04	99,68
2,00	11,54	72,29	0,04	99,95	13,04	0,04	99,68
2,50	14,29	89,50	0,03	99,97	12,91	0,03	99,74
3,00	16,98	106,39	0,02	99,98	12,79	0,03	99,75
3,50	19,63	122,96	0,02	99,99	12,67	0,02	99,81
4,00	22,22	139,23	0,02	99,99	12,56	0,02	99,81

Taula B.3 – Tractament amb clorur de ferro en l'aigua sintètica 2mM Cr(VI)

Clorur de ferro (III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1879,56mg/L	FeCl ₃ (mg/4L)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
40,00	237,62	18,61	0,35	98,14	13,43	0,35	97,42

Taula B.4 – Prova de precipitació amb sulfat d'alumini en la mescla 2mM Cr(VI) i 0.2mM Cu(II)

Sulfat d'alumini		Al			Cr total		
Volum (mL) [Al]=1691,25mg/L	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O (mg/50mL)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
0,00	0,00	0,00	0,00	-	13,16	0,41	96,91
0,05	0,02	1,69	0,51	69,81	13,15	0,35	97,31
0,20	3,98	6,74	1,42	78,93	13,11	0,23	98,24
0,30	5,96	10,09	2,34	76,85	13,08	0,21	98,43
0,50	9,90	16,75	2,61	84,41	13,03	0,20	98,47
1,00	19,61	33,16	2,73	91,78	12,90	0,20	98,47
1,50	29,13	49,26	2,12	95,71	12,78	0,22	98,29
2,00	38,46	65,05	3,08	95,27	12,65	0,17	98,63
2,50	47,62	80,54	4,66	94,21	12,53	0,17	98,61
3,00	56,60	95,73	4,39	95,42	12,42	0,17	98,65
3,50	65,42	110,64	4,34	96,08	12,30	0,17	98,61
4,00	74,07	125,28	4,43	96,46	12,19	0,18	98,56
		Cu					
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació			
0,00	0,00	12,98	0,16	98,78			
0,05	0,02	12,85	0,10	99,25			
0,20	3,98	12,62	0,09	99,29			
0,30	5,96	12,40	0,11	99,13			
0,50	9,90	12,34	0,11	99,14			
1,00	19,61	12,31	0,10	99,20			
1,50	29,13	12,45	0,20	98,41			
2,00	38,46	12,23	0,10	99,19			
2,50	47,62	11,87	0,11	99,04			
3,00	56,60	11,93	0,06	99,52			
3,50	65,42	11,94	0,11	99,08			
4,00	74,07	11,92	0,25	97,91			

Taula B.5 – Prova de precipitació amb clorur de ferro en la mescla 2mM Cr(VI) i 0.2mM Cu(II)

Clorur de ferro (III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1879,56mg/L	FeCl ₃ (mg/50mL)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
0,00	0,00	0,00	0,00	-	13,16	0,24	98,15
0,05	0,30	1,88	0,91	51,43	13,15	0,40	97,00
0,20	1,20	7,49	0,02	99,72	13,11	0,07	99,47
0,30	1,79	11,21	0,16	98,55	13,08	0,09	99,28
0,50	2,97	18,61	0,01	99,96	13,03	0,05	99,62
1,00	5,88	36,85	0,01	99,98	12,90	0,05	99,62
1,50	8,74	54,74	0,01	99,99	12,78	0,04	99,70
2,00	11,54	72,29	0,01	99,99	12,65	0,04	99,69
2,50	14,29	89,50	0,01	99,99	12,53	0,03	99,73
3,00	16,98	106,39	0,28	99,74	12,42	0,03	99,77
3,50	19,63	122,96	0,01	99,99	12,30	0,02	99,80
4,00	22,22	139,23	0,00	100,00	12,19	0,03	99,79
		Cu					
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació			
0,00	0,00	12,98	0,13	98,97			
0,05	0,30	12,75	0,31	97,58			
0,20	1,20	12,97	0,06	99,55			
0,30	1,79	12,94	0,06	99,52			
0,50	2,97	12,98	0,10	99,19			
1,00	5,88	12,98	0,16	98,77			
1,50	8,74	12,98	0,04	99,66			
2,00	11,54	12,98	0,07	99,45			
2,50	14,29	12,98	0,17	98,72			
3,00	16,98	12,91	0,07	99,42			
3,50	19,63	12,98	0,03	99,73			
4,00	22,22	12,98	0,03	99,77			

Taula B.6 – Tractament amb clorur de ferro en la mescla 2mM Cr(VI) i 0.2mM Cu(II)

Clorur de ferro (III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1879,56mg/L	FeCl ₃ (mg/4L)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
40,00	237,62	18,61	0,02	99,87	13,03	0,06	99,51
		Cu					
		Inicial	Final	Eliminació			
		12,98	0,08	99,41			

Taula B.7 – Prova de precipitació amb sulfat d'alumini en la mostra R1

Sulfat d'Alumini		Al			Cr total		
Volum (mL) [Al]=1691,25mg/L	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O (mg/50mL)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
0,00	0,00	0,90	0,00	100,00	33,34	0,53	98,42
0,05	0,02	2,59	0,12	95,36	33,31	0,71	97,88
0,20	3,98	7,63	0,40	94,76	33,21	0,24	99,28
0,30	5,96	10,98	0,78	92,90	33,14	0,26	99,21
0,50	9,90	17,64	1,80	89,79	33,01	0,25	99,25
1,00	19,61	34,04	2,50	92,66	32,69	0,19	99,42
1,50	29,13	50,13	3,17	93,68	32,37	0,18	99,44
2,00	38,46	65,91	3,15	95,22	32,06	0,18	99,44
2,50	47,62	81,39	3,11	96,18	31,75	0,15	99,52
3,00	56,60	96,58	3,42	96,46	31,45	0,15	99,52
3,50	65,42	111,48	3,71	96,67	31,16	0,14	99,54
4,00	74,07	126,11	3,71	97,06	30,87	0,16	99,49
		Cu			Fe		
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
0,00	0,00	5,38	0,08	98,51	3,64	0,07	98,05
0,05	0,02	5,37	0,09	98,34	3,64	0,09	97,58
0,20	3,98	5,36	0,07	98,71	3,63	0,05	98,54
0,30	5,96	5,35	0,09	98,28	3,62	0,06	98,37
0,50	9,90	5,33	0,09	98,40	3,60	0,05	98,61
1,00	19,61	5,27	0,10	98,20	3,57	0,05	98,49
1,50	29,13	5,22	0,11	97,84	3,53	0,06	98,42
2,00	38,46	5,17	0,12	97,68	3,50	0,05	98,69
2,50	47,62	5,12	0,12	97,76	3,47	0,05	98,67
3,00	56,60	5,08	0,11	97,85	3,43	0,05	98,60
3,50	65,42	5,03	0,11	97,77	3,40	0,05	98,44
4,00	74,07	4,98	0,12	97,67	3,37	0,05	98,58
		Ni					
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació			
0,00	0,00	1,07	0,01	99,16			
0,05	0,02	1,07	0,01	98,69			
0,20	3,98	1,07	0,00	100,00			
0,30	5,96	1,06	0,01	98,97			
0,50	9,90	1,06	0,01	99,15			
1,00	19,61	1,05	0,01	98,86			
1,50	29,13	1,04	0,02	97,69			
2,00	38,46	1,03	0,01	99,22			
2,50	47,62	1,02	0,01	99,51			
3,00	56,60	1,01	0,01	99,50			
3,50	65,42	1,00	0,01	99,10			
4,00	74,07	0,99	0,01	99,19			

