

**Títol del treball: Estudi d'eliminació de diferents metalls en aigües naturals utilitzant l'adsorbent Adsorbsia As600.**

---

Estudiant: Mayra Magro Arroyo

Grau en Química

Correu electrònic: mayramagro9@gmail.com

Tutor: Clàudia Fontàs

Empresa / institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor (i cotutor\*):

Nom del tutor: Clàudia Fontàs

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu(s) electrònic(s): claudia.fontas@udg.edu

\*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació

## RESUM

---

El crom, níquel, coure, cadmi i plom són considerats metalls pesants. Aquest metalls són elements químics naturals que es troben a l'escorça terrestre. S'obtenen de moltes indústries que utilitzen els metalls per la seva activitat. L'increment de concentracions d'aquests compostos és degut principalment a la contaminació puntual d'origen industrial o miner.

Aquests elements estan relacionats amb la degradació mediambiental, la baixa qualitat de l'aigua, diferents malalties als humans, fins i tot poden causar la mort dels éssers humans a dosis molt elevades. Els metalls pesants són en general tòxics. Les seva característica principal és que són bioacumulatius (no es poden eliminar pel cos), això provoca que les concentracions permeses en aigües pel consum humà per la legislació vigent (RD 140/03) siguin molt petites, ja que ha elevades concentracions s'acumularien en el cos humà.

La proposta del projecte és estudiar un adsorbent de titani, anomenat per la casa comercial Adsorbis As600, per la reducció o eliminació de metalls en aigües.

Les proves d'adsorció mostren una eficiència elevada en l'eliminació de metalls com crom, plom, cadmi, coure però no és així pel cas del níquel, que té un comportament totalment diferent. És una tècnica d'eliminació força selectiva. S'observen canvis en la capacitat de l'adsorbent relacionats amb el pH o eluent utilitzat. En les proves d'elució i preconcentració els resultats obtinguts també mostraran el bon funcionament del adsorbent davant aquests metalls, tot i que caldrà escollir l'eluent correcte.

L'aplicació d'aquesta tecnologia permet extreure metalls en aigües naturals, tot i que la seva concentració sigui molt baixa. A partir de la tècnica utilitzada podrem separar i preconcentrar els metalls estudiats. En aquest cas s'ha provat en l'aigua de Girona.

## RESUMEN

---

El cromo, níquel, cobre, cadmio i plomo son considerados metales pesados. Estos metales son elementos químicos naturales que se encuentran en la escorza terrestre. Se obtienen de muchas industrias que utilizan los metales para su actividad. El incremento de concentraciones de estos compuestos es debido principalmente a la contaminación puntual de origen industrial o minero.

Estos elementos están relacionados con la degradación medioambiental, la baja calidad del agua, diferentes enfermedades en humanos, hasta pueden causar la muerte en seres humanos en dosis elevadas.

Los metales pesados son, en general, tóxicos. Su característica principal es que son bioacumulativos (el cuerpo humano no es capaz de eliminarlo), este hecho provoca que las concentraciones permitidas en aguas para el consumo humano por legislación (RD 140/03) sean muy bajas, ya que en elevadas concentraciones se acumularían en el cuerpo.

La propuesta del proyecto es el estudio de un adsorbente de titanio, llamado por la casa comercial Adsorbsia As600, para reducir o eliminar los metales en aguas. Las pruebas de adsorción muestran una eficiencia elevada en la eliminación de metales como cromo, plomo, cadmio, cobre pero no es así para el níquel, que tiene un comportamiento totalmente diferente. Es una técnica de eliminación bastante selectiva. Se observan cambios en la capacidad del adsorbente relacionado con el pH o eluyente utilizado. En las pruebas de elución y preconcentración también se mostrará el buen funcionamiento del adsorbente respecto los metales estudiados, aunque será necesario escoger el eluyente correcto.

La aplicación de esta tecnología permite extraer metales de aguas naturales, aunque sus concentraciones sean muy bajas. A partir de la técnica estudiada podremos separar y preconcentrar los metales estudiados. En este caso se ha probado con el agua de Gerona.

## SUMMERY

---

The natural chemical elements Chromium, Nickel, Copper, Cadmium and Lead are considered heavy metals. These chemical elements are in the earth's crust. They are obtained from many industries that use metals for their activity. The increase in concentrations of these compounds is due, mainly, to point pollution of industrial or mining origin.

These chemical elements are related to environmental degradation, low water quality, different human diseases and can cause the death of humans at very high doses. Heavy metals are, for the most part, toxic to humans. Its main characteristic is bioaccumulative (the body cannot eliminate them). For this reason, the concentration of this chemical elements allowed by current legislation (RD 140/03) in waters for human consumption is very small.

The project proposal is the study of a titanium adsorbent, called Adsorbsia As600, for the reduction or elimination of metals in water.

Adsorption tests show efficiency in the elimination of metals such as Chromium, Lead, Cadmium, Copper but not in the case of Nickel. It is a very selective removal technique. Changes in the capacity of the adsorbent related to the pH or eluent used can be observed.

The use of this technology permits to extract metals from natural waters, even if its concentration is very low. In this case, it has been proven in Girona.

## ÍNDEX

Resum.....	i
Resumen.....	ii
Summery.....	iii
1. Introducció .....	4
1.1 Origen i problemàtica dels metalls pesants .....	3
1.2 Eliminació de metalls amb l'adsorbent Adsorbsia As600 .....	4
2. Objectiu.....	5
2.1 Finalitat de l'estudi .....	4
2.2 Aim of this study.....	5
3. Metodologia .....	9
3.1 Reactius i dissolucions .....	5
3.2 Equipament.....	6
3.3 Adsorbent Adsorbsia As600 .....	6
3.4 Estudis de determinació en discontinu de metalls individuals.....	7
3.5 Estudis de determinació en continu de metalls barrejats .....	8
3.6 Preparació d'aigua sintètica .....	8
3.7 Característiques de l'aigua de Girona .....	9
4. Resultats.....	22
4.1 Estudi de metalls individuals .....	15
4.1.1 Efecte quantitat adsorbent.....	10
4.1.2 Agitació.....	11
4.1.3 Capacitat d'adsorció.....	12
4.1.4 Extracció en discontinu de diferents metalls .....	13
4.1.5 Elució de metalls individuals.....	15
4.1.6 Efecte de la matriu de l'aigua en l'extracció .....	15
4.2 Estudi en continu en barreges de metalls.....	22
4.2.1 Extracció en continu de barreges de metalls.....	17
4.2.2 Elució en continu de barreges de metalls.....	22
4.2.2.1 Elució amb EDTA .....	19
4.2.2.2 Elució amb Àcid Clorhídric .....	21
4.2.2.3 Comparació d'eluent.....	22

4.3 Aplicació en l'aigua de Girona .....	22
5. Criteris ètics i de sostenibilitat .....	22
6. Conclusions .....	24
6.1 Conclusions generals de l'estudi .....	23
6.2 General conclusions of this study.....	24
7. Bibliografia .....	24

## 1. INTRODUCCIÓ

### 1.1 ORIGEN I PROBLEMATICA DELS METALLS PESANTS

Els metalls pesants són elements químics naturals que es troben a l'escorça terrestre. Presenten una elevada densitat i una determinada toxicitat pels éssers humans. Aquest tipus de metalls no poden ser degradats ni destruïts, per aquest motiu es consideren un contaminant ambiental persistent. Son metalls pesants, principalment, els metalls de transició, alguns semimetalls, lantànids i actínids.

Aquest compostos són la principal font de moltes indústries que utilitzen els metalls per la seva activitat. L'increment de concentracions d'aquests compostos es degut principalment a contaminació puntual d'origen industrial o miner. Els lixiviats de vertaders o aigües residuals poden ser una font de contaminació. També, es important dir que, en alguns casos un altre font de metalls pesants procedeix del procés de travessants d'aqüífers formats per roques que contenen aquests metalls a la seva composició.

