

## Treball final de grau

**Estudi:** Grau en Enginyeria Química

**Títol:** Automatització i optimització d'un sistema de separació de mescles de metalls a través d'etapes d'adsorció i desorció.

**Document:** Memòria

**Alumne:** Narcís Juanola Planas

**Tutor:** Núria Fiol

**Departament:** Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària

**Àrea:** Enginyeria Química

**Convocatòria:** Febrer 2018

## Agraïments

Per començar m'agradaria agrair a la professora Dra. Núria Fiol per donar-me la oportunitat de treballar en el projecte i guiar-me durant els mesos dedicats a aquest. Els seus consells han estat molt importants a l'hora de planificar i dur a terme el projecte. També voldria agrair a els professors Dr. Carles Pous i Dr. Florencio de la Torre per la seva ajuda aportada i per respondre'm els dubtes que m'han pogut sorgir.

Agraeixo especialment als meus pares per el suport que m'han donat al llarg de la carrera i per haver fet possible la meva estada en la universitat.

També voldria agrair a la meva companya de laboratori, la Giusy, per haver fet un ambient de treball més divertit i desitjar-li molta sort en el seu projecte.

Finalment, m'agradaria agrair a tots els companys i companyes de la carrera els bons moments que hem passat junts.

Moltes gràcies a tots.

Narcís Juanola

# Índex

1.	Introducció .....	1
1.1.	Què és un metall pesat.....	1
1.2.	Drenatges àcids de mines (ADM) .....	1
1.3.	Faixa piritosa ibèrica (FPI) .....	2
1.3.1.	Riu Tinto .....	2
1.3.2.	Riu Odiel .....	3
1.4.	Tractaments de separació de metalls en aigües .....	5
1.4.1.	Filtració per membrana.....	5
1.4.2.	Intercanvi iònic.....	5
1.4.3.	Precipitació.....	6
1.4.4.	Adsorció.....	6
1.5.	Antecedents .....	8
1.6.	Anàlisis dels metalls .....	10
1.6.1.	Espectroscòpia d'absorció atòmica.....	10
1.6.2.	Elèctrode selectiu de ions .....	12
2.	Objectius .....	14
3.	Abast.....	15
4.	Materials i mètodes .....	16
4.1.	Equips i reactius per l'adsorció-desorció .....	16
4.2.	Equips necessaris per l'automatització .....	16
4.2.1.	Vàlvula automàtica.....	17
4.2.2.	Elèctrode selectiu de coure.....	17
4.2.3.	Potenciòmetre.....	18
4.2.4.	Ordinador amb entrada RS-232 .....	18
4.2.5.	Programa de control .....	18
4.3.	Metodologia .....	19
4.3.1.	Preparació de la rapa de raïm .....	19
4.3.2.	Preparació de la solució inicial .....	19
4.3.3.	Muntatge del sistema de separació de metalls .....	20
4.3.4.	Condicionament de la columna.....	20
4.3.5.	Estudi de l'efecte del cabal en el procés d'adsorció-desorció .....	20
4.3.6.	Automatització del sistema.....	24
5.	Resultats i discussió.....	28
5.1.	Efecte del cabal en el procés de separació .....	28

5.1.1.	Cabal de 30mL/h .....	28
5.1.2.	Cabal de 40 mL/h.....	31
5.1.3.	Cabal de 20 mL/h.....	34
5.1.4.	Cabal de 15 mL/h.....	37
5.2.	Discussió de resultats .....	40
5.2.1.	Adsorció.....	40
5.2.2.	Desorció.....	43
5.3.	Resultats de l'automatització.....	44
5.3.1.	Elèctrode selectiu de coure .....	44
5.3.2.	Instal·lació del "Hardware" .....	46
5.3.3.	Lectura del port sèrie .....	48
5.3.4.	Actuador de la vàlvula .....	49
5.3.5.	Programa de control de la vàlvula en funció de el senyal de l'elèctrode .....	51
5.3.6.	Funcions opcionals .....	54
5.3.7.	Instruccions per a l'ús del programa .....	56
6.	Conclusions .....	58
7.	Perspectives de futur .....	59
8.	Pressupost .....	60
9.	Planificació del projecte .....	62
10.	Bibliografia .....	63

## Llistat de figures

Figura 1: Mapa geològic indicant la localització dels dipòsits més grans en la zona de Andalusia i Portugal. (Menor-Salván et al. 2010) .....	2
Figura 2: Imatge de les aigües del riu Tinto. Extreta de la web de l'ajuntament de Minas Riotinto ( <a href="http://www.aytoriotinto.es">http://www.aytoriotinto.es</a> ) visitada al 06/01/2018.....	3
Figura 3: Primera aportació àcida al riu Odiel, confluència amb el rierol de la mina Concepción. Font: Olias Alvarez et al. 2010.....	3
Figura 4: Conca del riu Odiel amb la indicació dels trams afectats i els no afectats per l'AMD, localització de les principals mines. Font: Olias Álvarez et al. 2010 .....	4
Figura 5: Exemple del funcionament d'una resina catiònica, els cations de calci són intercanviats per cations de sodi, a raó de les seves càrregues.( <a href="http://dardel.info/IX/IX_Intro_ES.html">http://dardel.info/IX/IX_Intro_ES.html</a> ).....	5
Figura 6: Exemple de dos corbes de trencament de dos metalls. L'àrea marcada indica el lloc on es produeix la separació del metall A degut a que el seu punt de ruptura és abans que el del metall B. ....	6
Figura 7: Exemple de les corbes de trencament per la separació del níquel i el coure. El níquel és desplaçat per el coure donant concentracions més altes a la sortida de la columna que en l'entrada. ....	8
Figura 8: Exemple de les corbes de níquel i coure durant la fase de desorció. ....	9
Figura 9: Equació de Nernst amb l'activitat del ió coure (II) (Font: Oldham et al. 2011).....	12
Figura 10: Equació de Nernst. (Font: Oldham et al. 2011).....	12
Figura 11: Vàlvula de 6 vies i actuador marca GILSON model Valvemate II .....	17
Figura 12: Esquema del muntatge inicial del sistema de separació de metalls.....	20
Figura 13: Exemple gràfic del càlcul de les àrees per determinar el coure adsorbit durant el procés. L'àrea A representa la quantitat de coure que ha quedat adsorbit en la columna, l'àrea B representa la quantitat de coure que ha sortit de la columna. La suma de les dos àrees representa la quantitat de coure total que ha entrat.....	22
Figura 14: Exemple gràfic del càlcul de la quantitat de níquel adsorbida. Com en el cas del coure, l'àrea A representa el níquel adsorbit i l'àrea B el níquel que no ha estat adsorbit i per tant surt de la columna. Un cop la concentració de sortida supera la de entrada, representat amb el canvi de color a groc, s'ha de calcular l'àrea C, que representa la quantitat de níquel que es desorbeix de la columna. ....	22
Figura 15: Esquema del sistema de separació de metalls un cop instal·lada l'automatització ..	24
Figura 16: Esquema de la instal·lació per a dur a terme la comprovació de l'elèctrode .....	25
Figura 17: Diagrama de blocs inicial en el programa de lectura de port sèrie .....	26
Figura 18: Interfície en LabView del programa de control de la vàlvula que hi havia inicialment .....	26
Figura 19: Corbes de ruptura del níquel i el coure amb una concentració inicial de 25,5mg/L i 24,4mg/L respectivament. Prova realitzada amb un cabal de 30ml/h. Comparació entre la concentració de l'efluent i la concentració d'entrada. ....	28
Figura 20: Concentracions de sortida durant l'etapa de desorció al llarg del temps per un cabal de 30mL/h i utilitzant una solució d'àcid clorhídric de pH 2,14.....	29
Figura 21: Corbes de ruptura del níquel i el coure per un cabal de 40mL/h, amb concentracions inicials de 26,1mg/L i 25,5mg/L respectivament. ....	31
Figura 22: Concentració de níquel i coure al llarg del temps durant l'etapa de desorció utilitzant un cabal de 40mL/h. S'ha utilitzat una solució d'àcid clorhídric de pH 2,10.....	32
Figura 23: Representació de les corbes de ruptura del níquel i el coure per un cabal de 20mL/h, amb concentracions inicials de 26,6mg/L i 25,5mg/L respectivament.....	34

Figura 24: Representació de les concentracions de sortida de níquel i coure durant l'etapa de desorció al llarg del temps. S'ha utilitzat una solució d'àcid clorhídric amb un pH de 2,07 .....	35
Figura 25: Representació de les corbes de ruptura del níquel i el coure per un cabal de 15mL/h, amb concentracions inicials de 26,1mg/L i 25,4mg/L respectivament.....	37
Figura 26: Representació gràfica de les concentracions de coure i níquel al llarg del temps de l'etapa de desorció per un cabal de 15mL/h. S'ha utilitzat àcid clorhídric amb un pH de 2,04..	38
Figura 27: Resultats de les proves en l'etapa d'adsorció per diferents cabals. a) Volum separat en cada prova, b) Quantitat de níquel separada en cada prova, c) Concentració de níquel en la solució separada en cada prova.....	40
Figura 28: Temps de treball en l'etapa d'adsorció per les diferents proves.....	41
Figura 29: Concentració de coure en les solucions separades durant l'etapa d'adsorció en les diferents proves. ....	42
Figura 30: Concentració de coure donada per l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica (blau) respecte la lectura de l'elèctrode (taronja).....	45
Figura 31: Connexions d'entrada i sortida del potenciòmetre CRISON GLP21 .....	46
Figura 32: Connexions de la vàlvula GILSON Valvemate II.....	47
Figura 33: Connexions a l'ordinador. ....	47
Figura 34: Diagrama de blocs del programa de lectura de la senyal de l'elèctrode un cop modificat .....	48
Figura 35: Vista del diagrama de blocs del control de la vàlvula del que es parteix.....	49
Figura 36: Selector multi vàlvules en el diagrama de blocs inicial .....	50
Figura 37: Selector numèric utilitzat per simular la lectura de la senyal juntament amb l'estructura de casos. ....	50
Figura 38: Diagrama de blocs del control de la vàlvula, es pot veure que s'ha afegit una estructura de casos perquè el valor de la vàlvula anterior passi a ser 2 un cop es compleixin les condicions indicades .....	51
Figura 39: Diagrama de blocs després de la modificació, model més simplificat.....	52
Figura 40: Icona de la funció "Tick Count" en el programa LabView. ....	54
Figura 41: Diagrama de blocs d'un cronòmetre.....	54
Figura 42: Icona de la funció "Wait Until Next ms Multiple" .....	55
Figura 43: Instal·lació del sistema de separació de metalls amb l'automatització.....	56
Figura 44: Interfície del programa de control. a) Configuració de la lectura b) Escripura al potenciòmetre c) Lectura del potenciòmetre d) Cronòmetre e) Marques de temps f) Valor llegit de voltatge g) Valor de voltatge desitjat per al canvi h) Nombre de bytes correcte.....	56
Figura 45: Esquema de l'automatització complerta del sistema de separació de metalls .....	59
Figura 46: Percentatges de cada tipus de cost respecte el total .....	61
Figura 47: Diagrama de Gantt per a la planificació del projecte de fi de grau dut a terme. ....	62

## Llistat de taules

Taula 1: Concentració d'alguns metalls en els rius Tinto i Odiel (Nieto et al. 2007).....	4
Taula 2: Característiques de la solució separada de níquel en l'etapa de adsorció per un cabal de 30mL/h .....	29
Taula 3: Característiques de la solució de coure separada en l'etapa de desorció amb un cabal de 30mL/h .....	30
Taula 4: Comparació del la quantitat calculada de coure i níquel que s'ha adsorbit i desorbit. 30	
Taula 5: Característiques de la solució de níquel separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 40mL/h .....	31
Taula 6: Característiques de la solució de coure obtinguda en l'etapa de desorció amb un cabal de 40mL/h .....	32
Taula 7: Comparació del la quantitat calculada de coure i níquel que s'ha adsorbit i desorbit per un cabal de 40mL/h.....	33
Taula 8: Característiques de la solució de níquel separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 20mL/h .....	34
Taula 9: Característiques de la solució de coure separada en l'etapa de desorció per un cabal de 20mL/h .....	35
Taula 10: Comparació del la quantitat calculada de coure i níquel que s'ha adsorbit i desorbit per un cabal de 20mL/h.....	36
Taula 11: Característiques de la solució de níquel separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 15mL/h .....	37
Taula 12: Característiques de la solució de níquel separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 15mL/h .....	38
Taula 13: Comparació del la quantitat calculada de coure i níquel que s'ha adsorbit i desorbit per un cabal de 15mL/h.....	39
Taula 14: Resum de les solucions de níquel separades durant l'etapa d'adsorció en les diferents proves.....	40
Taula 15: Resultats de les solucions separades durant l'etapa de desorció en les diferents proves: .....	43
Taula 16: Percentatge de coure extret respecte el total que hi havia adsorbit en els diferents cabals.....	43
Taula 17: "Slope" de l'elèctrode utilitzant patrons de nitrat cúpric de 100, 10, 1 i 0,1 mg/L de coure. Mesura feta en discontinu .....	44
Taula 18: "Slope" de l'elèctrode utilitzant patrons de nitrat cúpric de 100, 10, 1 i 0,1mg/L de coure. Mesura feta amb les solucions en flux continu .....	44
Taula 19: Característiques de la solució separada de níquel en l'etapa d'adsorció per un cabal de 30mL/h utilitzant el sistema automatitzat.....	53
Taula 20: Característiques teòriques d'una solució de níquel de 590mL separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 30mL/h.....	53
Taula 21: Pressupostos dels nous equips adquirits.....	60
Taula 22: Pressupostos dels consumibles i úsos d'equips independents a la instal·lació del projecte .....	60
Taula 23: Pressupost dels costos de mà d'obra .....	60

# 1. Introducció

## 1.1. Què és un metall pesat

Un metall pesat és el que pertany a un grup d'elements no molt ben definits que exhibeixen propietats metàl·liques i solen presentar grans densitats. Aquest grup inclou principalment els metalls de transició i semimetalls, mentre que alguns esquemes també inclouen lantànids i actínids. Generalment el terme metall pesat és usat per designar aquells metalls que tenen un impacte en el medi ambient. (Hogan 2011)

Els metalls pesats són perjudicials per la salut dels éssers vius en relativament altes concentracions, tot i que alguns en baixes quantitats tenen un efecte positiu en les persones. Alguns exemples de metalls pesats són: cadmi, cobalt, mercuri, manganés, níquel, plom, estany... tant les seves emissions al medi ambient com la seva presència en productes alimentaris estan regulades per la Unió Europea.

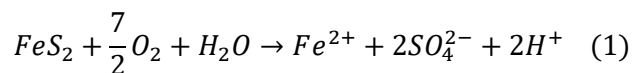
## 1.2. Drenatges àcids de mines (ADM)

Troblem metalls pesats en la naturalesa, continguts sobretot en roques i minerals. Les activitats humanes com l'indústria o la mineria han incrementat el pas d'aquests metalls cap a les aigües. Un dels casos més importants de l'acció humana és el de les aigües procedents de les mines, anomenades Drenatges Àcids de Mines, les seves sigles en anglès són ADM. (Akcil & Koldas 2006)

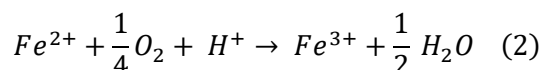
Els drenatges àcids de mines es produeixen quan els sulfurs són exposats a oxigen i aigua. La producció d'ADM és generalment causada per els sulfurs de ferro. Aquest procés passa naturalment, però la mineria ha augmentat la seva generació al incrementar la quantitat de sulfurs exposats a condicions atmosfèriques.

Els drenatges àcids de mines estan caracteritzats per un pH molt baix i una gran concentració de metalls pesats, podent contaminar severament aigües subterrànies, rius i terres.

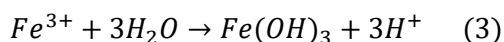
Una bona forma de il·lustrar la formació d'ADM és amb l'oxidació de la pirita ( $FeS_2$ ), un dels sulfurs més comuns.



La formació dels ions sulfat i els protons representen un increment de l'acidesa de l'aigua. A més, si l'ambient és suficientment oxidant, els ions ferrosos passen a ions fèrrics:



Alguns dels ions fèrrics, en un pH entre 2,3 i 3,5, precipiten en forma de  $Fe(OH)_3$ , disminuint simultàniament el pH.





Aquest exemple explica l'oxidació de la pirita i com a conseqüència l'alliberació dels ions ferro. No només el ferro dona pas a aquest fenomen. Altres minerals sulfats, com per exemple la calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), tenen les seves reaccions i respectives estequiometries.

### 1.3. Faixa piritosa ibèrica (FPI)

Un exemple de drenatges àcids de mines a Espanya i Portugal és el que trobem a la faixa piritosa ibèrica i els seus rius més propers, el riu Tinto i el riu Odiel.

La faixa piritosa ibèrica és una de les províncies metal·logèniques més importants del món i amb una gran concentració de sulfurs. Té més o menys 82 mines que han estat explotades amb regularitat. Tant la seva abundància amb mineralitzacions com la seva situació geogràfica en l'extrem occidental del Mediterrani fan que la Faixa Piritosa sigui un dels districtes miners més antics del món. (Tornos 2008)

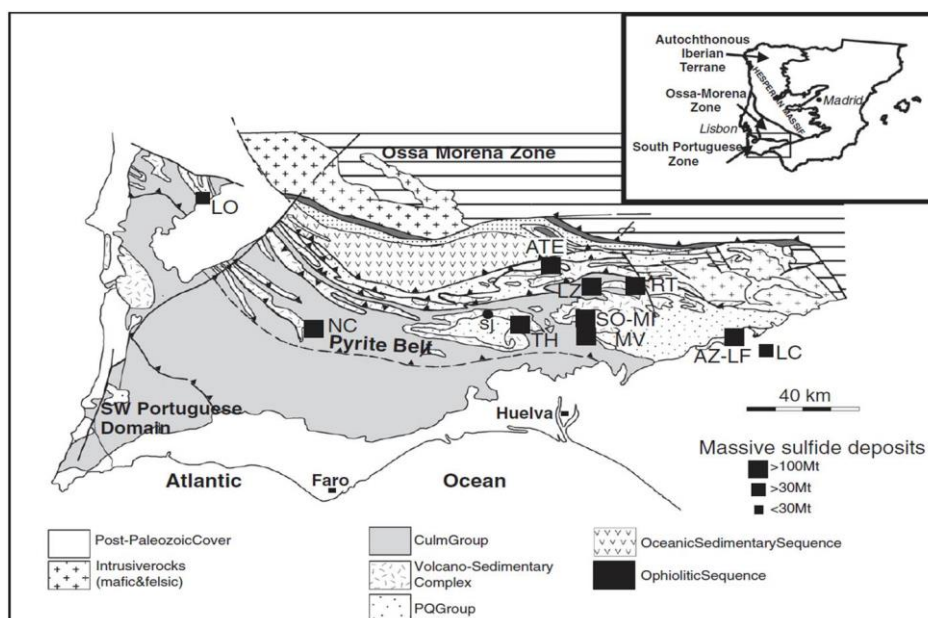


Figura 1: Mapa geològic indicant la localització dels dipòsits més grans en la zona de Andalusia i Portugal. (Menor-Salván et al. 2010)

#### 1.3.1. Riu Tinto

El riu Tinto neix a la serra de Padre Caro, Huelva. Després d'uns 100km de recorregut arriba a la ria de Huelva on s'uneix amb el riu Odiel. Pròxima al seu naixement hi trobem la mina de Peña del Hierro a Nerva i més endavant es troba Corta Atalaya, un dels majors jaciments miners a cel obert.

El seu nom ve donat per el color de les seves aigües, ja que són vermelles. Aquesta coloració és deguda a la descomposició de minerals i roques que contenen sulfurs de metalls pesats, com coure i níquel, trobats en jaciments al llarg del riu. Aquests jaciments contenen majoritàriament roques de pirita i calcopirita. Les principals bacteries que descomponen els sulfurs són les *Acidithiobacillus ferrooxidans* o *Leptospirillum ferrooxidans* i altres bacteries acidòfiles. (Baker & Banfield 2003)



Figura 2: Imatge de les aigües del riu Tinto. Extreta de la web de l'ajuntament de mines Riotinto (<http://www.aytoriotinto.es>) visitada al 06/01/2018

### 1.3.2. Riu Odiel

El riu Odiel es troba en la província de Huelva, Espanya. Té el seu naixement a Sierra de Arcena, a uns 600 metres de altitud. La seva longitud és de uns 128km, fins a la seva desembocadura a través de la ria de Huelva en l'oceà Atlàntic.

El seu pas per la Faixa Piritosa Ibèrica i la seva interacció amb la àrees de mineria són els fets de més negativa influencia per a la qualitat de l'aigua i l'ecosistema del riu.

En la seva conca, els cursos no afectats presenten valors de pH pròxims als neutre i valors de conductivitat elèctrica de 262 $\mu$ S/cm de mitjana. Per altre banda, els cursos afectats presenten condicions àcides, amb un valor mitjà de pH de 3,9 unitats de pH i una conductivitat elèctrica de uns 2200 $\mu$ S/cm. (Olias Alvarez et al. 2010)



Figura 3: Primera aportació àcida al riu Odiel, confluència amb el rierol de la mina Concepción. Font: Olias Alvarez et al. 2010

L'estat ecològic del riu varia des de molt bo i bo en el capçal i trams alts del riu fins que empitjora greument després de rebre la primera aportació d'origen miner de la mina Concepción. Més de la meitat del recorregut fluvial presenta un estat de conservació molt baix. Aquesta baixa qualitat de l'aigua es deu a l'alta acidesa i concentració de metalls pesants, que limiten el desenvolupament de la vida aquàtica. Aquestes condicions de l'aigua també comporten una escassa presència de vegetació i fauna riberenca.

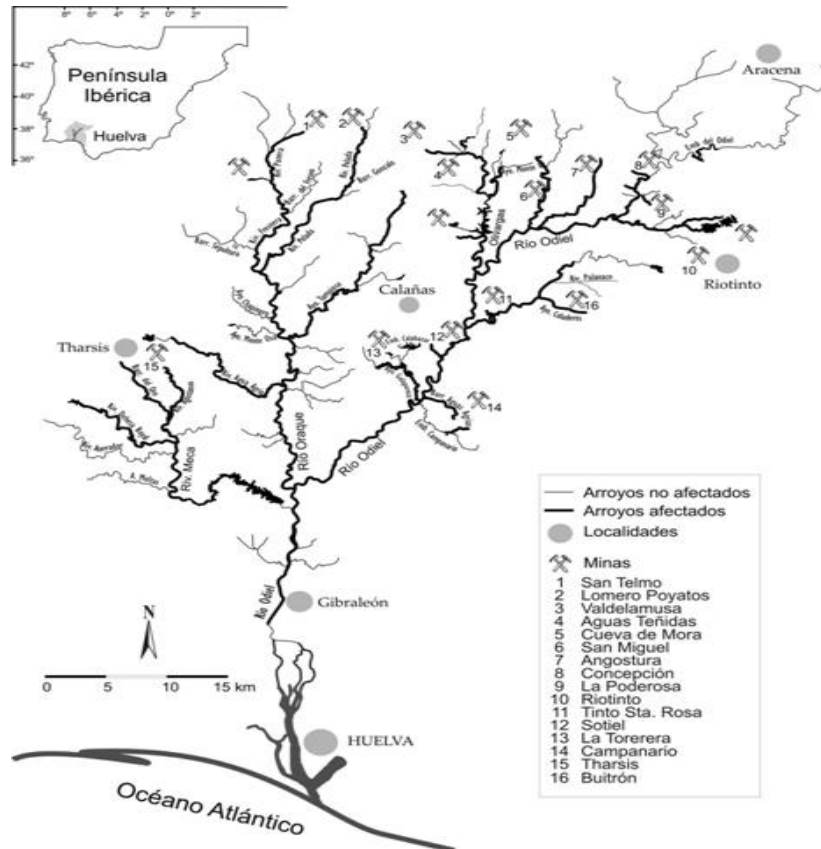


Figura 4: Conca del riu Odiel amb la indicació dels trams afectats i els no afectats per l'AMD, localització de les principals mines. Font: Olias Álvarez et al. 2010

Aquests rius i afluents contenen altes concentracions de metalls. Alguns d'aquests metalls podrien ser valoritzats i per tant, en alguns casos, caldria separar-los per aprofitar-los.

Alguns exemples de concentracions de metalls es mostren en la següent taula:

Taula 1: Concentració d'alguns metalls en els rius Tinto i Odiel (Nieto et al. 2007)

Metall	Rang concentracions del riu Tinto	Rang concentracions del riu Odiel
Fe	(7,8 - 28,3) mg/L	(0,31 - 23,5) mg/L
Ni	(0,00 - 0,04) mg/L	(19 - 500) mg/L
Cu	(4,8 - 379) mg/L	(0,5 - 17,1) mg/L
Zn	(4,6 - 317) mg/L	(1,3 - 36,4) mg/L
Pb	(0,000 - 0,002) mg/L	(7 - 267) mg/L

## 1.4. Tractaments de separació de metalls en aigües

La classificació de les tècniques de tractament de metalls pesats en aigües depenen de diferents factors, seguidament es classificaran els més convencionals, aquells que s'utilitzen habitualment per a l'eliminació o separació dels metalls. (Rubio et al. 2015)

### 1.4.1. Filtració per membrana

La filtració per membrana és dels tractaments més senzills i eficients. El més usat és l'osmosi inversa, que consisteix en, a través d'aplicar pressió amb una bomba, aconseguir que l'aigua passi a través una membrana, deixant a l'altre banda ions en dissolució d'una mida massa gran com per a també poder traspasar la membrana. S'anomena osmosi inversa ja que a diferència de l'osmosi convencional, aquí l'aigua es desplaça cap a la solució menys concentrada.

Aquest tractament pot separar els metalls de l'aigua que es vol tractar, però no pot separar els metalls entre sí.

### 1.4.2. Intercanvi iònic

L'intercanvi iònic és un intercanvi de ions, que poden ser positius o negatius, per d'altres de la mateixa càrrega. El bescanvi és sol produir en una resina iònica.

Aquest tipus de tractament físic és útil per separar metalls pesats per altres ions més desitjats. L'avantatge principal d'aquest mètode és que no altera químicament els metalls intercanviats, per tant és pot recuperar el valor d'aquests.

Com en el cas anterior, tampoc pot separar els metalls entre si.

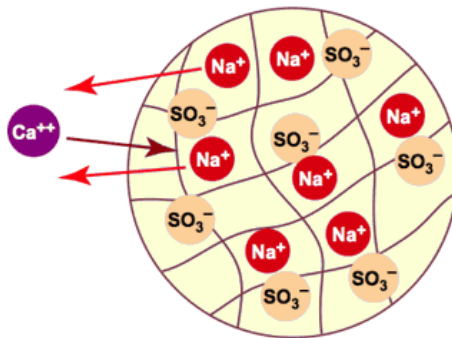


Figura 5: Exemple del funcionament d'una resina catiònica, els cations de calci són intercanviats per cations de sodi, a raó de les seves càrregues. ([http://dardel.info/IX/IX\\_Intro\\_ES.html](http://dardel.info/IX/IX_Intro_ES.html))

### 1.4.3. Precipitació

És una de les tècniques més utilitzades ja que és relativament senzilla d'operar, econòmica i selectiva. Utilitzant aquesta tècnica es formen grans quantitats de fangs.

La precipitació en forma d'hidròxids és la més comuna, seguida d'una separació per floculació i sedimentació.

Tot i que pot arribar a permetre separar diferents metalls a partir de precipitació selectiva i amb els reactius adequats, en el cas particular d'aquest estudi no és útil ja que l'objectiu és separar els metalls mantenint la seva forma iònica.

### 1.4.4. Adsorció

La adsorció és un procés de sorció on àtoms, ions o molècules són retingut en una superfície. Aquest fenomen pot ser físic o químic. Parlem d'adsorció física quan és degut a forces d'atracció dèbils, majoritàriament les forces de Van der Waals. En l'adsorció química, en canvi, es formen enllaços químics, és a dir, intercanvis d'electrons.

En els metalls pesats aquesta tècnica ens proporciona una alta capacitat i serveix per una ampla varietat de metalls. Les característiques de l'adsorció depenen en gran mesura de l'adsorbent. Són usades substàncies com carbó actiu, fangs, perles de sílice i plantes o residus orgànics lignocel·lulòsics, entre d'altres.

S'ha observat que amb mètodes d'adsorció es poden arribar a separar barreges de metalls en solució fent circular aquesta per una columna farcida de sorbent. Aquests mètodes de separació es basen en la diferència del punt de trencament de la columna dels diferents metalls. (Busschaert 2016); (Stevens 2016)

A la Figura 6 es pot veure un exemple gràfic que explica com es produeix la separació de dos metalls en solució:

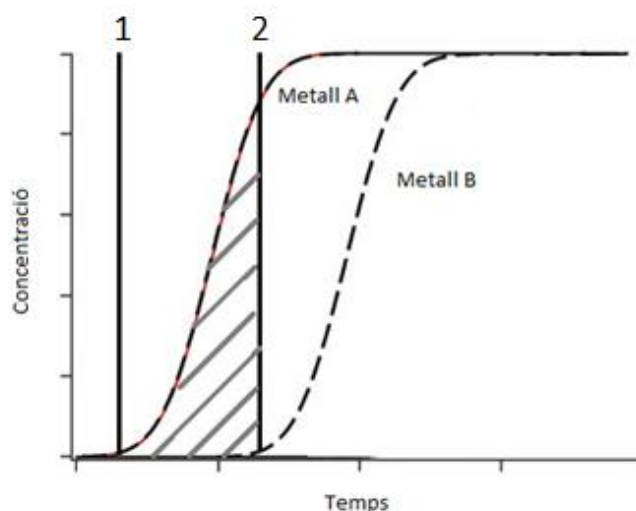


Figura 6: Exemple de dos corbes de trencament de dos metalls. L'àrea marcada indica el lloc on es produeix la separació del metall A degut a que el seu punt de ruptura és abans que el del metall B.

En una barreja de dos metalls, "A" i "B", durant l'etapa d'adsorció hi haurà diferents temps de ruptura per cada metall.

Quan es produeixi la ruptura del metall A (Punt 1), s'iniciarà la separació, ja que l'efluent de la columna contindrà aquest, mentre el metall B es quedarà retingut. Aquest volum serà recollit ja que la solució contindrà només el metall A. Aquest rang de treball durarà fins que es produeixi la ruptura del metall B (Punt 2).

L'àrea sota la corba de ruptura del metall A durant aquest interval (1-2), subratllada en gris en la Figura 6, ens permetrà saber la quantitat del metall separada.

## 1.5. Antecedents

En estudis previs realitzats a la Universitat de Girona s'ha observat la possibilitat de separar diferents metalls que es troben en solució aquosa en baixes concentracions. Per fer-ho, s'utilitzen fenòmens d'adsorció i desorció utilitzant materials orgànics com a rebliment d'una columna.

En el departament d'Enginyeria Química s'han realitzat varis projectes que analitzen i optimitzen l'ús de la rapa de raïm com a material per separar diferents mesclades de metalls pesats en una solució aquosa binària, és a dir, només amb dos metalls diferents.

En el cas dels metalls níquel i coure, en els estudis mencionats, s'ha observat que la forma de les corbes de ruptura durant l'etapa d'adsorció són aproximadament les presentades en la Figura 6 però amb alguna variació.

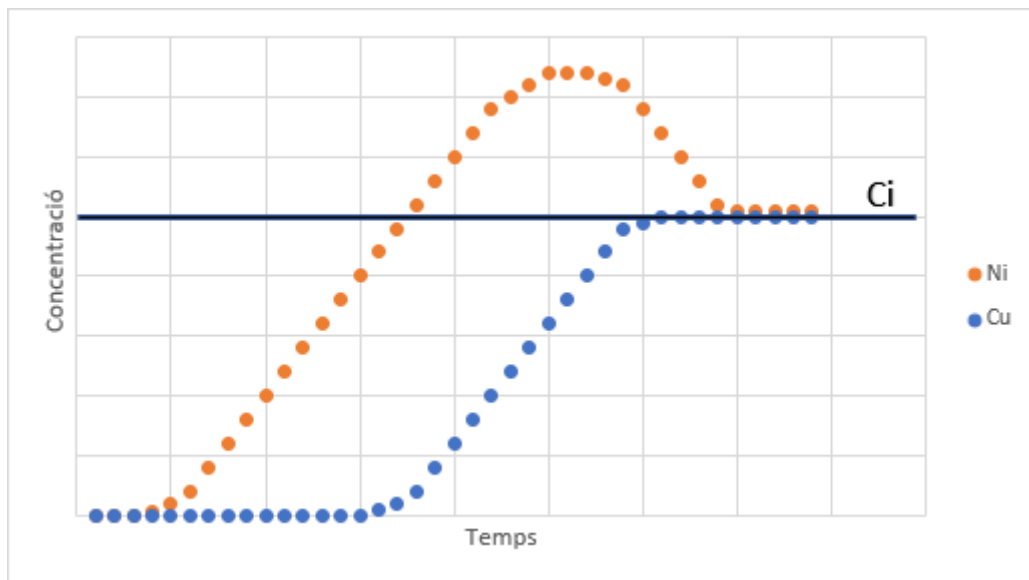


Figura 7: Exemple de les corbes de trencament per la separació del níquel i el coure. El níquel és desplaçat per el coure donant concentracions més altes a la sortida de la columna que en l'entrada.

La Figura 7 representa les corbes de ruptura durant l'adsorció en el cas del coure i níquel com a metalls a separar. Es pot veure que les corbes són semblants al model vist a la Figura 6 però que la concentració de níquel a la sortida de la columna arriba a superar la concentració d'entrada. S'intueix que el coure desplaça el níquel adsorbit prèviament, aconseguint que aquest assolís concentracions més altes que les d'entrada. Aquesta forma en les corbes de ruptura pot suposar una millora en la separació dels metalls ja que el seu contingut dins la rapa pot arribar a ser pràcticament nul mentre que el contingut en coure serà relativament alt. Amb un procés de desorció previ fet amb àcid es pot aconseguir recuperar el coure, de forma que no només s'obté una solució amb níquel sol, sinó que s'obtenen els dos metalls separats.

La corba d'aquest procés de desorció té una forma similar a la mostrada en la següent figura quan es separen níquel i coure:

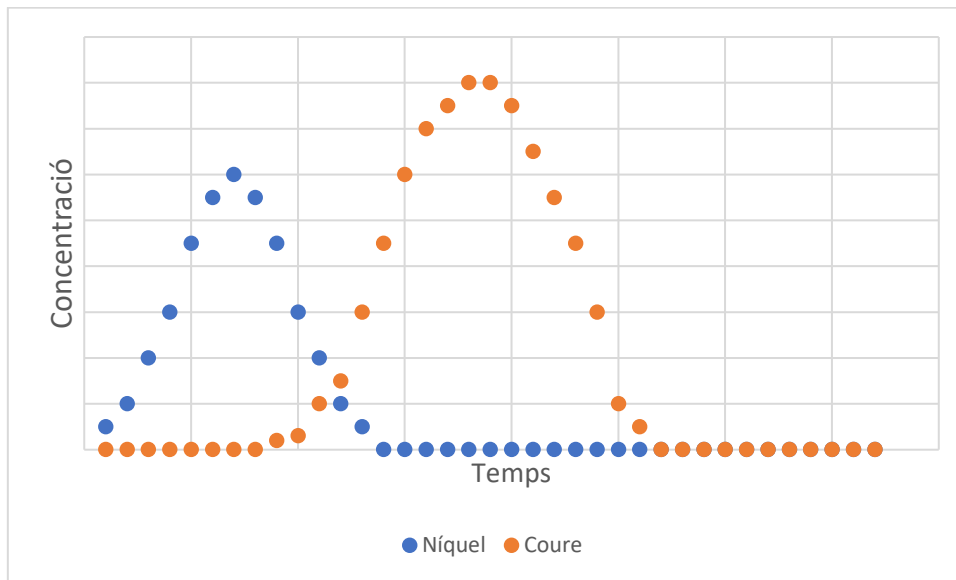


Figura 8: Exemple de les corbes de níquel i coure durant la fase de desorció.

Com es veu en l'exemple, també hi ha separació en la desorció ja que el níquel és extret de la columna abans que el coure.

En el projecte *"Metal separation from multi metallic solutions by sorption on and desorption from grape stalks"* realitzat per Pieter Busschaert s'estableixen les condicions inicials de concentració dels metalls, que són de 0,4mM per ambdós metalls, la quantitat de rapa de raïm que s'utilitza durant l'experiment, que són 2 grams, i un cabal inicial d'estudi de 30mL/h. Es conclou que el pH òptim durant l'etapa de desorció, utilitzant àcid clorhídric, és de 2,14pH.

En aquest mètode de separació encara no s'ha determinat quin efecte pot tenir el cabal, variable bastant important ja que afectarà directament a l'adsorció i la desorció.

El procés de separació s'ha vist amb la necessitat d'automatitzar-se per aconseguir que sigui més autònom, depengui menys de l'atenció humana i sigui possible separar la solució rica en el metall que es vol aïllar a l'instant, sense requerir d'una anàlisi posterior. Això apropa el mètode a un àmbit més pràctic.

La finalitat d'aquest mètode de separació és, mitjançant noves millores, arribar a aplicar-se en aigües riques en metalls pesats com les ADM. Els rius Tinto i Odiel són un exemple d'aigües on es pot aplicar aquest sistema per obtenir metalls i valoritzar-los.



## 1.6. Anàlisi dels metalls

Dins de tots els mètodes per analitzar i quantificar metalls existents, es volen explicar els dos que s'utilitzaran amb freqüència en aquest projecte: l'espectroscòpia d'absorció atòmica i l'elèctrode de ió selectiu.

### 1.6.1. Espectroscòpia d'absorció atòmica.

L'espectroscòpia d'absorció atòmica és un tipus d'espectroscòpia que únicament inclou els casos en que les transicions sorgeixen d'àtoms o ions, i no d'espècies moleculars.

De forma anàloga a l'espectrometria molecular, l'atòmica es basa en que els àtoms i ions absorbeixen energia de la llum a certes longituds d'ona. Aquestes longituds d'ona no depenen de la concentració de l'analit, però la quantitat d'energia absorbida sí, per tant es pot utilitzar l'espectrometria atòmica per detectar la quantitat d'àtoms o ions d'una mostra. (Rubinson & Rubinson 2001)

Els components principals que formen un espectrofotòmetre són:

#### 1.6.1.1. *Nebulitzador*

En el cas de mostres líquides, aquestes es polvoritzen formant una boirina que va a parar a l'interior de l'atomitzador. Aquest procés el du a terme el nebulitzador.

En el nebulitzador la mostra líquida es barreja amb un flux ràpid de gas fent que aquesta quedi dividida en fines gotes. Al interior hi ha una bola de impacte, fent que les gotes més grans es trenquin o precipitin, de forma que només les més petites arriben al atomitzador.

#### 1.6.1.2. *Atomitzador*

Els atomitzadors poden ser forns, de plasma o de flama. Els de flama poden utilitzar-se en la anàlisi de mostres líquides. Com que els gasos de la flama dilueixen la mostra es necessita una flama amb trajectòria llarga per obtenir unes sensibilitats elevades. Es pot utilitzar una flama de trajectòria llarga utilitzant un cremador de ranura. Per generar la flama es poden utilitzar una gran combinació de combustibles i oxidants, depenent de la temperatura a la que es vulgui arribar i els components a analitzar.

### *1.6.1.3. Làmpada de càtode buit*

La font de radiació que s'utilitza és sempre una emissió de línia única i estreta de l'element que s'analitza, evitant que altres àtoms o ions puguin provocar interferències.

La làmpada de càtode buit compleix les propietats necessàries per a esser una bona font de radiació. Quan passa una corrent per la làmpada, part del metall del càtode s'evapora al mateix temps que el metall s'atomitza i s'excita de forma que emet llum en les seves longituds d'ona característiques.

### *1.6.1.4. Monocromador*

Els monocromadors utilitzen una xarxa de reflexió com a element dispersant de la llum. La disposició de les reixetes, miralls i xarxes es denomina muntatge Czerny-Turner. Ens permet seleccionar una longitud d'ona concreta. Com més bona sigui la dispersió de la llum, més bona serà la resolució del monocromador.

## 1.6.2. Elèctrode selectiu de ions

L'elèctrode selectiu de ions és una de les aplicacions més comuns de les potenciometries: mesures de voltatge en una cel·la amb absència de corrent. Solen utilitzar-se juntament amb altres elèctrodes externs anomenats elèctrodes de referència, tot i que en alguns elèctrodes comercials coneguts com a elèctrodes combinats no són necessaris ja que ja el porten incorporat. (Oldham et al. 2011)

S'ha de tenir en compte que els elèctrodes selectius de ions no mesuren concentracions, sinó activitats. Utilitzant processos estandaritzats o calibratges poden permetre aconseguir una informació bastant precisa de la concentració.

Per l'equació de Nernst, un elèctrode de coure pur té un potencial nul dins una solució que contingui el ió cúpric. Emparellat amb un elèctrode referència permet mesurar l'activitat del coure. Antigament, aquest tipus de elèctrodes eren anomenats comunament elèctrodes de primera espècie.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} * \ln(a_{Cu^{2+}(aq)})$$

Figura 9: Equació de Nernst amb l'activitat del ió coure (II) (Font: Oldham et al. 2011)

Un elèctrode selectiu de ions ideal obeiria estrictament aquesta llei, però a la pràctica molts elèctrodes fallen en aconseguir aquest objectiu degut a la interferència d'altres ions, com per exemple el ió plata.

També trobem elèctrodes de segona espècie, capaços de determinar la concentració d'anions, un exemple seria l'elèctrode de Ag/AgCl que ens permetria determinar la concentració de clorurs.

Les potenciòmetres tenen la particularitat de que entre tots els mètodes electroanalítics és l'únic que ofereix una resposta lineal al logaritme de la concentració. Això és un avantatge i alhora un inconvenient. L'avantatge és que permet treballar en un rang de concentracions molt ampli, però per altre banda la precisió de l'elèctrode disminueix degut a la resposta logarítmica.

"L'slope" és la diferència de voltatge que hi ha d'haver entre una solució i una altre 10 vegades més concentrada. Aquesta diferència ve marcada per l'equació de Nernst i depèn de el nombre d'electrons intercanviats.

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} * \log\left(\frac{[Red]}{[Ox]}\right)$$

Figura 10: Equació de Nernst. (Font: Oldham et al. 2011)

En el cas de l'elèctrode de coure, al haver-hi 2 electrons intercanviats, si fem la diferència de potencial entre una solució de coure i una altre 10 vegades més concentrada:

$$E1 = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} * \log\left(\frac{[Red]}{[Cu^{2+}]}\right)$$

Suposant E1 com el voltatge donat per l'equació de Nernst aplicada a una solució de coure (II) amb una determinada concentració

$$E2 = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} * \log\left(\frac{[Red]}{[Cu^{2+}] * 10}\right)$$

I E2 com el voltatge donat per l'equació de Nernst aplicada a una solució de coure (II) 10 vegades més concentrada

$$E2 - E1 = -0,0295 * \log\left(\frac{1}{10}\right) = 0,0295V = 29,5mV$$

Si calculem la diferència de voltatge entre els dos casos, veiem que hi ha d'haver 29,5mV de diferència entre ells.

## 2. Objectius

Els objectius del treball són optimitzar i automatitzar un sistema de separació d'una barreja binària de metalls, on s'utilitzen fases d'adsorció i desorció en una columna farcida de rapa de raïm. Es busca que les solucions dels metalls separats siguin el màxim de concentrades i tinguin el mínim de contingut de l'altre metall.

Per optimitzar el procés s'estudiaran diferents cabals d'entrada a les columnes per veure l'efecte d'aquest en la separació, de forma que es pugui obtenir la major puresa dels metalls un cop separats, optimitzant el procés i afavorint posteriors usos d'aquestes solucions per altres finalitats.

L'automatització del sistema farà que no es requereixi d'un treball manual constant en les diferents etapes del procés, a més de donar una visió més pragmàtica al projecte i acostar-lo més a la possible valorització de metalls en aigües, com les ADM. Per realitzar aquesta automatització es vol utilitzar un elèctrode selectiu del metall a estudiar, una vàlvula de diferents posicions que permetrà dirigir el flux i un programa de control per poder comandar la vàlvula a partir de el senyal de l'elèctrode.

### 3. Abast

L'abast del projecte inclou dur a terme el muntatge físic per al sistema de separació de metalls on es determinaran les condicions d'operació per a la millora en la separació dels metalls.

També es dissenyarà el programa de control i el muntatge dels nous equips necessaris per a l'automatització de les etapes del procés de separació.

Més enllà del disseny es faran diverses proves per comprovar, primerament, el correcte funcionament de l'elèctrode selectiu instal·lat, i finalment, per comprovar que el nou sistema automatitzat funciona correctament.

Aquest estudi es realitzarà amb aigües sintètiques d'una barreja de coure i níquel equimolars.

## 4. Materials i mètodes

### 4.1. Equips i reactius per l'adsorció-desorció

- Columna petita de 10cm de llargada x 1cm de diàmetre intern de la marca OMNIFIT
- Bomba peristàtica de la marca GILSON, model Minipuls 3
- Col·lector de fraccions marca GILSON, model FC203B
- Rapa de raïm
- Àcid clorhídric 32%, marca FLUKA Analytical, M=36,46 g/mol.
- Clorur de níquel hexahidratat, marca SCHARLAU, M=237,71 g/mol
- Clorur de coure dihidratat, marca SCHARLAU, M=176,48 g/mol
- Nitrat de coure trihidratat, marca SCHARLAU, M=241,60 g/mol

### 4.2. Equips necessaris per l'automatització

Apart dels equips que s'utilitzaven actualment per les proves, ha estat necessari afegir nous equips:

- Una vàlvula automàtica marca GILSON Valvemate II
- Un elèctrode selectiu de coure marca HANNA Instruments, model HI 4108
- Un potenciòmetre per la lectura de l'elèctrode marca CRISON, model GLP21
- Un ordinador amb entrades RS-232
- Un programa de control, en aquest cas LabView 2010
- Targeta d'adquisició de dades, marca National Instruments, model PCI-622
- Cable RS-232
- Cable NI SHC68-68-EPM

#### 4.2.1. Vàlvula automàtica

La vàlvula automàtica que s'ha utilitzat és de la marca GILSON. Aquesta vàlvula és el model Valvemate II i consta de una entrada i 6 sortides diferents, permetent desviar el flux en 6 camins. Pràcticament només se n'han utilitzat dos, per tant vàlvules amb menys posicions també servirien. S'ha utilitzat aquesta en concret ja que ja es disposava d'ella en el laboratori i el bloc de control d'aquesta amb LabView ja estava, en certa mesura, desenvolupat. Aquest control no era fet per port sèrie i era més complex, per tant necessitava un muntatge previ.



Figura 11: Vàlvula de 6 vies i actuador marca GILSON model Valvemate II

#### 4.2.2. Elèctrode selectiu de coure

L'elèctrode és de marca HANNA Instruments, concretament el model HI4018 que és un elèctrode combinat, per tant no va ser necessari l'ús de cap elèctrode de referència. Les característiques d'aquest elèctrode són les següents:

- Slope màx.: 32,6 mV
- Slope min.: 26,0 mV
- Slope calc.: 27,5 mV
- Temperatura d'operació: 0-80°C
- pH d'operació: 3-7 pH (recomanat 4-6)
- Dimensions: 12mm(Diàmetre) x 120mm
- Rang de mesura: 0,1M a  $1 \cdot 10^{-6}$ M (6355 a 0,065ppm)

A més, s'ha de tenir en compte la interferència de diferents metalls com plata i mercuri en qualsevol concentració o ions que formin sulfurs més solubles que el coure ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) en altes concentracions.



#### 4.2.3. Potenciòmetre

El potenciòmetre utilitzat va ser de la marca CRISON concretament el model GLP21. Tot i que era un potenciòmetre dissenyat per a un sensor de pH, podia ser utilitzat igualment establint que la mesura mostrada fos el voltatge mesurat en mV.

#### 4.2.4. Ordinador amb entrada RS-232

Qualsevol ordinador amb entrada de port sèrie (RS-232) i compatible amb el programa de control. Es va utilitzar l'ordinador del laboratori ja que partia amb l'avantatge de tenir instal·lat el muntatge necessari per actuar sobre la vàlvula i tenia 4 entrades de port sèrie.

#### 4.2.5. Programa de control

El programa de control utilitzat va ser el LabView 2010 amb llicència. Tot i ser una versió relativament vella no ha suposat cap problema ja que no ha limitat en cap forma el sistema de control. L'únic inconvenient és que la interfície del programa és una mica més complicada per a usuaris inexperts que en noves versions.

## 4.3. Metodologia

### 4.3.1. Preparació de la rapa de raïm

La rapa de raïm es va netejar varies vegades per eliminar brutícia i impureses en la seva superfície. Seguidament va ser triturada i tamisada per separar les diferents mides de rapa. En aquest estudi es va utilitzar la rapa d'una mida compresa entre 250 i 500 micròmetres ja que és considerada la mida més òptima. (Stevens 2016)

### 4.3.2. Preparació de la solució inicial

La solució inicial va ser de 0,4mM Cu i 0,4mM Ni en tots els experiments. Es va treballar amb una solució de 2 litres per tenir suficient volum de treball i aconseguir unes corbes completes.

Per aconseguir 0,4mM Cu es va utilitzar clorur de coure (II) dihidratat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), mentre que per obtenir 0,4mM Ni es va fer servir clorur de níquel (II) hexahidratat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Les dades dels envasos dels productes ens donaven el pes molecular de cada un, que ens permetria calcular la quantitat necessària de cada un.

$$M(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 170,48 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 237,69 \text{ g/mol}$$

Els càlculs per determinar els grams necessaris d'ambdós productes van ser els següents:

Per el coure:

$$\frac{0,4 \text{ mmols Cu}}{L} * \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} * \frac{170,48 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{mol}} * 2L = \mathbf{0,136 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

Per el níquel:

$$\frac{0,4 \text{ mmols Ni}}{L} * \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} * \frac{237,69 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mol}} * 2L = \mathbf{0,190 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

Degut a que la concentració estarà expressada sobretot en mg/L, s'ha de tenir en compte que 0,4mM equivalen a 23,5 mg/L per el níquel i 25,4 mg/L per el coure.

### 4.3.3. Muntatge del sistema de separació de metalls

En primer lloc es va provar el sistema de separació de metalls per comprovar el seu correcte funcionament i reproduïbilitat. Per fer-ho es va treballar amb les condicions establertes com a òptimes. (Stevens 2016); (Busschaert 2016)

El sistema, de forma simple i sense automatitzar, constava d'una bomba peristàtica que impulsava la solució inicial a través d'una petita columna farcida amb 2g de rapa de raïm. L'efluent de la columna anava fins a un col·lector de fraccions per agafar diferents mostres en intervals de temps establerts. Els temps per mostra del col·lector depenien del treball amb el que es treballava, considerant que el volum d'aquestes havia de ser entre 7 i 10mL.

El següent esquema mostra un resum del muntatge inicial:

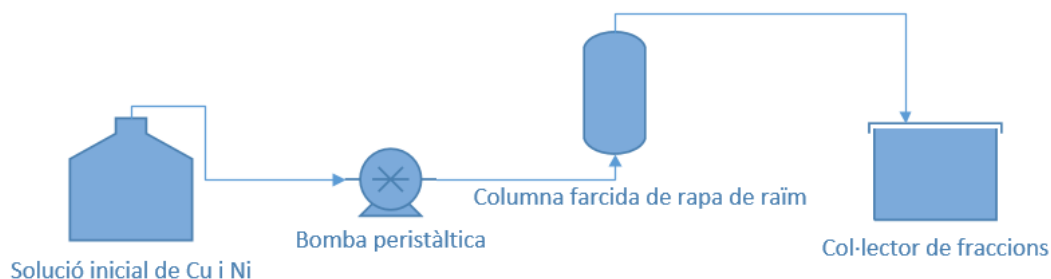


Figura 12: Esquema del muntatge inicial del sistema de separació de metalls

### 4.3.4. Condicionament de la columna

Prèviament a iniciar l'etapa d'adsorció es va fer circular aigua desionitzada durant 6-12 hores amb el cabal màxim permès per la bomba peristàtica a través de la columna. Això netejava les impureses i la pols que s'havien originat al triturar la rapa. Un cop netejada la rapa es canviava la direcció de la bomba, fent circular aigua en sentit contrari per assegurar la neteja de la rapa. Finalment es feia circular aire per buidar el circuit i poder començar amb l'adsorció.

### 4.3.5. Estudi de l'efecte del cabal en el procés d'adsorció-desorció

El procés està separat per dos etapes clarament diferenciades, l'etapa d'adsorció i la de desorció. Es van fer diverses proves amb diferents cabals però mantenint-lo sempre constant en les dos etapes d'un mateix experiment. Els cabals, temps de col·lecció per mostra i volum de cada mostra van ser, per ordre d'estudiats:

- Cabal de 30mL/h, amb un temps de 15 minuts per mostra que suposen 7,5mL
- Cabal de 40mL/h, amb un temps de 15 minuts per mostra que suposen 10mL
- Cabal de 20mL/h, amb un temps de 24 minuts per mostra que suposen 8mL
- Cabal de 15mL/h, amb un temps de 32 minuts per mostra que suposen 8mL

#### 4.3.5.1. Adsorció

Es va utilitzar la solució preparada de 0,4mM de níquel i 0,4mM de coure, que es va impulsar amb un cabal establert en cada experiment, en la columna es va produir l'adsorció dels dos metalls en la rapa.

L'experiment es va donar per finalitzat quan van passar entre 1 i 1'5L de solució inicial per la columna. El temps va dependre del cabal que s'utilitzava.

L'efluent es va emmagatzemar contínuament a els tubs del col·lector. Aquests es van haver d'anar substituint a mesura que s'emplenaven, els temps de substitució van dependre del cabal amb el que es treballava. El volum mostra en els tubs va ser d'entre 7 i 10 mL per tub.

Finalment aquests tubs van ser analitzats a l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica, obtenint la concentració dels metalls al llarg del temps (o volum). Aquestes dades van permetre representar les corbes de trencament i analitzar els resultats.

Un cop obtinguts els resultats de l'etapa d'adsorció es van realitzar dos càlculs: El primer va ser caracteritzar la solució obtinguda, per fer-ho és va determinar el temps i volum entre els punts de trencament del coure i del níquel, es va determinar la quantitat d'ambdós metalls integrant la concentració respecte el volum i es va calcular la concentració de coure i níquel en el volum trobat.

La integració es va simplificar i es va fer utilitzant intervals de concentracions mitjanes multiplicades per el volum corresponent. És a dir:

$$mg \text{ metall} = \sum_{m=0}^{m=n} \frac{C_m + C_{m+1}}{2} * (V_{m+1} - V_m)$$

L'expressió  $C_m$  fa referència a la concentració de metall en la mostra  $m$ , mentre que  $V_m$  fa referència al volum en la mostra  $m$ .

El segon càlcul que es va fer va ser determinar quina quantitat de cada metall va quedar adsorbida dins la columna, per fer-ho es va seguir el següent procediment:

En el cas del coure es va calcular l'àrea sota la recta que representava la concentració inicial de coure. Al formar un quadrat, es podia resumir en multiplicar la concentració de coure inicial per el volum que ha passat en tota l'etapa d'adsorció. Aquest valor representava tota la quantitat de coure que havia entrat per la columna.

Seguidament es va calcular l'àrea per sota la corba de trencament, integrant la corba respecte el volum. Aquest valor ens indicava la quantitat de coure que havia sortit per la columna.

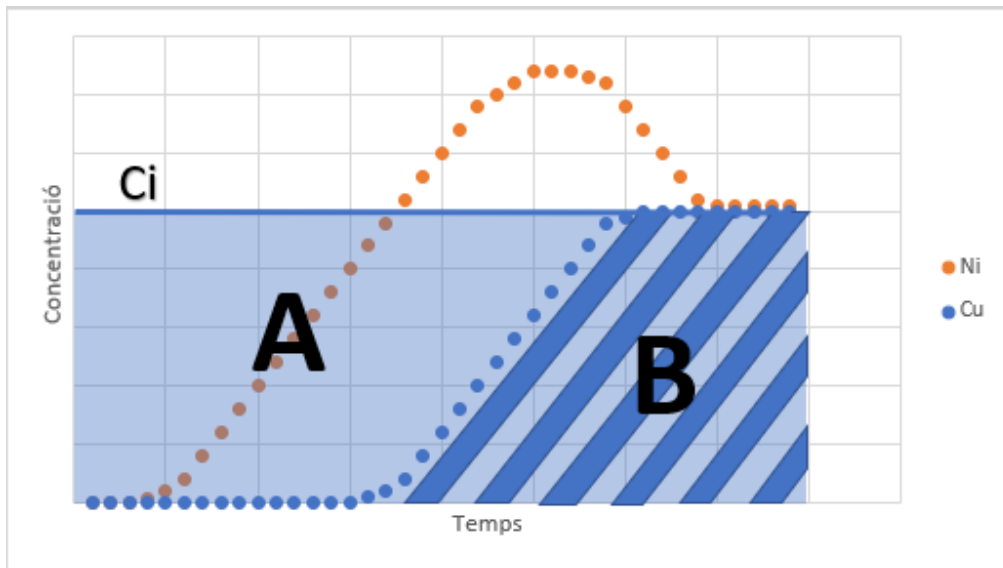


Figura 13: Exemple gràfic del càlcul de les àrees per determinar el coure adsorbit durant el procés. L'àrea A representa la quantitat de coure que ha quedat adsorbit en la columna, l'àrea B representa la quantitat de coure que ha sortit de la columna. La suma de les dos àrees representa la quantitat de coure total que ha entrat.

Fent la resta dels dos valors s'obté la quantitat de coure que s'ha quedat adsorbit dins la columna.

En el cas del níquel els càlculs són molt semblants però s'ha de tenir en compte que sí la concentració de níquel en la sortida supera la concentració en l'entrada d'aquest, com s'ha vist que passa en casos anteriors, voldrà dir que és níquel que s'extrau de dins la columna.

Per tant, per calcular el níquel que va quedar adsorbit, es va restar l'àrea de sota la corba de trencament a l'àrea que forma la concentració d'entrada en cada volum fins que la concentració de sortida va ser superior a la concentració d'entrada. Llavors es va invertir la resta, i es va restar l'àrea del rectangle que forma la concentració d'entrada respecte el volum a l'àrea que forma la corba de trencament.

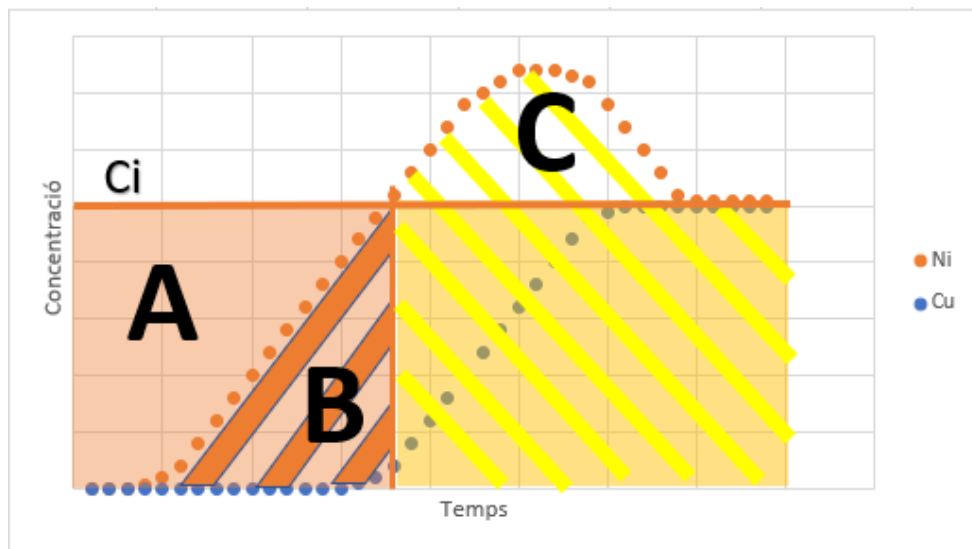


Figura 14: Exemple gràfic del càlcul de la quantitat de níquel adsorbita. Com en el cas del coure, l'àrea A representa el níquel adsorbit i l'àrea B el níquel que no ha estat adsorbit i per tant surt de la columna. Un cop la concentració de sortida supera la de entrada, representat amb el canvi de color a groc, s'ha de calcular l'àrea C, que representa la quantitat de níquel que es desorbeix de la columna.

Per calcular la quantitat de níquel adsorbit es va restar l'àrea C (quantitat de níquel que es s'ha desorbit) a l'àrea A (quantitat de níquel que s'ha adsorbit).

#### 4.3.5.2. *Desorció*

Un cop completada l'etapa d'adsorció es va fer circular aire per buidar el circuit i després es va netejar la columna amb aigua desionitzada entre 5 i 10 minuts. Es va tornar a fer circular aire per buidar el tubs i la columna i es va iniciar l'etapa de desorció fent circular la solució d'àcid clorhídric d'un pH pròxim a 2,14 ja que és l'indicat com a òptim i un volum de 2 litres per assegurar que era suficient. (Busschaert 2016)

Aquesta etapa sol tenir una duració més curta que l'etapa d'adsorció, la major part de la desorció passa en els primers minuts. Per una corba completa s'hauria de treballar fins passat uns 1,5L de la solució àcida.

Cal destacar que durant l'etapa de desorció no hi va haver canvis en el cabal, ni en el volum dels tubs de mostra, en una mateixa prova. Com en l'etapa d'adsorció, els tubs van ser analitzats en l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica i ens va permetre representar les dades i analitzar-les.

Per analitzar aquestes dades, com en l'etapa d'adsorció, es va avaluar la solució separada calculant la quantitat de metalls que conté, per fer-ho es van calcular les àrees sota les corbes de trencament del coure i el níquel en el rang de treball. Aquest rang de treball va ser definit per la distància entre el moment on el níquel tenia una concentració inferior a 1mg/L i on el coure tenia una concentració inferior a 10 mg/L

També es van calcular les àrees sota les corbes de trencament completes, de forma que es van obtenir les quantitats de níquel i coure desorbitats de la rapa. Aquestes quantitats es van comparar amb les que s'havien calculat que havien quedat adsorbides en l'etapa anterior i es va discutir el resultat.

#### 4.3.6. Automatització del sistema

El principal objectiu de l'automatització d'aquest sistema de separació de metalls és el d'aconseguir les solucions desitjades amb el mínim d'acció humana. La informació dels temps de treball ha de ser immediata per poder aconseguir solucions de metalls per separat, això no es possible si s'ha de realitzar una anàlisi posterior per obtenir aquesta informació.

L'automatització també implicarà més proximitat del sistema cap a la pràctica. Mentre que actualment s'utilitzava un espectrofotòmetre per analitzar les solucions en mostres d'entre 7 i 10 mil·lilitres, amb l'objectiu d'analitzar i estudiar el comportament del sistema, amb l'automatització s'utilitzarà un elèctrode i l'objectiu no serà analitzar el seguiment del procés sinó aconseguir les solucions resultants.

En aquesta etapa del projecte es vol aconseguir una instal·lació que segueixi el següent esquema:

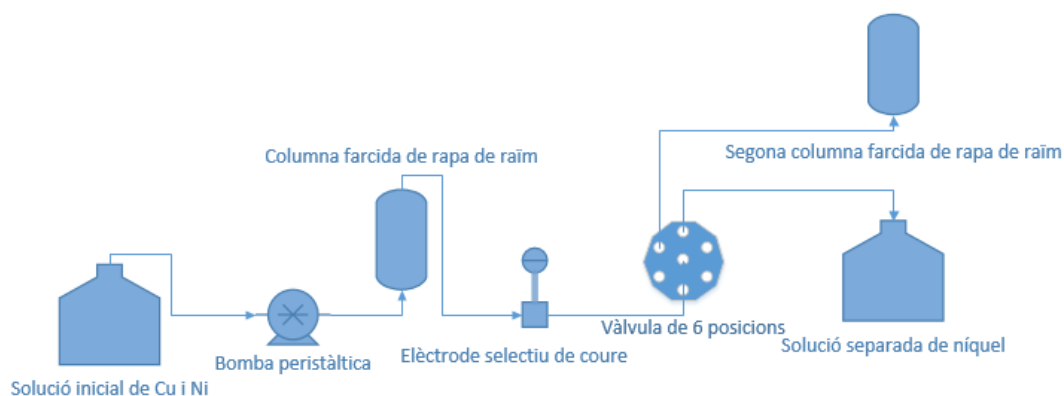


Figura 15: Esquema del sistema de separació de metalls un cop instal·lada l'automatització

##### 4.3.6.1. Validació de l'elèctrode selectiu

Abans de començar l'automatització del sistema es va comprovar l'efectivitat de l'elèctrode en el rang de concentracions en la que es volia treballar i també es va verificar que la seva lectura en continu fos estable i correcta. En el mateix procés de validació es podien obtenir els resultats per fer una recta de calibratge de forma que es poguessin interpretar els resultats obtinguts en voltatge a concentració de coure.

El primer pas per comprovar que l'elèctrode funcionava va ser verificar el seu "slope". Per comprovar "l'slope" de l'elèctrode es van utilitzar solucions de 1, 10 i 100mg/L  $[Cu^{2+}]$ , fetes a partir de nitrat cúpric. Tot i que en alguns casos la lectura de coure pot ser superior a 100mg/L, els moments més crítics estan a 1 i 10mg/L. Com s'ha vist a la teoria "l'slope" teòric hauria de ser 29,5mV, les dades del fabricant recomanen un "slope" d'entre 26,0 i 32,6mV.

Es va utilitzar nitrat cúpric per evitar la possible interferència dels clorurs que s'aportarien si s'utilitzés clorur de coure. Tampoc és recomanable utilitzar patrons per absorció atòmica ja que aquests solen ser bastant àcids i sobrepassen el límit de pH de treball recomanat.

Un cop plantejades les rectes de calibratge i feta la validació de funcionament de l'elèctrode selectiu de coure, la següent etapa va ser comprovar per a un mateix procés els valors de l'elèctrode amb els valors de l'espectroscòpia d'absorció atòmica que s'havia estat utilitzant fins ara.

Per fer-ho, es va instal·lar l'elèctrode entre el col·lector de fraccions i la columna, de forma que el flux de sortida era llegit per l'elèctrode i seguidament dipositat en un dels tubs del col·lector, com es veu en la Figura 16. Sabent el temps de lectura de l'elèctrode, que és configurable, i el temps per a omplir cada tub, que també es pot seleccionar, es podia relacionar el valor obtingut de concentració per cada tub a través de l'espectrofotòmetre amb el valor mitjà per aquell interval de temps obtingut a través de l'elèctrode.

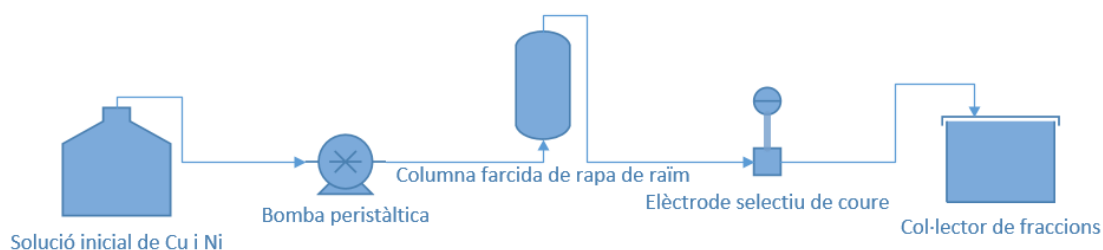


Figura 16: Esquema de la instal·lació per a dur a terme la comprovació de l'elèctrode

Per dissenyar l'experiment simplement es van utilitzar les mateixes condicions establertes en totes les proves i un cabal de 30mL/h que ja era conegut. El temps de lectura de l'elèctrode va ser de una lectura cada minut i el temps del col·lector per cada tub va ser de 16 minuts, que amb el cabal en el que es treballava suposava una mostra de 8mL per tub.

El potenciòmetre de l'elèctrode estava connectat a un ordinador mitjançant el port sèrie i amb un "driver" de control de la pròpia marca del potenciòmetre es podien emmagatzemar les dades de lectura al llarg del temps.

#### 4.3.6.2. Lectura de el senyal de l'elèctrode en LabView

Primerament es van desenvolupar el bloc de control de la vàlvula i el bloc de lectura de l'elèctrode de coure de forma individual, ja que facilitava la comprensió d'aquests, amb l'objectiu de després ser units en un únic bloc que representaria la base del programa de control.

Per la lectura de l'elèctrode amb LabView 2010 es va partir d'un exemple ja existent en el programa, el qual permet llegir i enviar informació a través del port sèrie de l'ordinador. Va ser necessari fer modificacions a aquest exemple per aconseguir llegir, finalment, el número de mV que es mostren en la pantalla de potenciòmetre. El diagrama de blocs inicial és el que es veu a la Figura 17.

La opció d'escriure es pot anul·lar i habilitar només la de lectura. Per una lectura correcte els paràmetres de "baud rate", "number of bites", "stop bits" i "parity" s'han d'introduir correctament. Aquests paràmetres depenen del potenciòmetre utilitzat i són donats per el fabricant d'aquest.



En el programa inicial de lectura, la sortida obtinguda era una cadena de caràcters. Es van haver d'afegir les funcions necessàries per transformar aquesta sortida en format "string" que conté la informació del voltatge a una sortida de format numèric amb el valor corresponent.

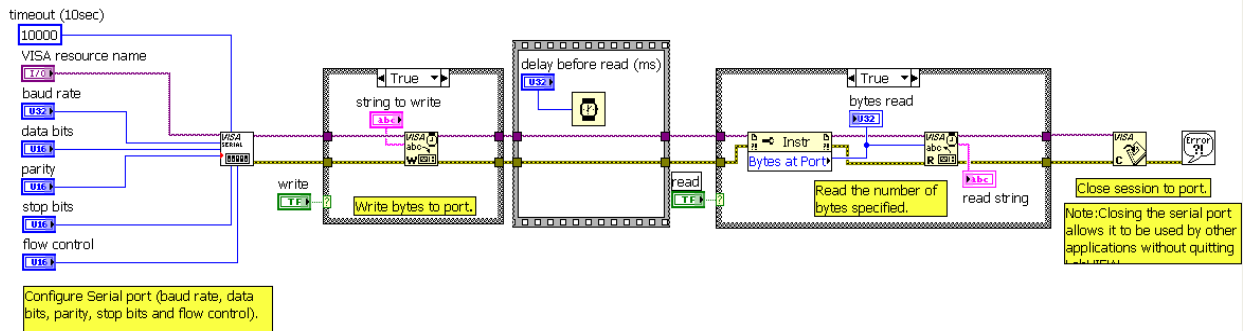


Figura 17: Diagrama de blocs inicial en el programa de lectura de port sèrie

#### 4.3.6.3. Control de l'actuador la vàlvula

Per dissenyar el bloc de control de la vàlvula es va partir d'un programa de control que ja havia estat dissenyat anteriorment per tal d'utilitzar aquesta vàlvula.

Inicialment era un programa molt manual, on s'introduïa la posició de la vàlvula desitjada i la posició inicial, com es pot veure en la interfície del programa mostrada a la Figura 18. Depenent de la diferència d'aquests valors s'enviaven uns impulsos a la vàlvula, fent que aquesta canviés de posició.

El programa tampoc estava pensat per treballar en "loop" o en bucle, sinó que simplement s'executava un cop i es canviava a la posició de la vàlvula a la desitjada, però ja no es guardava com a valor de posició inicial per a la següent vegada, si no que aquest s'havia de canviar manualment.

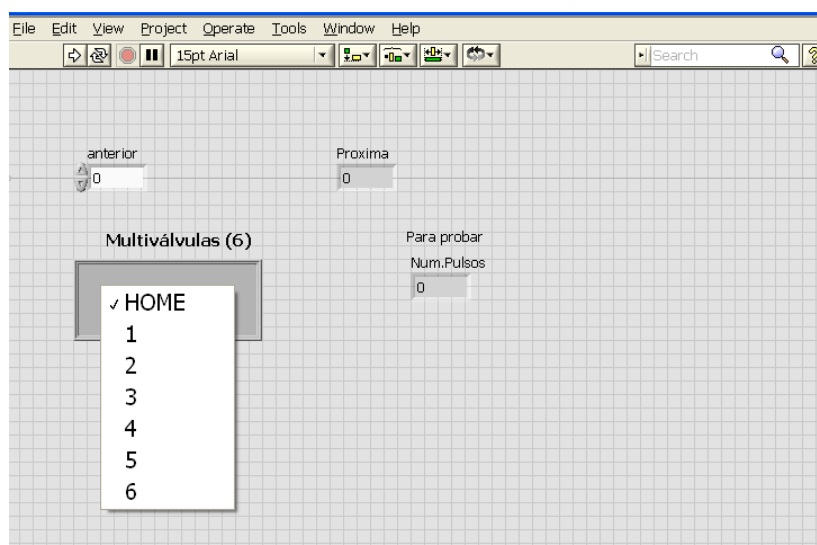


Figura 18: Interfície en LabView del programa de control de la vàlvula que hi havia inicialment

A partir d'aquest programa, es va fer que el canvi de posició de la vàlvula depengués de la lectura d'un valor numèric i no s'hagués de decidir manualment.

Es van canviar els noms de les variables perquè estiguessin relacionades amb la funció que faran dins del programa i també aconseguir una interfície més entenedora.

També es va adaptar perquè pogués treballar contínuament en el temps, ja que de la manera inicial només podia treballar en discontinu.

## 5. Resultats i discussió

Es presenten els resultats de les diferents proves realitzades. Primerament es presenten els resultats obtinguts en l'optimització, on es discutirà l'efecte del cabal en les etapes d'adsorció i desorció. Finalment es mostren els resultats de l'automatització que s'ha instal·lat en el procés.

### 5.1. Efecte del cabal en el procés de separació

#### 5.1.1. Cabal de 30mL/h

##### 5.1.1.1. Adsorció

Per un cabal de 30mL/h es van agafar 100 mostres amb un volum de 7,5mL cada una. Es va obtenir la següent gràfica de concentracions d'ambdós metalls durant l'etapa d'adsorció

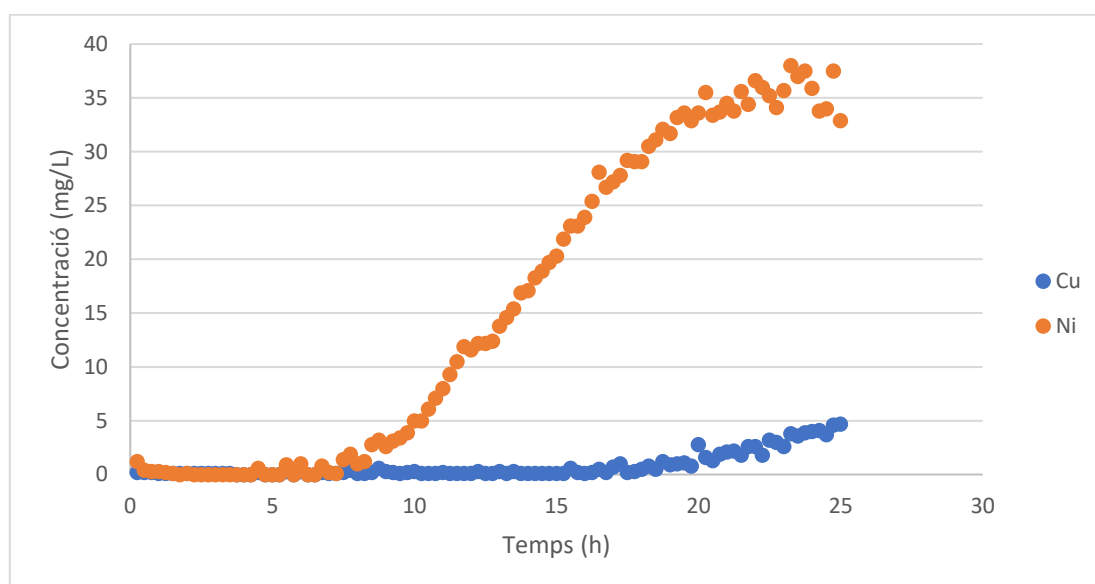


Figura 19: Corbes de ruptura del níquel i el coure amb una concentració inicial de 25,5mg/L i 24,4mg/L respectivament. Prova realitzada amb un cabal de 30ml/h. Comparació entre la concentració de l'efluent i la concentració d'entrada.

Degut a que abans del punt de ruptura del níquel l'efluent és pràcticament només aigua aquest també és descartat, per tant la separació va començar a les 7,5 hores.

Fins a les 18,75 hores d'adsorció la concentració en mg/L de coure obtinguda va ser inferior a 1mg/L i per tant, considerem que hi ha separació dels dos metalls.

És interessant remarcar que quan va començar a sortir coure de la columna la concentració de níquel que es desorbia encara estava en augment.

En aquest interval de 11,25 hores va circular un volum total de 337,5mL de mostra. Les característiques de la solució separada de níquel venen donades en la següent taula:

Taula 2: Característiques de la solució separada de níquel en l'etapa de adsorció per un cabal de 30mL/h

Volum separat (mL)	Ni separat (mg)	Conc. Ni (mg/L)
337,5	5,12	15,18

Es calcula que l'àrea de sota la corba del níquel de temps 7,5 fins a 18,75 hores dona un total de 5,12mg de níquel. Això significaria una concentració de 15,18mg/L de níquel en el volum separat. La quantitat de coure residual en la solució separada és de 0,09mg, amb una concentració de 0,27mg/L.

La quantitat de coure adsorbit en la rapa va ser de 18,54mg mentre que la quantitat de níquel és 6,16mg de Ni adsorbits.

### 5.1.1.2. Desorció

En la desorció, amb les condicions explicades en la metodologia, es va obtenir la següent gràfica de les concentracions de níquel i de coure al llarg de la sortida.

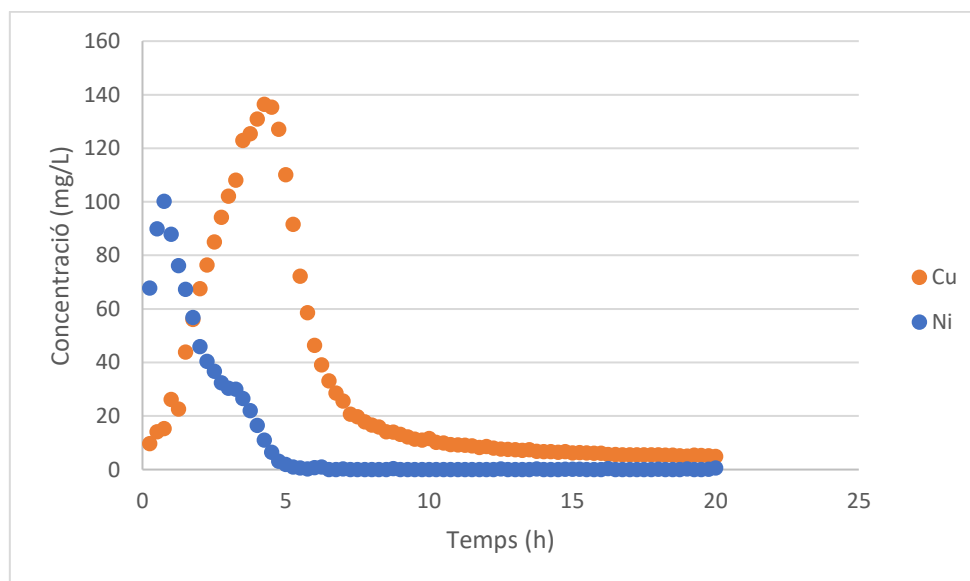


Figura 20: Concentracions de sortida durant l'etapa de desorció al llarg del temps per un cabal de 30mL/h i utilitzant una solució d'àcid clorhídric de pH 2,14

Es van analitzar un total de 80 mostres en la sortida de la desorció, cada una amb un volum de 7,5mL.

Fixem l'inici de la separació dels metalls quan el níquel té una concentració inferior a 1mg/L, per tant la separació del coure comença a les 5,25 hores de la desorció. La separació finalitza a les 10,25 hores, quan el coure assoleix una concentració inferior a 10 mg/L.

Com es pot veure, la gràfica té dos pics clarament diferenciats. Encara hi ha níquel a la sortida quan la concentració de coure assoleix el seu màxim.

Considerant l'interval de temps de 5 hores que va durar la desorció, es va aconseguir separar un volum de 150mL

La solució de coure separada en aquesta etapa de desorció te les característiques mostrades en la següent taula:

Taula 3: Característiques de la solució de coure separada en l'etapa de desorció amb un cabal de 30mL/h

Volum separat (mL)	Cu separat (mg)	Conc. Cu (mg/L)
150	4,37	29,11

Troblem la quantitat de coure a partir de l'àrea sota la corba en el rang de treball. Numèricament dona un resultat de 4,37mg de coure, donant una concentració de 29,11mg/L respecte el volum obtingut. També és calcula que la quantitat de níquel residual en la solució és de 0,03mg, donant una concentració de 0,2mg/L.

Estudiant tota la desorció veiem, a partir de les àrees sota les corbes de les concentracions de coure i níquel, que s'han extret 6,15mg de níquel i 18,35mg de coure en total.

### 5.1.1.3. Discussió

Es fa una taula on es compara la quantitat de metalls que s'ha calculat que han quedat adsorbits en la columna i la quantitat que s'ha calculat que s'ha desorbit d'aquesta.

Taula 4: Comparació de la quantitat calculada de coure i níquel que s'ha adsorbit i desorbit.

	Quant. Ni (mg)	Quant. Cu (mg)
<b>Adsorbits</b>	6,16	18,54
<b>Desorbts</b>	6,15	18,35
<b>Diferència</b>	0,01	0,18

En la taula es pot veure que els valors de coure desorbts i adsorbts són molt similars, amb només 0,18mg de diferència que respecte els més de 18mg en que es treballen són poc significants.

En el níquel veiem que la diferència és encara menys notable. Trobem 6,16mg de níquel adsorbts i 6,15desorbts. La diferència de 0,01mg entre els dos valors és pràcticament nul·la.

Els resultats de la taula ens indiquen que el balanç màssic es compleix i per tant després de la desorció no queda metall en la rapa i, probablement, es podria utilitzar per un nou procés d'adsorció-desorció.

## 5.1.2. Cabal de 40 mL/h

### 5.1.2.1. Adsorció

Utilitzant un cabal de 40mL/h es van obtenir 166 mostres durant l'etapa d'adsorció. En aquest cas la concentració real de la solució inicial era de 26,1mg/L per el níquel i 25,5mg/L per el coure.

Es van obtenir els següents resultats de concentració de coure i níquel en la sortida de la columna:

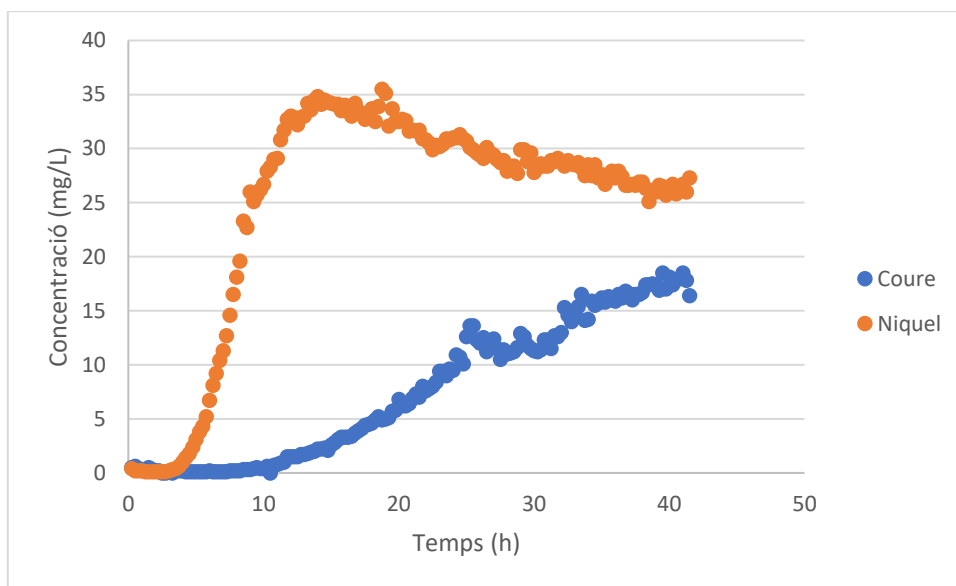


Figura 21: Corbes de ruptura del níquel i el coure per un cabal de 40mL/h, amb concentracions inicials de 26,1mg/L i 25,5mg/L respectivament.

El punt de ruptura del níquel es va produir a les 4 hores de treball, mentre que el del coure va ser a les 11,5 hores. El rang de treball va ser de 7,5 hores, en aquest temps el volum de solució separada va ser de 290mL. És important destacar que quan comença a sortir coure de la columna la concentració de níquel encara no ha arribat a el seu pic màxim.

Aquesta solució te les següents característiques:

Taula 5: Característiques de la solució de níquel separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 40mL/h

Volum separat (mL)	Ni separat (mg)	Conc. Ni(mg/L)
290	4,56	15,72

L'àrea de sota la corba de concentracions de níquel de temps 4 fins a temps 11,5 hores dona un valor de 4,56mg de níquel. Tenint en compte el volum de 290mL representa una concentració de 15,72mg/L en la solució separada.

Es calcula que el coure residual en la solució és de 0,08 mg, representant una concentració de 0,28mg/L.

Durant l'etapa d'adsorció es calcula que van quedar adsorbits dins la columna 2,36mg de níquel i 29,84mg de coure.

### 5.1.2.2. Desorció

En la etapa de desorció es van obtenir els següents resultats representats en la següent gràfica:

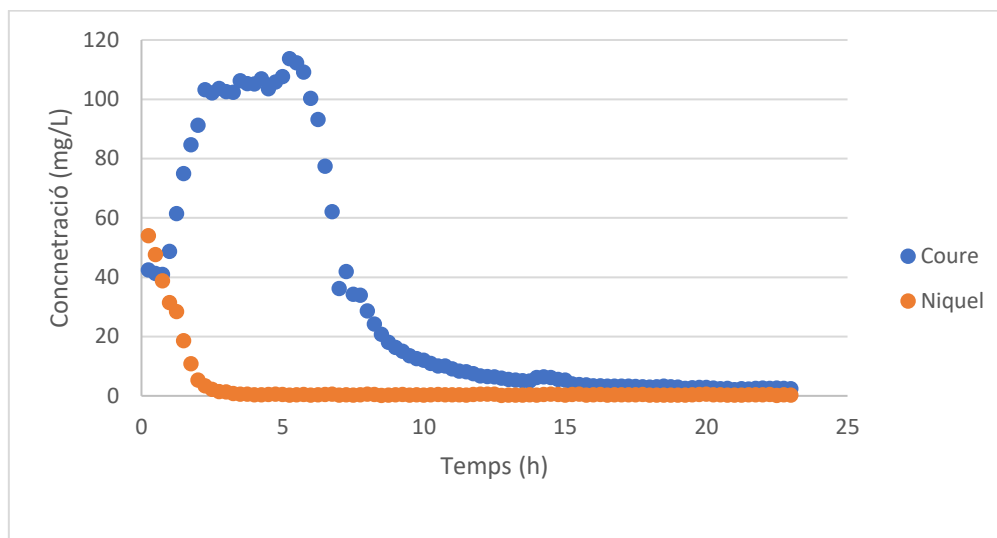


Figura 22: Concentració de níquel i coure al llarg del temps durant l'etapa de desorció utilitzant un cabal de 40mL/h. S'ha utilitzat una solució d'àcid clorhídric de pH 2,10.

L'inici de la separació en la fase de desorció ha estat a les 3,25 hores d'haver-se iniciat i ha finalitzat quan la concentració de coure ha arribat a 10mg/L, a les 10,75 hores.

El rang de treball ha estat, per tant, de 7,5 hores. Durant aquest temps s'ha aconseguit separar una solució de 300mL. En la gràfica es pot veure que deixa d'haver-hi níquel quan el coure està en els seus màxims, i que aquest es manté durant un temps.

Les característiques de la solució de coure obtinguda són:

Taula 6: Característiques de la solució de coure obtinguda en l'etapa de desorció amb un cabal de 40mL/h

Volum separat (mL)	Cu separat (mg)	Conc. Cu (mg/L)
300	18,95	63,17

La solució contenia 18,95mg de coure, el que significa una concentració de 63,18mg/L. La quantitat de níquel residual és de 0,11mg, amb una concentració de 0,37mg/L

Per altre banda, observant tot el procés de desorció al complet, es calcula que es van extreure un total de 29,52mg de coure i 2,414mg de níquel de l'interior de la columna.

### 5.1.2.3. Discussió

En l'etapa de desorció s'aconsegueix una molt bona separació dels dos metalls.

Si comparem els valors obtinguts dels càlculs de les quantitats de níquel i coure que s'han adsorbit dins la rapa amb els valors a la desorció, s'obté:

*Taula 7: Comparació de la quantitat calculada de coure i níquel que s'ha adsorbit i desorbit per un cabal de 40mL/h*

Etapa	Quantitat Ni (mg)	Quantitat Cu (mg)
<b>Adsorció</b>	2,36	29,84
<b>Desorció</b>	2,41	29,52
<b>Diferència</b>	-0,05	0,32

A la taula es pot veure que els càlculs en les dos etapes coincideixen. En aquest cas també es compleix molt bé el balanç de masses i tot el metall adsorbit es desorbeix en l'última etapa.



### 5.1.3. Cabal de 20 mL/h

#### 5.1.3.1. Adsorció

Utilitzant un cabal de 20mL/h es van agafar 244 mostres durant l'etapa d'adsorció. La concentració real de coure a la solució inicial era de 25,5mg/L i la de níquel 26,6mg/L.

Es van obtenir els següents resultats de concentració de coure i níquel en la sortida de la columna.

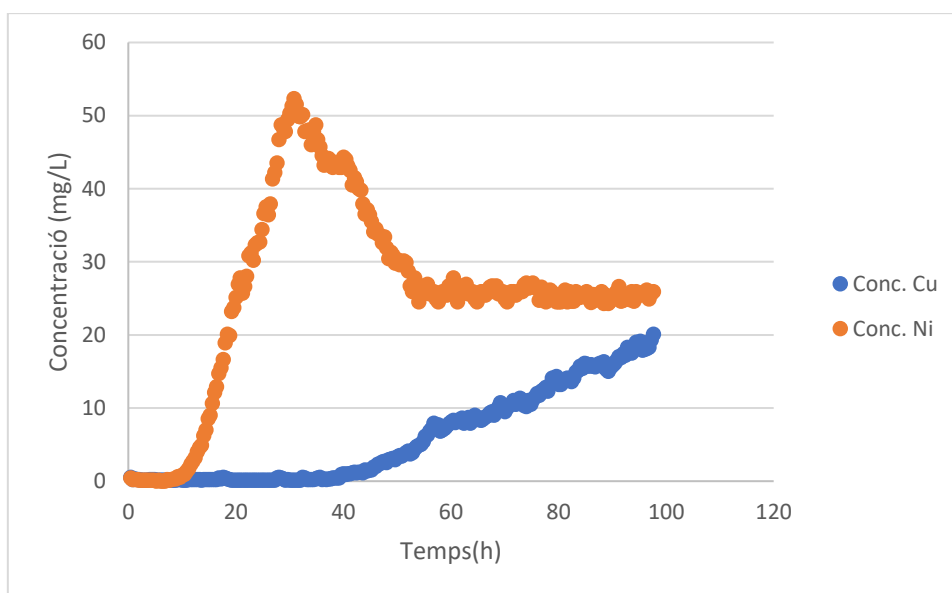


Figura 23: Representació de les corbes de ruptura del níquel i el coure per un cabal de 20mL/h, amb concentracions inicials de 26,6mg/L i 25,5mg/L respectivament

Fins les 10,8 hores de treball els dos metalls van ser adsorbits. La concentració de coure va superar el límit de 1mg/L a les 40 hores de treball, separant un volum total de 584mL entre les 10,8 i les 40 hores. S'ha de remarcar que en aquest cabal, quan comença a sortir coure de la columna, la desorció del níquel ja ha començat i s'ha superat el seu pic de màxima concentració.

La solució separada de níquel té les següents característiques:

Taula 8: Característiques de la solució de níquel separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 20mL/h

Volum separat (mL)	Ni separat (mg)	Conc. Ni (mg/L)
584	18,67	0,23

La quantitat de níquel extreta en el rang de treball va ser de 18,67mg. Considerant el volum extret aquests resultats signifiquen una concentració de 31,98mg/L de níquel. El coure residual en la solució va ser de 0,13mg, amb una concentració de 0,23mg/L.

Es calcula que van quedar 37,31 mg de coure i 1,43mg de níquel adsorbit en l'interior de la columna al final de l'etapa.

### 5.1.3.2. Desorció

En l'etapa de desorció es van obtenir els següents resultats mostrats en la següent gràfica:

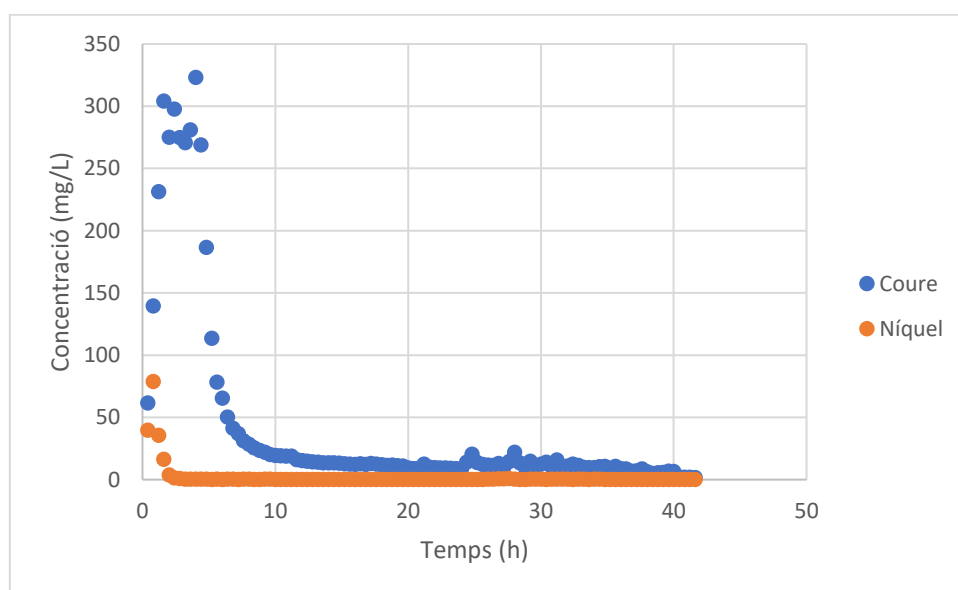


Figura 24: Representació de les concentracions de sortida de níquel i coure durant l'etapa de desorció al llarg del temps. S'ha utilitzat una solució d'àcid clorhídric amb un pH de 2,07

El rang de treball en la desorció és des de les 2,8 hores fins les 40,4 hores, amb un total de 37,6 hores treballant. Veiem que la concentració de níquel és menyspreable quan el coure assoleix el seu pic de màxima concentració en la sortida.

La solució de coure que es separa té la següent composició:

Taula 9: Característiques de la solució de coure separada en l'etapa de desorció per un cabal de 20mL/h

Volum separat (mL)	Cu separat (mg)	Conc. Cu (mg/L)
584	24,79	37,78

En aquest rang s'aconsegueix separar un volum de 656mL que conté 24,79 mg de coure. Representa una concentració de 37,78mg/L. El níquel residual contingut en la solució és de 0,14mg i això significa una concentració de 0,21mg/L.

En tot el procés de desorció es calcula que s'han extret 1,46mg de níquel i 36,9mg de coure continguts a l'interior de la columna.

### 5.1.3.3. Discussió

Hi ha una bona separació de metalls durant les etapes d'adsorció i desorció.

Si es comparen les quantitats de níquel i coure adsorbits en la columna en la primera etapa, i extrets en l'etapa de desorció, veiem que la diferència es pròxima a zero:

*Taula 10: Comparació de la quantitat calculada de coure i níquel que s'ha adsorbit i desorbit per un cabal de 20mL/h*

Etapa	Quantitat Ni (mg)	Quantitat Cu (mg)
<b>Adsorció</b>	1,4284	37,3144
<b>Desorció</b>	1,4564	36,9064
<b>Diferència</b>	-0,028	0,408

A la taula veiem que altre vegada es compleix el balanç màssic i s'extreu tot el metall de la rapa.

#### 5.1.4. Cabal de 15 mL/h

##### 5.1.4.1. Adsorció

L'última prova es va fer amb un cabal menor. S'han agafat un total de 175 mostres. La concentració inicial de níquel és 26,1mg/L i la de coure 25,4mg/L.

Es va obtenir la següent gràfica com a resultat:

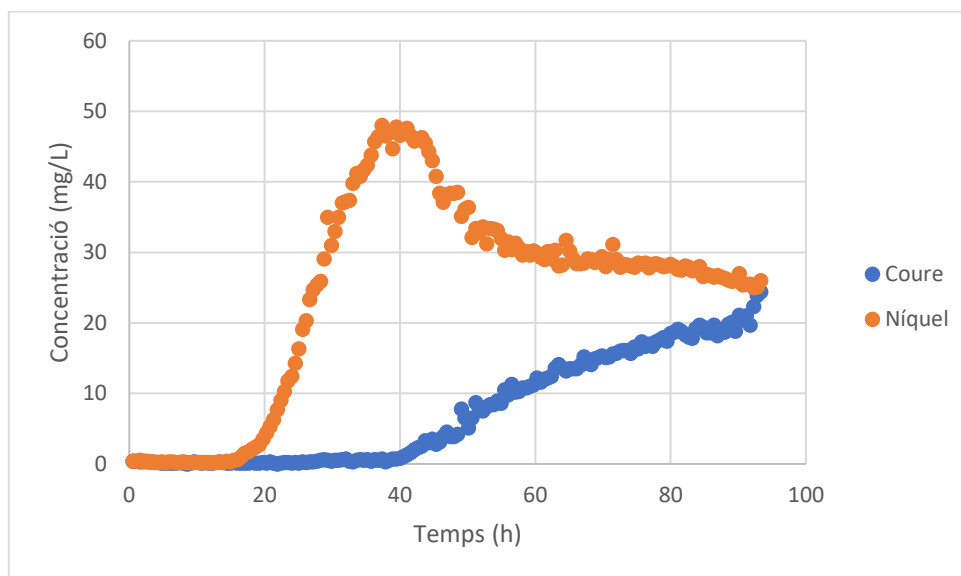


Figura 25: Representació de les corbes de ruptura del níquel i el coure per un cabal de 15mL/h, amb concentracions inicials de 26,1mg/L i 25,4mg/L respectivament

Visualment es veu poca dispersió en les concentracions, seguint el mateix model de sempre en forma de línies polinòmiques. És important destacar que el punt de ruptura del coure passa quan la concentració de níquel arriba al seu pic màxim.

El punt de ruptura del níquel es produeix a les 16,5 hores després d'haver iniciat la prova, mentre que el punt de ruptura del coure és a les 40,5 hores, donant un rang de treball de 24 hores. En aquest temps s'ha aconseguit separar una solució de 360 mL.

La solució separada de níquel té les següents característiques:

Taula 11: Característiques de la solució de níquel separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 15mL/h

Volum separat (mL)	Ni separat (mg)	Conc. