

Parametrització d'un procés basat en marro de cafè pel tractament d'aigües residuals que contenen Cr(VI)

Aquest projecte forma part d'un estudi sobre l'eliminació de metalls pesants utilitzant com a adsorbents residus d'indústries agroalimentàries, que des de fa uns quants anys està duent a terme el grup de Metalls i Medi Ambient (MiMA) del Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona.

Els **metalls pesants** són un grups d'elements químics definits per la seva alta densitat i per la seva toxicitat, es caracteritzen per no ser biodegradables i pel potencial de bioacumulació que posseeixen, factors que augmenten la seva perillositat.

Els metalls pesants els trobem presents en una gran quantitat de processos industrials. Aquestes indústries han de tractar les seves aigües residuals per poder abocar-les al sistema de sanejament públic, degut a la legislació vigent que fixa unes concentracions límit pel què respecta als metalls pesants.

Per poder realitzar el present estudi es va contactar amb una empresa que es dedica al recobriment de superfícies, la qual va proporcionar mostres de les seves aigües residuals. D'aquesta manera s'ha pogut caracteritzar una mostra real, on el metall majoritari és el Cr(VI) acompanyat en menor quantitat pel Cu(II), Ni(II), Fe(III) i Al(III).

El **crom hexavalent**, coure, níquel, ferro i alumini formen part del grup de metalls pesants que són solubles i més tòxics. Les concentracions límit pel seu abocament són 0,5, 3, 5, 10 i 20mg/L respectivament. El crom hexavalent no solament és el metall amb major concentració de la mostra analitzada, sinó que també té la limitació més estricta. Això és indicatiu de la gran perillositat del Cr(VI) i mostra la importància que tindrà la seva eliminació.

Per tant, les indústries es veuen obligades a tractar les aigües residuals que contenen aquests ions metàl·lics abans d'abocar-les fora del seu procés de producció. Els tractaments actuals per eliminar els metalls pesants són molt cars, per això aquestes indústries busquen alternatives més viables econòmicament. L'empresa de recobriment de superfícies tracta actualment les seves aigües residuals en dues etapes. En la primera redueix tot el crom hexavalent a la seva forma trivalent per mitjà de l'electròlisi, un cop compleix amb la concentració límit de Cr(VI), tracta la resta de metalls en una segona etapa per mitjà de la precipitació química.

El tractament alternatiu estudiat és la **bioadsorció**, la qual consisteix en adsorbir els ions metàl·lics fent servir **biomaterials** com a adsorbents. Aquests normalment són residus que s'obtenen de processos industrials, de manera que el seu preu és baix, es troben en abundància i no necessiten gaire processat previ. Durant el tractament amb bioadsorbents es produeixen dos fenòmens importants, l'adsorció de metalls en la superfície del sòlid i la reducció d'ions metàl·lics com el Cr(VI). Degut a això, es planteja substituir l'etapa d'electròlisi del tractament convencional per una nova etapa de bioadsorció. D'aquesta manera s'aconseguiria reduir el cost del tractament considerablement.

En el present estudi s'ha utilitzat **marro de cafè** com a bioadsorbent. L'elecció d'aquest material principalment és deguda a la proximitat amb una empresa productora de cafè soluble que es troba dins la comarca de Girona, la qual obté aquest sòlid com a residu en el seu procés de producció. La sortida actual que tenen les tones generades de marro és servir com a compost juntament amb residus agroforestals.

Fins ara en el grup de recerca 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.

Una finalitat important del meu projecte és utilitzar el marro de cafè com a bioadsorbent pel tractament d'aigües residuals reals. La investigació es troba en la fase final del desenvolupament de la bioadsorció i cal encarar els últims estudis cap a una aplicació d'aquesta tecnologia. Per aquest motiu la finalitat principal d'aquest projecte és fer el seguiment del procés mitjançant sensors per poder controlar i automatitzar el tractament en una futura aplicació industrial.

Així l'**objectiu** del meu treball consistirà en parametritzar el procés d'eliminació de Cr(VI) i d'altres metalls en aigües residuals reals procedents d'una indústria de recobriment de superfícies. 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 de precipitació de la resta dels metalls presents en solució.

En el present estudi s'ha treballat amb una **sonda multiparamètrica** per dur a terme el seguiment i control del procés de bioadsorció. Inicialment ha estat necessària l'elecció dels paràmetres de control adients, la posada a punt de l'aparell i l'estudi del seu funcionament, on 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.

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 tant, determinar si pot ser utilitzat per al control del procés en la seva aplicació industrial.

En l'estudi de la **primera etapa** del tractament (reducció/adsorció), s'han relacionat les variacions de les mesures paramètriques amb l'evolució del procés tant en aigües 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 aquest està relacionat majorment amb el fenomen de reducció. La despesa de protons, deguda a la semireacció de reducció del crom hexavalent, es tradueix en un augment del pH mesurat. Per tant l'estabilització de la mesura del pH en un valor constant és un bon indicatiu de la fi de la reducció.

D'altra banda el **potencial redox** o 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'adició 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 indicador del final de la reducció del Cr(VI).

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.

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 en l'aigua residual a tractar és de 10mL per cada litre.

Tot i això, s'ha vist que la precipitació només amb l'ajustament de pH (sense floculant) obté igualment bons resultats en l'eliminació de metalls. La principal diferència entre ambdós casos és la terbolesa, essent aquesta major després del tractament sense floculant. Però aquesta major terbolesa està dins els límits per considerar una aigua potable, i per tant la precipitació sense floculant 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 recobriment 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 recobriment 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 perquè obre noves expectatives pel tractament de totes les aigües contaminades amb Cr(VI).