Taula B.8 – Prova de precipitació amb clorur de ferro en la mostra R1

Clorur de ferro(III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1879,56mg/L	FeCl ₃ (mg/50mL)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
0,00	0,00	3,64	0,07	98,08	33,34	0,53	98,42
0,05	0,30	5,51	0,12	97,90	33,31	0,82	97,55
0,20	1,20	11,11	0,07	99,34	33,21	0,31	99,06
0,30	1,79	14,83	0,08	99,43	33,14	0,23	99,31
0,50	2,97	22,21	0,07	99,70	33,01	0,20	99,39
1,00	5,88	40,42	0,03	99,92	32,69	0,16	99,50
1,50	8,74	58,28	0,03	99,95	32,37	0,20	99,39
2,00	11,54	75,79	0,06	99,92	32,06	0,16	99,50
2,50	14,29	92,97	0,06	99,93	31,75	0,15	99,52
3,00	16,98	109,82	0,07	99,94	31,45	0,13	99,60
3,50	19,63	126,36	0,06	99,95	31,16	0,12	99,61
4,00	22,22	142,60	0,05	99,96	30,87	0,11	99,64
		Cu			Al		
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
0,00	0,00	5,38	0,08	98,51	0,90	0,00	100,00
0,05	0,30	5,37	0,07	98,77	0,90	0,14	84,43
0,20	1,20	5,36	0,08	98,51	0,90	0,22	75,46
0,30	1,79	5,35	0,05	99,08	0,89	0,21	76,53
0,50	2,97	5,33	0,07	98,65	0,89	0,26	70,82
1,00	5,88	5,27	0,10	98,07	0,88	0,30	66,00
1,50	8,74	5,22	0,11	97,86	0,87	0,30	65,67
2,00	11,54	5,17	0,08	98,38	0,87	0,41	52,62
2,50	14,29	5,12	0,09	98,34	0,86	0,39	54,50
3,00	16,98	5,08	0,08	98,46	0,85	0,47	44,64
3,50	19,63	5,03	0,08	98,43	0,84	0,56	33,42
4,00	22,22	4,98	0,10	97,99	0,83	0,65	22,00
		Ni					
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació			
0,00	0,00	1,07	0,01	99,16			
0,05	0,30	1,07	0,01	98,78			
0,20	1,20	1,07	0,02	98,31			
0,30	1,79	1,06	0,00	100,00			
0,50	2,97	1,06	0,01	99,43			
1,00	5,88	1,05	0,01	99,05			
1,50	8,74	1,04	0,01	99,33			
2,00	11,54	1,03	0,01	98,74			
2,50	14,29	1,02	0,01	99,02			
3,00	16,98	1,01	0,01	99,11			
3,50	19,63	1,00	0,01	98,70			
4,00	22,22	0,99	0,01	99,19			

Taula B.9 – Tractament amb clorur de ferro en la mostra R1

Clorur de Ferro (III)		Fe			Cr total		
Volum (mL)	FeCl ₃ (mg/4L)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
[Fe]=1879,56mg/L		22,04	0,10	99,54	33,74	0,17	99,50
40,00	237,62	Cu			Al		
		Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
		5,33	0,09	98,35	0,62	0,00	100,00
		Ni					
		Inicial	Final	Eliminació			
		1,00	0,04	95,51			

Taula B.10 – Prova de precipitació amb sulfat d'alumini en la mostra R2

Sulfat d'Alumini		Al			Cr total		
Volum (mL) [Al]=1691,25mg/L	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O (mg/50mL)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
0,00	0,00	0,66	0,00	100,00	35,33	0,18	99,50
0,05	0,02	2,35	0,02	99,15	35,29	0,16	99,56
0,20	3,98	7,40	0,55	92,56	35,19	0,17	99,53
0,30	5,96	10,74	0,62	94,23	35,12	0,15	99,57
0,50	9,90	17,40	1,21	93,05	34,98	0,12	99,67
1,00	19,61	33,81	1,96	94,20	34,64	0,08	99,78
1,50	29,13	49,90	2,90	94,19	34,30	0,05	99,85
2,00	38,46	65,68	2,48	96,22	33,97	0,06	99,82
2,50	47,62	81,16	2,43	97,01	33,65	0,07	99,79
3,00	56,60	96,35	1,73	98,20	33,33	0,05	99,86
3,50	65,42	111,26	1,81	98,37	33,02	0,09	99,74
4,00	74,07	125,89	1,55	98,77	32,71	0,05	99,86
		Cu			Fe		
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
0,00	0,00	8,20	0,04	99,50	6,78	0,06	99,06
0,05	0,02	8,19	0,04	99,52	6,77	0,06	99,14
0,20	3,98	8,17	0,03	99,59	6,75	0,06	99,14
0,30	5,96	8,15	0,04	99,55	6,74	0,06	99,17
0,50	9,90	8,12	0,04	99,46	6,71	0,05	99,27
1,00	19,61	8,04	0,04	99,45	6,65	0,05	99,28
1,50	29,13	7,96	0,04	99,49	6,58	0,05	99,30
2,00	38,46	7,88	0,03	99,58	6,52	0,05	99,26
2,50	47,62	7,81	0,04	99,47	6,46	0,04	99,40
3,00	56,60	7,74	0,03	99,58	6,40	0,04	99,37
3,50	65,42	7,66	0,04	99,46	6,34	0,03	99,53
4,00	74,07	7,59	0,04	99,53	6,28	0,04	99,44
		Ni					
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació			
0,00	0,00	0,93	0,04	96,24			
0,05	0,02	0,93	0,03	96,66			
0,20	3,98	0,93	0,03	97,19			
0,30	5,96	0,92	0,03	96,32			
0,50	9,90	0,92	0,04	95,76			
1,00	19,61	0,91	0,04	95,39			
1,50	29,13	0,90	0,04	96,01			
2,00	38,46	0,89	0,04	95,97			
2,50	47,62	0,89	0,04	95,60			
3,00	56,60	0,88	0,04	95,55			
3,50	65,42	0,87	0,04	95,97			
4,00	74,07	0,86	0,04	95,59			

Taula B.11 – Prova de precipitació amb clorur de ferro en la mostra R2

Clorur de ferro (III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1838,38mg/L	FeCl ₃ (mg/50mL)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
0,00	0,00	6,78	0,06	99,06	35,33	0,18	99,50
0,05	0,30	8,61	0,07	99,20	35,29	0,16	99,55
0,20	1,20	14,08	0,07	99,48	35,19	0,14	99,60
0,30	1,79	17,70	0,07	99,62	35,12	0,12	99,65
0,50	2,97	24,91	0,06	99,76	34,98	0,07	99,80
1,00	5,88	42,69	0,06	99,87	34,64	0,06	99,82
1,50	8,74	60,13	0,05	99,92	34,30	0,05	99,85
2,00	11,54	77,23	0,05	99,94	33,97	0,05	99,85
2,50	14,29	94,00	0,05	99,95	33,65	0,05	99,85
3,00	16,98	110,46	0,05	99,96	33,33	0,06	99,81
3,50	19,63	126,60	0,05	99,96	33,02	0,04	99,88
4,00	22,22	142,45	0,06	99,96	32,71	0,05	99,86
		Cu			Al		
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
0,00	0,00	8,20	0,04	99,55	0,66	0,00	100,00
0,05	0,30	8,19	0,05	99,45	0,66	0,00	100,00
0,20	1,20	8,17	0,05	99,42	0,66	0,00	100,00
0,30	1,79	8,15	0,04	99,47	0,66	0,00	100,00
0,50	2,97	8,12	0,04	99,57	0,65	0,00	100,00
1,00	5,88	8,04	0,05	99,42	0,65	0,00	100,00
1,50	8,74	7,96	0,04	99,54	0,64	0,00	100,00
2,00	11,54	7,88	0,05	99,43	0,63	0,00	100,00
2,50	14,29	7,81	0,04	99,51	0,63	0,00	100,00
3,00	16,98	7,74	0,04	99,50	0,62	0,00	100,00
3,50	19,63	7,66	0,03	99,58	0,62	0,00	100,00
4,00	22,22	7,59	0,03	99,55	0,61	0,00	100,00
		Ni					
Volum (mL)	(mg/50mL)	Inicial	Final	Eliminació			
0,00	0,00	0,93	0,04	96,24			
0,05	0,30	0,93	0,03	96,56			
0,20	1,20	0,93	0,03	96,65			
0,30	1,79	0,92	0,04	96,21			
0,50	2,97	0,92	0,04	95,76			
1,00	5,88	0,91	0,04	95,83			
1,50	8,74	0,90	0,04	96,12			
2,00	11,54	0,89	0,03	96,31			
2,50	14,29	0,89	0,04	95,94			
3,00	16,98	0,88	0,04	95,90			
3,50	19,63	0,87	0,04	95,86			
4,00	22,22	0,86	0,04	95,82			

Taula B.12 – Tractament amb clorur de ferro en la mostra R2

Clorur de ferro (III)		Fe			Cr total		
Volum (mL) [Fe]=1838,38mg/L	FeCl ₃ (mg/4L)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)	Inicial mg/L	Final mg/L	Eliminació (%)
40,00	237,62	24,91	0,12	99,52	34,53	0,13	99,61
		Cu			Al		
		Inicial	Final	Eliminació	Inicial	Final	Eliminació
		8,12	0,04	99,48	0,65	0,00	100,00
		Ni					
		Inicial	Final	Eliminació			
		0,92	0,00	99,67			

C. PRESSUPOST

El pressupost d'aquest estudi calcula de forma aproximada la despesa econòmica generada durant tot el procés. Per fer aquest càlcul s'han tingut en compte els costos de personal, els costos del laboratori, i els costos generals.

C.1 COSTOS DE PERSONAL

On figura tota la despesa relacionada amb el personal participant en el projecte. El càlcul d'aquests cost es realitza a partir de les hores destinades a les diferents tasques realitzades, i el preu d'aquestes hores.

Taula C.1 – Costos de personals

Tasca realitzada	Hores	Cost/hora	Cost total
Recerca i estudi bibliogràfic	56	10 €	560 €
Experimentació	352	14 €	4.928 €
Anàlisi resultats	80	18 €	1.440 €
Elaboració memòria	248	12 €	2.976 €
TOTAL			9.904 €

C.2 COSTOS DEL LABORATORI

En tractar-se d'un estudi realitzat a la universitat l'ús del laboratori no ha suposat cap cost. El material de laboratori més general tampoc s'ha comptabilitzat perquè formava part del material fungible del laboratori.

La majoria dels aparells usats ja es trobaven en propietat de la universitat, per tant només es comptarà el cost d'utilització de tals aparells. L'únic producte necessari per aquest estudi que ha calgut adquirir ha estat el mesurador multiparamètric, del qual es detalla el preu més endavant.

Els costos del laboratori s'han dividit en quatre grups diferent segons el tipus de producte adquirit. Concretament s'han dividit en costos de material de laboratori, costos de reactius i dissolucions, costos d'aparells i costos derivats de l'experimentació, és a dir, l'ús d'aparells.

Taula C.2 – Costos de material del laboratori

Material general de laboratori	Quantitat	Cost unitari	Cost Total
Parafilm	2	34,20 €	68,40 €
Paper de filtre	2	18,17 €	36,34 €
Guants de laboratori	5	4,45 €	22,25 €
Anaklins	1	32,50 €	32,50 €
Bobina de paper de laboratori	2	25,48 €	50,96 €
Piles tipus C	6	5,95 €	35,70 €
Puntes de pipeta automàtica	1	6,73 €	6,73 €
SubTotal			252,88 €
IVA 21%			53,10 €
TOTAL			305,98 €

Taula C.3 – Costos de reactius i dissolucions

Reactius i dissolucions	Unitats	Cost unitari	Cost Total
NaOH	1	14,44 €	14,44 €
HCl	1	30,80 €	30,80 €
Sals de crom(VI)	1	30,47 €	30,47 €
Sals de coure(II)	1	52,30 €	52,30 €
Sals de crom(III)	1	80,49 €	80,49 €
Sulfat d'alumini	1	24,15 €	24,15 €
Clorur de ferro(III)	1	20,46 €	20,46 €
Patrò de crom	1	30,50 €	30,50 €
Patrò de coure	1	55,68 €	55,68 €
Patrò de níquel	1	30,77 €	30,77 €
Patrò de ferro	1	38,13 €	38,13 €
Patrò d'alumini	1	24,15 €	24,15 €
Solució pH4	1	7,18 €	7,18 €
Solució pH7	1	7,18 €	7,18 €
Solució electròlit	1	9,20 €	9,20 €
Solució ORP 470mV HI 7022	1	21,50 €	21,50 €
Solució ORP 240mV HI 7021	1	21,50 €	21,50 €
SubTotal			498,90 €
IVA 21%			104,77 €
TOTAL			603,67 €

Taula C.4 – Costos d'aparells

Aparell	Quantitat	Cost unitari	Cost Total
Mesurador multiparamètric HI 9828	1	1.895,00 €	1.895,00 €
Sensor pH/ORP HI 769828-1	1	155,49 €	155,49 €
SubTotal			2.050,49 €
IVA 21%			430,60 €
TOTAL			2.481,09 €

Taula C.5 - Costos derivats de l'experimentació

Experimentació	Hores	Cost/hora	Cost Total
FAAS	25	15,00 €	375,00 €
TOTAL			375,00 €

El cost de l'aparell FAAS és degut bàsicament al cost que té el gas acetilè el qual és utilitzat en l'anàlisi de les mostres.

C.3 COSTOS GENERALS

Finalment els costos generals ens indiquen la despesa en altres aspectes no relacionats específicament amb el laboratori o el personal.

Taula C.6 – Costos generals

Recurs	Cost Total
Material d'oficina (impressió, fulls, bolígrafs, llibrete...)	25,00 €
Electricitat, aigua i climatització	150,00 €
TOTAL	175,00 €

C.4 COST FINAL

Un cop s'han mostrat els diferents costos de què consta el projecte, ja es pot calcular quin serà el seu valor total.

Taula C.7 - Cost final

COSTOS PERSONALS	9.904,00 €
COSTOS INSTRUMENTALS I DE MATERIAL	3.765,75 €
Cost mesurador multiparamètric	2.481,09 €
Costos de material de laboratori	305,98 €
Costos de productes químics	603,67 €
Costos derivats de l'experimentació	375,00 €
COSTOS GENERALS	175,00 €
SubTOTAL	13.844,75 €
Imprevistos 10%	1.384,47 €
TOTAL	15.229,22 €

El pressupost total per realitzar aquest estudi és de **15.229,22 €**

D. RECURS FOTOGRAFIC DELS APARELLS I MATERIAL UTILITZAT



Figura D.1 – Mesurador multiparamètric



Figura D.2 – Sensors de la sonda multiparamètrica

(Vermell: pH/ORP, blau: conductivitat i blanc: Oxigen Dissolt)

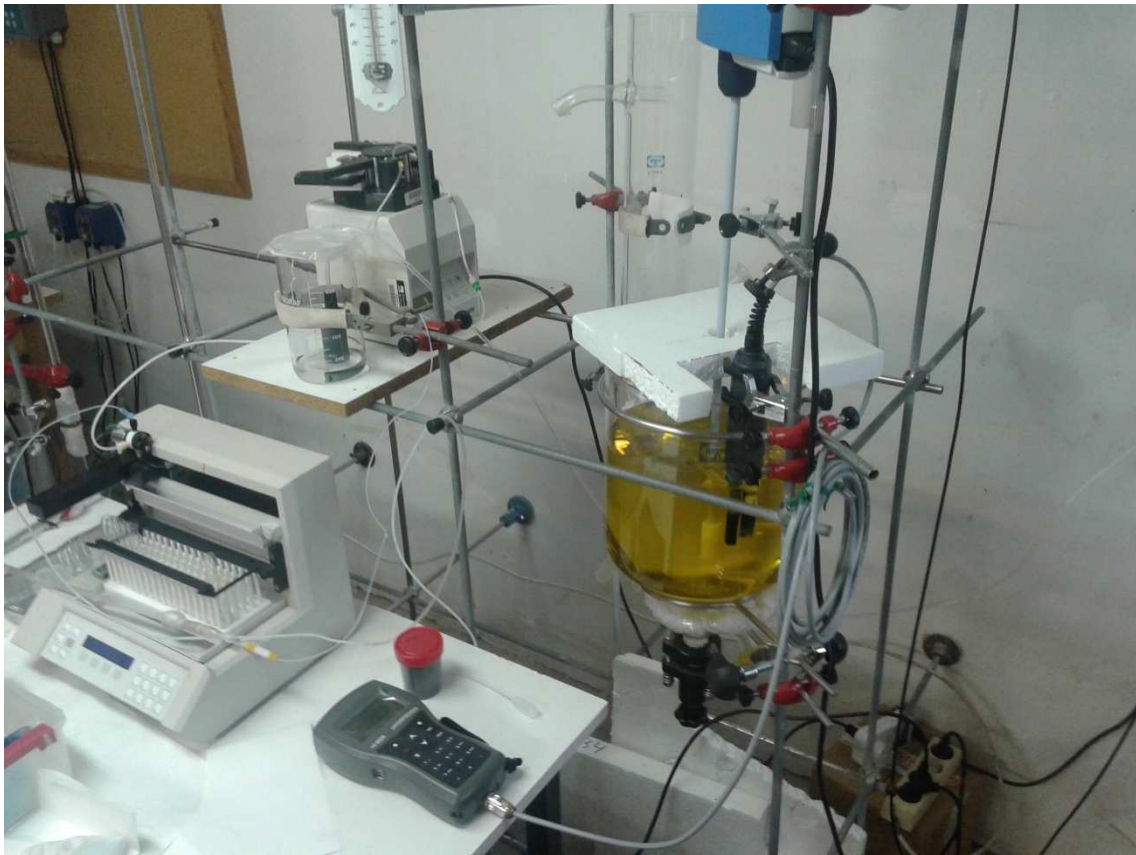


Figura D.3 – Muntatge pels experiments amb tanc agitat i mostreig automàtic

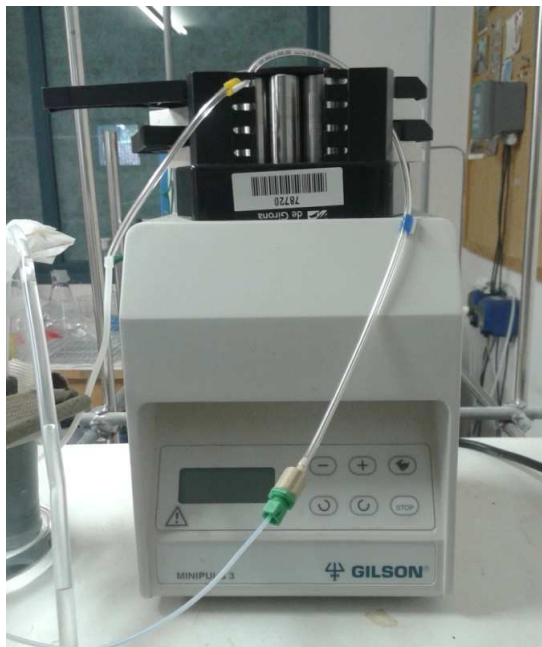


Figura D.4 – Bomba peristàtica



Figura D.5 - Col·lector de fraccions

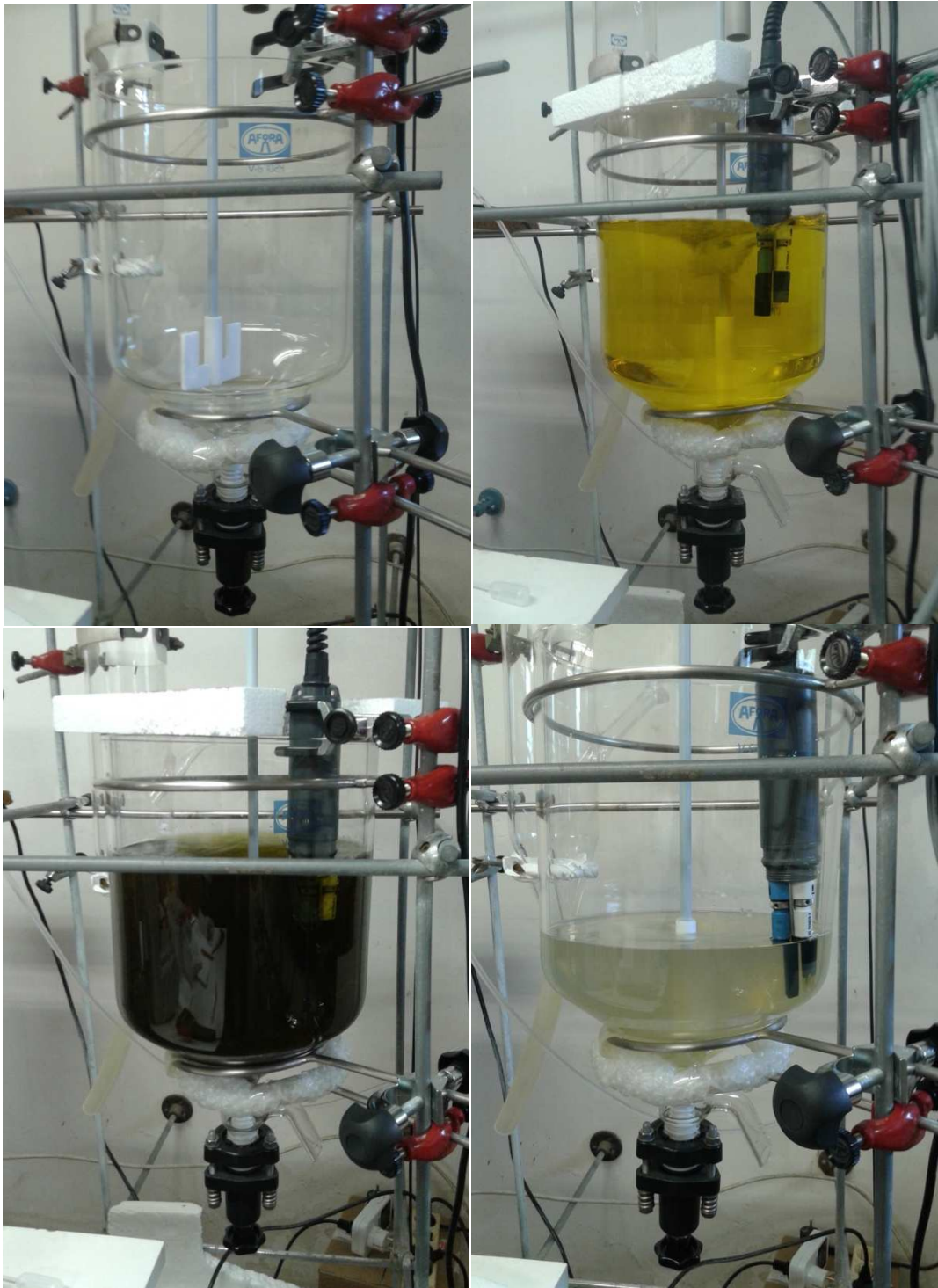


Figura D.6 – Reactor 10L: A dalt buit i carregat amb una aigua residual. A baix tractament amb marro de cafè (1a etapa) i tractament amb floculant (2a etapa).



Figura D.7 – FAAS (làmpades de càtode buit per Cu i Cr)



Figura D.8 – SIA



Figura D.9 – Espectrofotòmetre



Figura D.10 – Turbidímetre



Figura D.11 – Tamisador



Figura D.12 – Estufa



Figura D.13 – Balança analítica



Figura D.14 – Bidó per residus amb metalls pesants