A la Unió Europea (UE) els onze elements més importants són el arsènic, cadmi, cobalt, crom, coure, mercuri, magnesi, níquel, plom i estany. Per aquest motiu les seves emissions estan controlades. Alguns d'aquest elements són necessaris pels éssers humans en petites proporcions tals com el cobalt, coure, crom, magnesi i níquel, però d'altres són cancerígens o tòxics. La motivació per controlar aquest metalls pesants és degut a que són perillosos pel medi ambient i la salut. Alguns d'ells poden causar corrosió com el zinc o plom.

En aquest cas estudiarem diferents metalls ( plom, cadmi, crom, coure i níquel). Aquests elements estan relacionats amb la degradació mediambiental, la baixa qualitat de l'aigua i diferents malalties als humans. En aquest últim cas, fins i tot, poden causar la mort en dosis molt elevades. Els metalls pesants són en, general, tòxics pels éssers humans. Les seva característica de ser bioacumulatiu (no es poden eliminar a través del cos), aquest fet provoca que les concentracions permeses en aigües pel consum humà per la legislació vigent (RD 140/03) siguin molt petites. Penetren a l'interior del cos humà a través dels aliments, aigües, i pot crear toxicitat per bioacumulació en llargs períodes de temps.

Cal tenir en compte que la presència d'aquests elements es molt poc habitual i quan apareixen ho fan com ha traces i les seves concentracions estan per sota dels límits estipulats per aigües pel consum humà.

Els efectes que causen al cos humà es poden classificar en dues categories: efectes aguts i crònics. Els efectes aguts apareixen immediatament i en un període curt de temps després de l'exposició. En canvi, els efectes crònics es poden manifestar després de llargs anys i el seu origen es difícil de trobar.

La qualitat de l'aigua és un paràmetre molt important per garantir la salut humana arreu del món. Degut això, es molt important poder eliminar la quantitat de metalls que es puguin trobar en aigües. En la zona geogràfica on ens trobem el percentatge de metalls en aigües és molt baix, però hi ha altres zones com Centre Amèrica, Àsia, Vietnam on el percentatge és molt més elevat.

Per dur a terme l'anàlisi d'aigües amb metalls pesants en baixes concentracions, normalment, es necessiten les etapes de separació i preconcentració, tot i que hi hagi hagut molts avenços en instrumentació i en l'optimització de les condicions analítiques. Una de les tècniques més utilitzades és l'extracció en fase sòlida (SPE). Aquesta tècnica ens permet treballar en límits de detecció molt baixos i/o eliminar o reduir les interferències. És una de les tècniques més conegudes i utilitzades per preconcentrar en espectrometria atòmica. A partir d'aquesta tècnica també es poden quantificar els metalls.

## **1.2 ELIMINACIÓ DE METALLS AMB L'ADSORBENT As600**

L'objectiu del treball és estudiar l'eliminació de metalls pesants en aigües naturals utilitzant com adsorbent l'Adsorbsia As600, un  $\text{TiO}_2$  comercial. A partir de treballs previs [1] obtenim molta informació sobre l'adsorbent utilitzat. La composició química d'aquest material va estar analitzada a partir de difracció de raig X (XRD) o XRF. Les dades obtingudes a partir de XRD van mostrar que l'Adsorbsia As600 està format per cristalls de  $\text{TiO}_2$ . Respecte la mida dels cristalls, està format per nanocristalls de 7nm (resultat calculat a partir de l'equació Debye-Scherrer). L'anàlisi de XRF ens dona valors semiquantitatius on l'adsorbent està compost per un 91.9% de  $\text{TiO}_2$ , 4,25% de  $\text{SO}_3$  i 3.05% de  $\text{CaO}$ .

A partir del potencial es va trobar que el punt isoelèctric del adsorbent està entre 5,8 i 6.

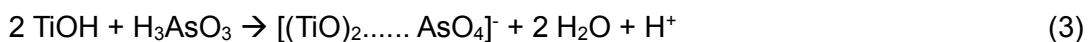
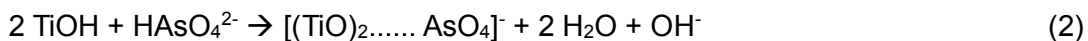
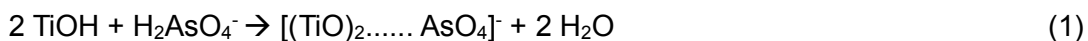


L'As600 es una adsorbent d'un sol ús, utilitzat principalment per tractaments d'aigües. En aquest estudi serà utilitzat l'Adsorbsia As600 per l'eliminació de diferents metalls pesants (Cd, Cr, Cu, Pb i Ni) en aigua sintètica i aigües naturals.

És important dir que aquest adsorbent té gran afinitat per l'arsènic però també té altres possibilitats d'adsorbir altres metalls com s'observa a altres estudis [2]. Aquest article ha servit com ha punt de partida per realitzar el projecte. A partir d'aquest estudi es va determinar la funcionalitat del adsorbent Adsorbsia As600 per eliminar metalls d'aigües.

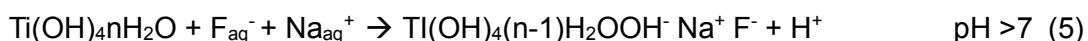
Aquest adsorbent s'ha utilitzat prèviament per realitzar altres estudis: Adsorció i determinació de As (III) i As (V) [1]; Extracció de metalls pesants en aigües naturals a Torola, El Salvador [2]; Eliminació de fluorurs i Arsènic en aigües naturals [3].

En el primer cas "Adsorció i determinació de As (III) i As (V)" [1], s'estudia l'adsorció d'aquest element a pH= 7,3. En les aigües que van provar predominaven les espècies d'Arsènic  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  i  $H_3AsO_3$ . A partir del adsorbent ( $TiO_2$ ) i les espècies d'arsènic es van formar els següents compostos bidentats:



En aquest estudi es descriuen diferents possibilitats d'interaccions entre l'Arsènic i l'adsorbent de  $TiO_2$ . Com s'observa, existeixen una varietat d'espècies químiques d'aquests compostos en funció del pH, el qual fa variar l'eficiència d'eliminació d'aquest analit en l'aigua. El punt d'eliminació més elevat de l'arsenit (III) és a pH 9, mentre que l'arseniat és a pH 4.

El mateix succeeix amb els fluorurs [3], hi ha diferents interaccions amb el adsorbent de  $TiO_2$  depenent del pH:



A partir de la *reacció 4* és pot observar com les partícules de diòxid de titani són més efectives quan el pH és inferior a 7, ja que l'adsorbent està carregat positivament, en canvi, a pH superiors a 7 es produeix una competència entre els ions hidroxils i els fluorurs.

En aquests casos l'elució dels compostos retinguts es dur a terme a partir de hidròxid sòdic (NaOH), àcid clorhídric (HCl) i hidrogencarbonat de sodi (NaHCO<sub>3</sub>). Destaquen que tant l'arsènic com el fluorur només elueixen amb NaOH i NaHCO<sub>3</sub>. L'àcid no és un bon eluent.

Finalment, en aquests treballs es va determinar la funcionalitat del adsorbent i s'arriba a la conclusió que aquest adsorbent és capaç d'eliminar compostos no metàl·lics, tot i així hi ha d'altres treballs que estudien la capacitat per eliminar metalls pesants en aigües [2].

En aquest últim es va estudiar com eliminar metalls pesants (níquel, coure, zinc i cadmi) en aigües a Torola, El Salvador. A partir d'aquest treball hem pogut extreure molta informació necessària per dur a terme el nostre estudi. Inicialment van estudiar la cinètica d'extracció de diferents metalls on s'observa com l'adsorbent és capaç d'extreure el percentatge màxim de metalls en temps molt baixos (inferiors a 2h aprox.).

Respecte els percentatges d'extracció dels metalls estudiats, van observar que l'Adsorbsia As600 tenia afinitat amb els metalls, exceptuant el níquel. Associen aquesta afinitat amb la capacitat del TiO<sub>2</sub> per unir cations a pH>5,8. També es repeteix l'estudi amb altres adsorbents, tot i que els millors resultats s'obtenen amb l'Adsorbsia As600.

Finalment elueixen els metalls del adsorbent amb tres eluents diferents: HCl, EDTA i NaSCN. Els millors resultats s'obtenen amb EDTA.

## 2. OBJECTIUS

### 2.1 FINALITAT DE L'ESTUDI

L'objectiu general d'aquest projecte és avaluar l'efectivitat de l'adsorbent Adsorbsia As600, per eliminació de diferents metalls en aigües naturals.

De forma més específica, els estudis realitzats s'han adreçat a la consecució dels objectius següents:

- Estudiar els diferents paràmetres que afecten a l'extracció d'aquests metalls en aigües: capacitat, pH i interferències amb altres metalls.
- Aplicar un mètode en continu en columna per l'eliminació de metalls.
- Eliminar metalls de mostres d'aigües naturals, utilitzant l'adsorbent estudiat.

## 2.2 AIM OF THIS STUDY

The main objective of this research is to evaluate the effectivity of the sorbet Adsorbsia As600, for the removal of metals in natural waters.

In a more specific way, the analysis performed came to the consecution of the following objectives:

- To study the different parameters that affect the extraction of these metals in water: capacity, pH and interferences with other metals.
- To apply a continuous column method for removal of both metals.
- To remove metals of natural water samples, using the analysed adsorbent.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 REACTIUS I DISSOLUCIONS

- Bicarbonat sòdic (99-101%) (Panreac, Barcelona – Spain)
- Clorur de sodi (98%) (Panreac, Barcelona – Spain)
- Sulfat de sodi (99,5%) (Merk - Germany)
- Cadmium standard solution (1000 ppm) (Merk – Germany)
- Copper standard solution (1000 ppm) (Merk – Germany)
- Nickel standard solution (1000 ppm) (Merk – Germany)
- Lead standard solution (1000 ppm) (Ramil pure Chemistry)
- Crom standard solution (1000 ppm) (Universitat de Girona)
- EDTA (Panreac, Barcelona – Spain)
- Àcid cloridric (35%, 1,735M) (Panreac, Barcelona – Spain)
- Hidròxid sòdic (Fisher Chemical)
- Sistema d'aigua ultra pura Mili-Q (Milipore Ibèrica – Spain)

### 3.2 EQUIPAMENT

- pH-metre (Crison, Spain)
- Agitador magnètic (IKALaborthechnik, KS2500Basic)
- Balança analítica electrònica amb un error de precisió de  $\pm 0,1\text{mg}$  (Shimadzu, Japan)
- ICP-AES (Agilent technologies 5100, Malaysia)

### 3.3 ADSORBENT ADSORBSIA AS600

L'adsorbent comercial utilitzat està constituït per partícules sòlides amb les següents propietats químiques i físiques:

**ADSORBSIA™ As600 Titanium Based Media**  
A titanium oxide adsorbent for the removal of arsenic, lead, and other heavy metals

Product Type		Granulated Titanium oxide media
Particle size range	Micron (Mesh)	250-1180 (16-60)
On 1180 Micron (16 mesh)	%	<10
Through 250 micron (60 mesh)	%	<10
Moisture Content	%	<10
Bulk Density	g/L (Lb/ft <sup>3</sup> )	640 (40)
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	250
	cc/g	0.39

*Imatge 1: Propietats físiques i químiques de l'adsorbent comercial Adsorbsia As600. Font: ®TM Trademark of The DoW Chemical Company ("Dow").*

### 3.4 ESTUDIS DE DETERMINACIÓ EN DISCONTINU DE METALLS INDIVIDUALS

Per dur a terme els estudis d'adsorció en discontinu es pesen 0,5 g de l'adsorbent Adsorbsia As600 en pots de plàstic de 200 mL. S'afegeix una solució de 50 mL de 5 ppm del respectiu metall que volem estudiar. Posteriorment, es deixen 24 h en agitació orbital. Una vegada han passat 24 h, amb un filtre de plecs i un embut alemany, realitzem la filtració. Per acabar, es realitza la determinació dels respectius metalls a partir de l'ICP-AES. Els filtres amb el adsorbent obtingut es deixen assecar per poder realitzar estudis posteriors.

A partir de la concentració inicial ( $C_i$ ) i final ( $C_f$ ) obtingudes quantifiquem l'eficiència d'adsorció amb la següent equació (*equació 1*):

$$\% \text{ extracció} = \frac{[C]_i - [C]_f}{[C]_i} \cdot 100 \quad \text{equació [1]}$$

Per realitzar l'elució dels metalls, agafem 0,2 g (sec) d'adsorbent obtingut del filtrat de l'extracció. Repetim el mateix procediment que en el cas de l'extracció i ho traspassem a pots de plàstics on posteriorment afegirem 50 ml d'eluent, deixem agitant durant 24 h. Per finalitzar es filtra i es dur a terme la determinació dels metalls a partir del ICP-AES.

Realitzem la quantificació de la concentració eluïda. A partir dels mg eluïts i mg adsorbits podem calcular el percentatge d'elució amb l'equació següent (equació 2) :

$$\% \text{ elució} = \frac{\text{mg eluïts}}{\text{mg adsorbits}} \cdot 100 \quad \text{equació [2]}$$

### 3.5 ESTUDIS DE DETERMINACIÓ EN CONTINU DE METALLS BARREJATS

En els estudis d'adsorció en continu, es pesen 1 g de l'adsorbent Adsorbis As600 i s'introdueix en una columna. En aquesta, s'hi afegeix un volum (mL) conegut d'una solució d'aigua sintètica o aigua natural amb  $5 \cdot 10^{-5}$  M de cada metall estudiat. Primerament, es neteja l'adsorbent amb aigua mili-Q. Tot seguit, quan la columna estigui completament buida, es comença a abocar la solució preparada. Una vegada la fase



aquosa entra en contacte amb l'adsorbent es comença a recollir la solució resultant. Es recull cada 10 mL fins passar el volum total. Inicialment separem 10 mL de solució per quantificar la concentració inicial. Finalment, s'analitza a partir del ICP-AES.

*Figura 2: Exemple de columna on es realitzar l'estudi de determinació en continu de metalls barrejats.*

Una vegada s'ha dut a terme l'adsorció, eluïm els metalls que han quedat retinguts a l'adsorbent. Per eluir s'utilitza un volum (mL) conegut d'EDTA 0,1M o HCL 1M. Recollim la solució cada 10 mL fins passar el volum total d'eluent. Per finalitzar, s'analitza experimentalment per ICP-AES i es quantifiquen les concentracions obtingudes.

### **3.6 PREPARACIÓ D'AIGUA SINTÈTICA**

Al llarg de l'estudi, per observar el comportament del adsorbent en aigües, s'ha utilitzat aigua sintètica. En treballs previs [2] obtenim el procés per preparar-la. L'aigua sintètica és una solució preparada a partir d'aigua mili-Q, 2 mM de Carbonat Sòdic ( $\text{NaHCO}_3$ ), 1 mM de Clorur de Calci ( $\text{CaCl}_2$ ) i 0,5 mM de Sulfat de Sodi ( $\text{NaSO}_4$ ). L'estudi es realitza amb aigua sintètica ja que té unes característiques molt semblants a les aigües naturals.

Per realitzar 1L de solució d'aigua sintètica es pesen 0,168 g de  $\text{NaHCO}_3$ , 0,219 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i 0,071 g de  $\text{NaSO}_4$ . Es dilueix en un vas de precipitats, una vegada està diluït es traspasa a un metrès aforat de 1L. Enrasem fins els menisc i agitem.

Comprovem el pH d'aquesta solució perquè sigui el més semblant a l'aigua natural. Cal tenir en compte que al afegir els metalls el pH pot variar. Caldrà ajustar novament a  $\text{pH} > 6,5$  amb  $\text{NaOH}$  1M.

### **3.7 CARACTERÍSTIQUES DE L'AIGUA DE GIRONA**

A partir de l'analítica de l'aigua de Girona [4], i les dades obtingudes experimentalment es caracteritza l'aigua de l'aixeta utilitzada.

Taula 1: Caracterització química de l'aigua de Girona [4].

Paràmetres	Unitats	Resutats
pH	pH	7,80
Conductivitat	mcS/cm a 20°	376,00
Cr	µg/l	< 5
Ni	µg/l	< 2
Cu	µg/l	< 0,01
Cd	µg/l	< 1
Pb	µg/l	< 2,5

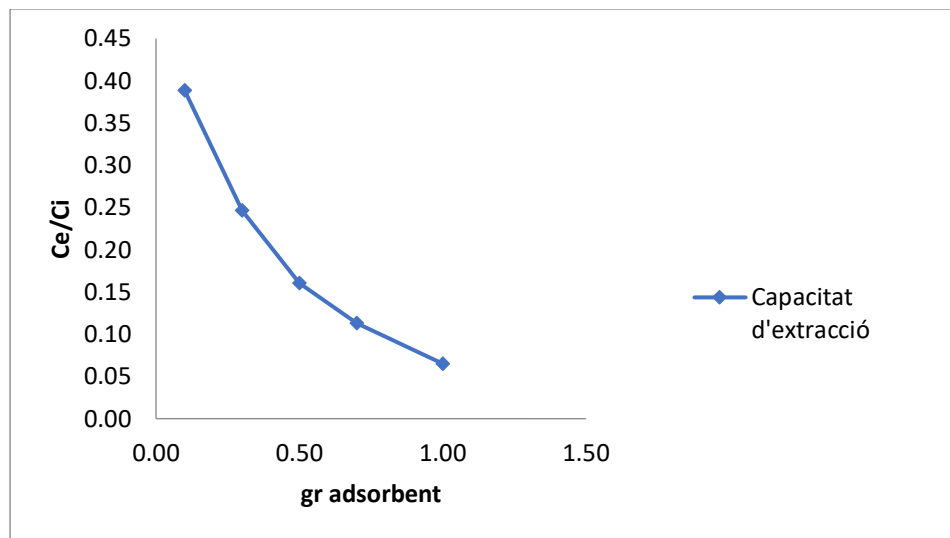
## 4. RESULTATS

### 4.1 ESTUDI DE METALLS INDIVIDUALS

Inicialment es van realitzar diferents estudis per aconseguir condicions experimentals adequades i òptimes. Les primeres proves (efecte quantitat adsorbent, agitació) es realitzant utilitzant com a metall el Cd. Aquest metall es utilitzat com exemple i hem observat el seu comportament en treballs previs [2]. També es podrien utilitzar altres metalls com el coure. El níquel i el plom no eren bons exemples ja que havíem observat prèviament que el seu comportament pot variar amb aquest adsorbent.

#### 4.1.1 EFECTE QUANTITAT ADSORBENT

La quantitat d'adsorbent utilitzada és molt important ja que pot influir en l'adsorció de metalls d'una matriu aquosa (*Figura 1*).



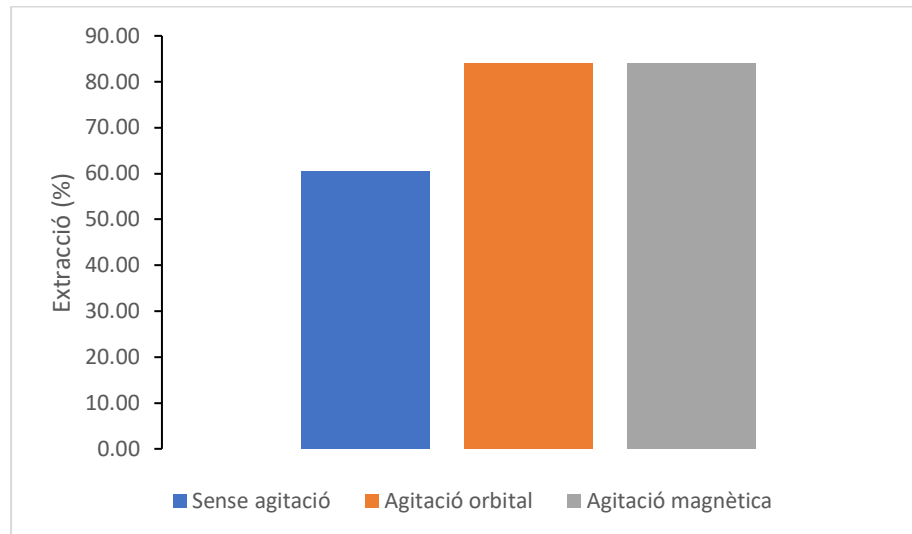
*Figura 3: Efecte de la quantitat d'adsorbent Adsorbsia As600 en l'extracció de Cd. Ci (mg/L Cd inicial) i Ce (mg/L Cd en dissolució). Condicions experimentals: Solució 50 mL 5 ppm Cd en aigua sintètica; pes adsorbent: variable; Temps de contacte en agitació orbital 24h.*

Com es pot observar a la *Figura 3*, en aquestes condicions experimentals l'extracció és més elevada a l'incrementar la dosi d'adsorbent, fins a 1 g. Deduïm que si haguéssim augmentat més la quantitat d'adsorbent hagués sigut quantitativa.

#### 4.1.2 AGITACIÓ

L'agitació de la mostra també és un paràmetre a tenir en compte a l'hora de realitzar l'extracció, ja que pot fer disminuir la seva capacitat d'adsorció. Es realitzen 3 replicats de la mateixa mostra amb una agitació diferent en cada cas. S'estudien 2 tipus d'agitació (agitació orbital i agitació magnètica) i una de les mostres no s'agita.





*Figura 4: Influència de l'agitació en la capacitat d'extracció del adsorbent Adsorbsia As600. Condicions experimentals: Solució 50 ml de 5 ppm de Cd en aigua sintètica; pes Adsorbent: 0,5 g; Temps de contacte en agitació 24 h.*

Com es pot veure al gràfic anterior (*Figura 4*), la capacitat d'extracció de l'adsorbent Adsorbsia As600 no varia significativament al realitzar l'estudi utilitzant agitació orbital o agitació magnètica. En ambdós casos s'ha deixat l'adsorbent en contacte amb la mostra agitant 24 h. També es va repetir el mateix procediment però sense agitar la mostra. En aquest últim cas si es s'observa una diferència significativa al percentatge d'extracció. Al no agitar la mostra el percentatge d'extracció disminueix considerablement. Aquest fet pot ser degut al poc contacte de tot l'adsorbent amb els metalls.

#### 4.1.3 CAPACITAT D'EXTRACCIÓ

Tot seguit s'estudia la capacitat d'extracció del adsorbent Adsorbsia As600. Per dur a terme el següent estudi es disminueix fins a 0,1 g la quantitat d'adsorbent. Com s'ha explicat al punt 3.4 es posa en contacte l'adsorbent amb una solució d'aigua sintètica i 5 ppm del metall que es vol estudiar durant 24 h. Passat el temps d'agitació es filtra i per finalitzar es determina a partir del ICP-AES.

*Taula 2: Síntesi de valors de capacitat de l'adsorbent. Condicions experimentals: Solució 25 ml 5 ppm de metall en aigua sintètica; Pes absorbent: 0,1 g; Agitació magnètica 24 h.*

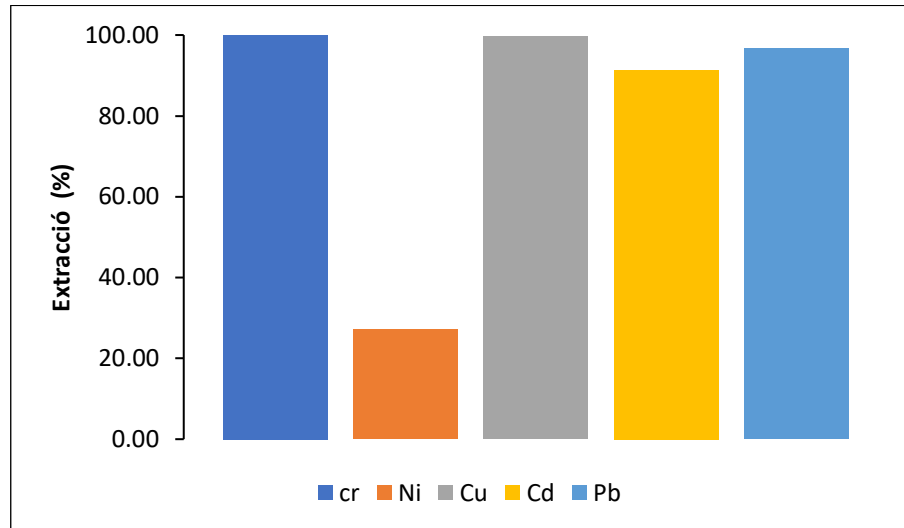
Metall	Capacitat d'extracció (mg/g)
Cr (VI)	0,72
Ni	0,13
Cu	0,83
Cd	0,92
Pb	0,80

A partir dels resultats obtinguts (*taula 2*) observem com amb una quantitat mínima d'adsorbent també s'extreuen els metalls estudiats en aigües naturals. En el cas del cadmi, coure i plom l'extracció es gairebé total, per contrast, el níquel té un comportament totalment diferent ja que només aconsegueix extreure un 13%. En el cas del crom (VI) el percentatge d'extracció és elevat, tot i que no és total.

#### **4.1.4 EXTRACCIÓ EN DISCONTINU DE DIFERENTS METALLS**

Una vegada es decideixen les condicions experimentals òptimes a partir dels estudis explicats a l'apartat 4.1.1 i 4.1.2 es realitza l'extracció de diferents metalls en discontinu per observar el comportament del adsorbent per cada metall. Tot i que s'ha observat que amb 0,1g d'adsorbent també es pot extreure els metalls de l'aigua, aquest estudi es realitzarà amb 0,5 g d'adsorbent. Aquest anàlisi es realitza seguint el procediment explicat al punt 3.4 detalladament. Es prepara una solució d'aigua sintètica ( 2mM NaHCO<sub>3</sub>, 1mM CaCl<sub>2</sub>, 0,5mM NaSO<sub>4</sub>) i 5 ppm de cada metall que es vol analitzar. Per finalitzar, es determina a partir de ICP-AES, on es troben la concentració inicial del metall (Ci) i la final (Ce).

A partir de l'equació [1] calculem el percentatge d'extracció. El resultat obtingut es representen a la gràfica següent:



*Figura 5: Comparació d'extracció de diferents metalls (individuals). Condicions experimentals: Solució 50 mL de 5 ppm de metall (Cr (VI), Ni, Cu, Cd, Pb) en aigua sintètica; pes Adsorbent: 0,5 g; Temps de contacte en agitació 24 h; Agitació orbital.*

En la *Figura 5* podem observar com el crom (VI) (Cr), coure (Cu), cadmi (Cd) i plom (Pb) tenen un percentatge d'extracció aproximat a 100% (utilitzant 0,5 g d'adsorbent), és a dir, l'Adsorbent As600 és un bon adsorbent per extreure els metalls esmentats anteriorment en aigües. En canvi, pel níquel (Ni) el percentatge d'extracció disminueix considerablement, tal i com havíem vist al estudi realitzat a l'aigua del Salvador [2]

#### 4.1.5 ELUCIÓ DE METALLS INDIVIDUALS

Una vegada s'extreuen els metalls de l'aigua sintètica, una de les parts més importants és l'elució. Per dur a terme una bona elució es necessita escollir un eluent adequat per l'analit estudiat (els metalls).

Amb l'adsorbent obtingut a partir del estudi d'extracció, on es troben els metalls retinguts, es dur a terme l'elució seguint el procediment del apartat 3.4.

Per estudiar diferents eluents es posa en contacte en vasos de plàstic amb 50 mL de solució de HCl 1M, NaOH 1M i EDTA 0,1M, respectivament, durant 24 h. Per finalitzar, es filtra i es determina amb ICP-AES.

Una vegada obtenim les concentracions de cada metall quantifiquem a partir de l'equació [2] i s'expressa a la Taula 3.

*Taula 3: Estudi d'elució de metalls individuals amb diferents eluents. Condicions experimentals: Eluent: 50 ml 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH i 1 M EDTA; Pes adsorbent: 0,2 g; Agitació orbital; Temps de contacte en agitació 24 h, (N=2) en el cas del HCl i NaOH, (N=1) en el cas del EDTA.*

Metall	elució (%)		
	HCl	NaOH	EDTA
Cr (VI)	0	24,8	40
Ni	44	0	33
Cu	90,8	0	79,7
Cd	94,4	0	100
Pb	81,8	0	57,5

Tal i com s'observa a la *Taula 3*, les solució d'hidroxid de sodi (NaOH) no elueix els metalls retenguts per l'Adsorbsia As600, excepte el Cr (VI), que s'elueix en un percentatge baix. Per aquest motiu no serveix com a eluent per aigües contaminades amb els metalls estudiats. El EDTA i l'àcid clorhídric (HCL) tenen un comportament totalment diferent, ja que aconseguixen eluir els metalls extrets de l'aigua anteriorment. Si fem una comparació entre els dos eluents s'observa que el HCl té un percentatge major, tot i que no elueix el crom (VI). En el cas que només es volgués eluir crom s'escolliria EDTA.

En treballs previs [1,3] on s'elueixen fluorurs i arsènic els percentatges d'elució més elevats eren amb NaOH. En canvi, en aquest cas i el cas del Salvador [2] el percentatge d'elució és més elevat amb EDTA i HCl. El comportament dels fluorurs i l'arsènic és contrari al

comportament dels metalls estudiats, ja que els fluorurs i l'arsènic són aniònics i els metalls catiònics. Aquest fet afecte considerablement a l'elecció del eluent.

#### 4.1.6 EFECTE DE LA MATRIU DE L'AIGUA EN L'EXTRACCIÓ

Per poder realitzar l'estudi a una aplicació és important tenir dades en aigües reals. En aquest cas s'estudia aigua obtinguda de l'aixeta del laboratori de la Universitat de Girona. S'aplica el procediment experimental detallat en l'apartat 3.4, però en aquest cas es realitza una mostra d'aigua sintètica i un altre d'aigua natural (aixeta). S'estudien tots els metalls barrejats en un a solució i s'addicionen la mateixa quantitat en les dues mostres (5 ppm). Els resultats obtinguts s'expressen a la taula següent:

*Taula 4: Resultats de l'estudi d'extracció en aigua sintètica / aigua aixeta amb 5 ppm de metalls adicionats. Condicions experimentals: Solució 50 ml 5 ppm de metalls en aigua sintètica (aigua sintètica) i 50 ml 5 ppm de metalls en aigua de l'aixeta; Pes adsorbent: 0,2 g; Agitació magnètica; Temps de contacte en agitació 24 h.*

Metall	% extracció	
	Aigua sintètica	Aigua aixeta
Cr (VI)	100	90,8
Cu	98,6	94,1
Cd	84	81,8
Pb	98,9	99,4

En la *Taula 4* es pot observar com les diferències entre els resultats obtinguts en aigua sintètica i aigua natural ( Aixeta Laboratori Girona) no són significatives. El Níquel en aquest cas no ha estat analitzat ja que no era retingut per l'adsorbent en estudis previs (punt 4.1.3, 4.1.4).

## 4.2 ESTUDIS EN CONTINU DE METALLS

Tot seguit als estudis en discontinu, es dur a terme diferents experiments en columna per veure el comportament de l'adsorbent i la competència dels metalls per quedar retinguts. Per aquest motiu, es realitza un estudi en continu de diferents mostres d'aigua. De la mateixa manera que en els estudis en discontinu es dur a terme l'extracció i l'elució, amb aigua sintètica i aigua natural.

### 4.2.1 EXTRACCIÓ EN CONTINU AMB BARREGES DE METALLS

Per realitzar l'extracció en continu amb barreges de metalls es va aplicar el procediment explicat detalladament a l'apartat 3.5. S'estudien tots els metalls inicials, tot i que el níquel en els estudis anterior no quedés retingut. En aquest cas, perquè tots els metalls tinguin les mateixes quantitat de molts no s'utilitzen 5 ppm, si no  $5 \cdot 10^{-5}$  M.

L'extracció també es realitza a diferents pH per observar l'efecte de l'acidesa o basicitat. Per fer-ho es modifica el pH abans de l'extracció de les diferents solucions. Les mostres inicials es troben a un pH de 1,8. Per basificar aquestes mostres s'addiciona NaOH 1M fins a un pH de 7-8. Els resultats obtinguts es mostren en el gràfics següents:

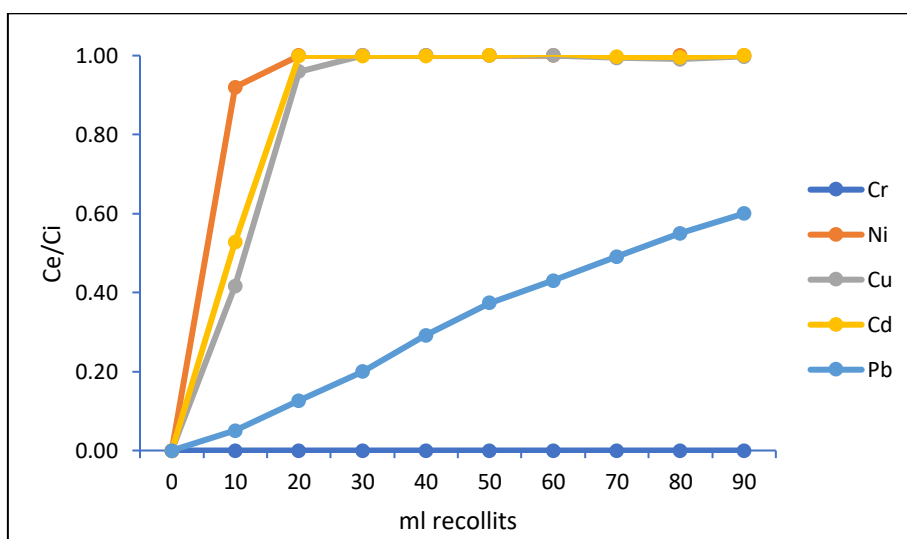


Figura 6: Estudi d'extracció de metalls en continu. Representació de la concentració obtinguda.  $C_i$  (mg/L Cd inicial) i  $C_e$  (mg/L Cd en dissolució). Condicions experimentals: Solució 90 ml  $5 \cdot 10^{-5}$  M de barreja de metalls en aigua sintètica; Pes adsorbent: 1 g; Sense agitació, anàlisi en continu; pH: 1,8.

En la *Figura 6* s'observa com a pHs àcids l'adsorbent no elimina els metalls de l'aigua, exceptuant el crom (VI). En el cas del plom es pot veure com la concentració obtinguda no s'estabilitza, seria necessari passar més quantitat de solució a través del adsorbent. A mesura que augmenten els mL de solució recollits, augmenta la concentració de metall. Per contra, es veu clarament com la resta de metalls no aconseguen ser adsorbits per l'Adsorbent As600, ja que als 10 primers mL la concentració ja és màxima i posteriorment constant.

Una vegada s'obtenen els resultats a pH 1,8, es realitza el mateix procediment basificant la mostra fins a pH 7. A continuació s'expressen els resultats obtinguts:

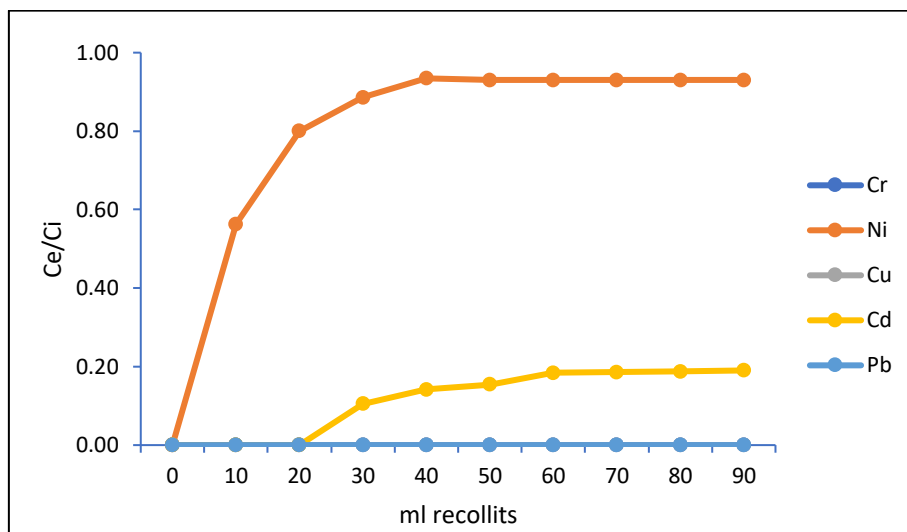


Figura 7: Estudi d'adsorció de metalls en continu. Representació de la concentració obtinguda.  $C_i$  (mg/L Cd inicial) i  $C_e$  (mg/L Cd en dissolució). Condicions experimentals: Solució 90 ml  $5 \cdot 10^{-5}$  M de barreja de metalls en aigua sintètica; Pes adsorbent: 1 g; Sense agitació, anàlisi en continu; pH: 7.

En contrast amb la *Figura 6*, la *Figura 7* s'observa com l'Adsorbent As600 sí elimina els metalls de l'aigua, exceptuant al níquel. El comportament en aquest cas és molt similar a les extraccions estudiades en discontinu. Cal d'estacar que en el cas del cadmi, inicialment es elimina de la solució, però a partir dels 20 mL comença aparèixer en concentracions baixes. Aquest fet pot ser degut a una competència per quedar retingut a l'adsorbent.

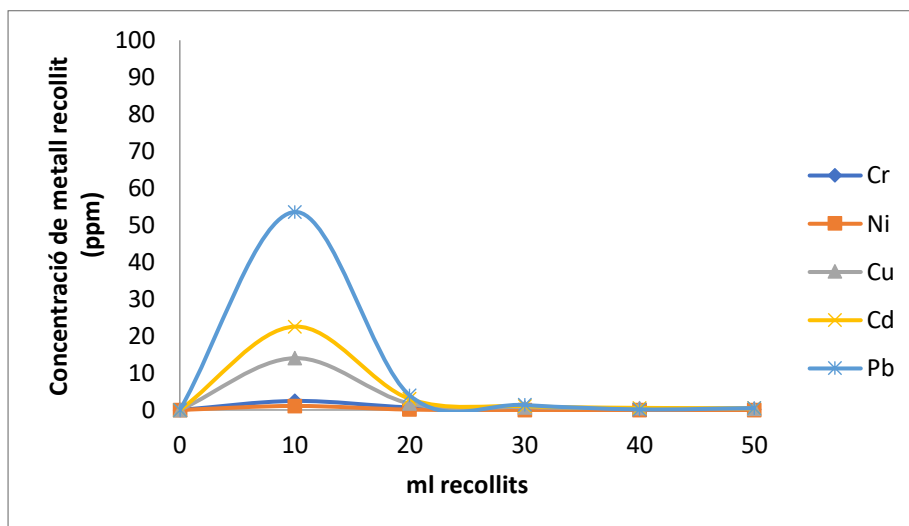
#### 4.2.2 ELUCIÓ EN CONTINU DE BARREGES DE METALLS

Per dur a terme l'elució dels metalls s'estudien diferents eluents. Una vegada s'observen els resultats d'elució en discontinu s'arriba a la conclusió que l'hidròxid sòdic no és un bon eluent per espècies catòniques, per aquest motiu no s'utilitza en aquest cas. Les elucions en continu es realitzen amb EDTA i HCl.

La elució es realitza a partir de la extracció a pH 7, ja que ha pHs àcids els resultats obtinguts no eren correctes.

##### 4.1.2.1 ELUCIÓ AMB EDTA

###### a) Concentració dels metalls eluïts



*Figura 8: Estudi d'elució de metalls en continu. Representació de la concentració obtinguda. Condicions experimentals: Eluent: 50 ml d'EDTA 0,1M ;Sense agitació, anàlisi en continu.*

Tal i com s'observa a la *Figura 8* realitzant aquest procés no només eluïm els metalls de l'aigua si no que també precentrem. Inicialment la mostra d'aigua contenia aproximadament entre 3 i 8 ppm depenent de cada metall ( $5 \cdot 10^{-5}$  M de cada metall en aigua sintètica). Posteriorment a l'elució, cal destacar en el cas del Plom aconseguim precentrar fins a 55 ppm, un valor molt superior a la concentració inicial.

Cal remarcar la baixa concentració del níquel. Aquest fet es degut a la baixa concentració retinguda en l'adsorbent a partir de la solució inicial. També s'observen



concentracions baixes de crom (VI), però en aquest cas, es degut a que el crom queda molt retingut com havíem observat anteriorment en els estudis en discontinu.

### b) Quantitat (mg) total dels metalls eluïts

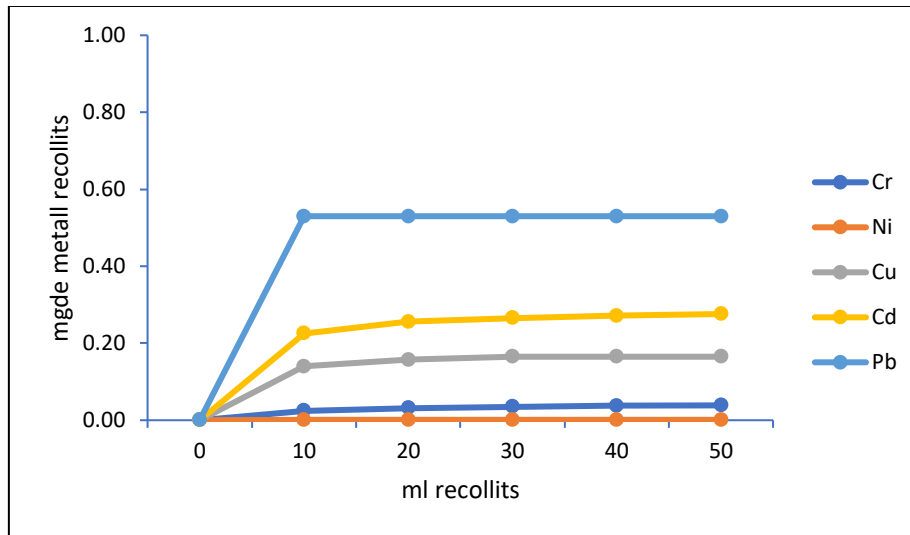
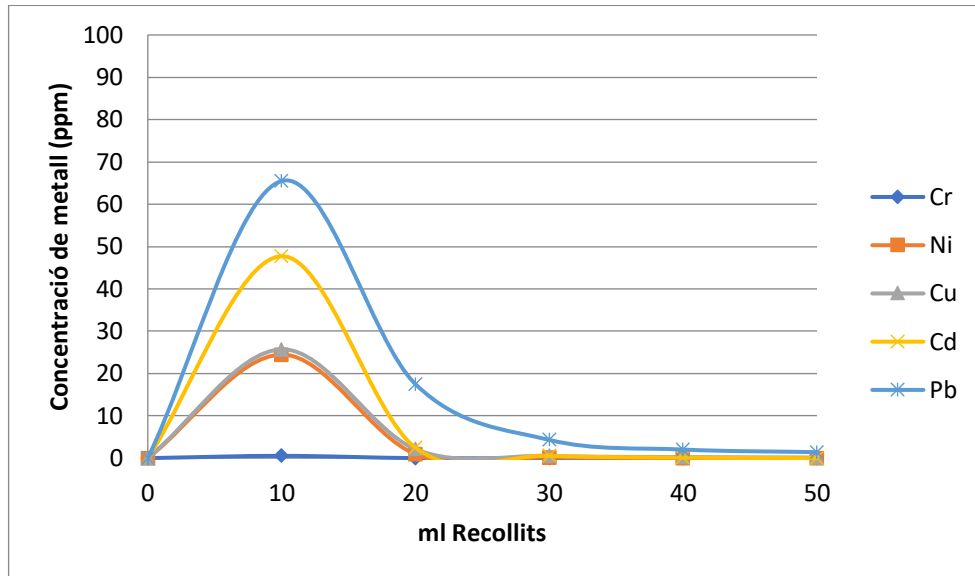


Figura 9: Estudi d'elució de metalls en continu. Representació de la quantitat total obtinguda. Condicions experimentals: Eluent: 50 ml d'EDTA 0,1M ;Sense agitació, anàlisi en continu.

A la Figura 9 podem observar els mL totals eluïts. De la mateixa manera que a la Figura 7, s'observa com hi ha una preconcentració dels metalls. Aquesta prova va ser realitzada per saber quants mL són necessaris per eluir els màxims mg dels metalls. Es pot veure clarament com amb 10 mL es suficient, ja que a partir de 20 mL la quantitat eluïda es constant.

#### 4.2.2.2 ELUCIÓ AMB ÀCID CLORHÍDRIC

##### a) Concentració dels metalls eluïts



*Figura 10: Estudi d'elució de metalls en continu. Representació de la concentració obtinguda. Condicions experimentals: Eluent: 10 ml HCl 1M ;Sense agitació, anàlisi en continu.*

En aquest cas l'elució ha estat realitzada amb àcid clorhídric. Tal i com es pot veure a la *Figura 10* al realitzar l'elució amb àcid, igual que amb EDTA, no només eluïm, si no que també preconcentrem. Inicialment la mostra d'aigua contenia aproximadament entre 3 i 8 ppm depenent de cada metall ( $5 \cdot 10^{-5}$  M de cada metall en aigua sintètica). Posteriorment a l'elució, novament el plom aconsegueix concentracions molt elevades, 68 ppm. En aquest cas també s'aconsegueix eluir una gran quantitat de níquel tot i que l'extracció fos molt baixa.

Cal destacar que el crom (VI), al igual que passava amb l'EDTA, queda molt retingut i no s'aconsegueix eluir amb àcid. Confirmem els resultats obtinguts a partir dels estudis en discontinu.

**b) Quantitat (mg) total dels metalls eluïts**

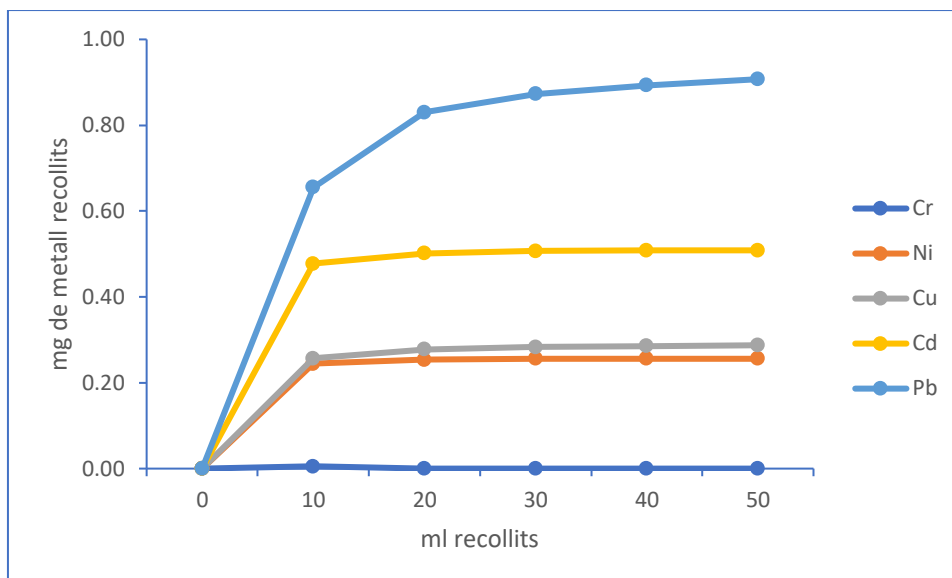


Figura 11: Estudi d'elució de metalls en continu. Representació de la quantitat total obtinguda. Condicions experimentals: Eluent: 10 ml HCl 1M ;Sense agitació, anàlisi en continu.

Seguint el mateix procediment que amb EDTA, estudiem les concentracions obtingudes per saber la quantitat (mg) de metall recollida respecte els mL. Aquest estudi ens podrà donar una idea de la quantitat d'àcid que cal utilitzar a l'hora de realitzar una aplicació. Exceptuant el plom, que augmenta progressivament a mesura que augmenten la quantitat del mL recollits, amb 10 mL seria suficient per extreure la màxima quantitat de metall extret.

**4.2.2.3 COMPARACIÓ D'ELUENTS**

Taula 5: Resultats de l'estudi d'elució amb HCl 1M i EDTA 0,1M

	% elució	
	HCl	EDTA
Cr (VI)	5	24
Ni	100	1
Cu	100	100
Cd	100	35
Pb	100	100

A la *Taula 5* es comparen els resultats del percentatge d'elució. És important destacar que amb àcid clorhídric l'únic metall que queda retingut és el crom (VI), per aquest motiu l'elució amb àcid no es una bona opció si volem eluir crom. Tot i així, en general, l'àcid clorhídric té un % d'elució més elevat que el EDTA.

### 4.3 APLICACIÓ EN L'AIGUA DE GIRONA

*Taula 6: Resultats de l'aplicació del estudi realitzat a l'aigua de Girona*

Metall	C <sub>i</sub> (ppm)	C <sub>f</sub> (ppm)
Cu	0,01	0,91
Cd	0,01	1,90
Pb	0,01	1,78

Per finalitzar l'estudi, es realitza un experiment en columna per determinar el comportament del Adsorbsia As600 amb d'aigües naturals, com és el cas de l'aigua de Girona. També ens serveix per comprovar si es pot aplicar aquest adsorbent a aigües naturals i no només sintètiques (tot i les seves semblances).

L'aplicació només es dur a terme amb 3 metalls, coure, cadmi i plom ja que el crom (VI) no es podia eluir amb HCl i el níquel no era eliminat amb l'adsorbent.

El procediment a seguir ha estat el mateix que l'explicat a l'apartat 3.5, però en aquest cas es van utilitzar concentracions molt baixes de metall. Al utilitzar 0,01 ppm de cada metall s'aconsegueix observar si l'adsorbent actua de la mateixa manera amb aigües naturals, i preconcentra 10 vegades més.

A la *Taula 6* es pot observar com els valors obtinguts són els esperats.

## 5 CRITÈRIS ÈTICS I DE SOSTENIBILITAT

En aquest treball no s'ha fet experimentació amb organismes transgènics.

La manipulació de les solucions i el tractament dels residus s'ha realitzat tenint en compte els criteris de sostenibilitat que s'apliquen al laboratori d'anàlisi química. Els residus generals han estat abocats al bidó corresponen, els residus de crom han estat separats de la resta de residus per posterior tractament. El material de vidre utilitzat ha estat rentat amb àcid per eliminar les restes de metalls que puguin quedar.

## 6 CONCLUSIONS

### 6.1 CONCLUSIONS GENERALS DE L'ESTUDI

- L'adsorbent Adsorbsia As600 és efectiu en l'eliminació de crom, coure, cadmi i plom, però no ho és pel níquel.
- S'ha comprovat que ha mesura que incrementa la dosi d'adsorbent, augmenta l'eficiència d'extracció dels metalls.
- S'ha comprovat que l'adsorbent no funciona correctament a  $\text{pH} < 7$
- L'adsorbent és efectiu en mostres amb barreges de metalls i amb mostres amb un sol metall.
- L'elució del adsorbent és possible i eficient amb HCl i EDTA en els metalls estudiats. El NaOH no és un eluent adequat per aquest estudi, ja que són espècies catióniques.
- El metalls que més afinitat té per l'adsorbent és el crom, inclús només s'elueix amb EDTA. En el cas del crom el HCl no és un bon eluent.

Finalment s'arriba a la conclusió que l'Adsorbsia As600 es un bon adsorbent per l'eliminació de metalls pesants en aigües naturals. Els resultats obtinguts, presenten la possibilitat d'ampliar l'estudi emprant més metalls i més mostres d'aigües com poden ser l'aigua de pou o aigües contaminades amb concentracions més elevades.

### 6.2 GENERAL CONCLUSION OF THIS STUDY

- Adsorbsia As600 adsorbent is effective in the removal of chromium, copper, cadmium and lead, but it is for nickel.
- It has been verified that it has measured that with more dose of adsorbent, increases the efficiency of extraction of metals.
- It has been proven that Adsorbent does not work properly at  $\text{pH} < 7$
- The adsorbent is effective in samples with mixtures of metals and samples with a single metal.

- The adsorption elution is possible and efficient with HCl and EDTA. NaOH is not a suitable eluent.
- The most affinity metals for the adsorbent are Chrome, even only with EDTA. In the case of chromium, the HCl is not a good eluent.

In conclusion, Adsorbisia As600 is a good adsorbent for the removal of heavy metals in natural waters. The results obtained show the possibility of extending the study using more metals and more water samples such as well water or contaminated water with higher concentrations.

## 7 BIBLIOGRAFIA

### Referències

1. R. Vera, C. Fontàs, E. Anticó. (2016). *Titanium dioxide solid phase for inorganic species adsorption and determination: the case of arseni*. (P. Garrigues, Ed.) Verlag Berlin Heidelberg: Springer.
2. E. Anticó, S. Cot, A. Ribó, I. Rodriguez, C. Fontàs. (2017). *Survey of Heavy Metal Contamination in Water Sources in the Municipality of Torola, El Salvador, through In Situ Sorbent Extraction*. El Salvador: Water.
3. Rodriguez, A. (2017). *Estudis d'eliminació de fluorurs i arsènic en aigües naturals utilitzant Adsorbisia As600*. Girona.
4. Laboratoris Aigües de Girona, S. i. (2018). *Aigua de Girona*. Consultat el 4 de maig de 2018, a través de [http://www.aiguesdegirona.cat/html/adg/index\\_girona.html](http://www.aiguesdegirona.cat/html/adg/index_girona.html)

### Altres fonts

- Babaeivelni, K. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 419-27.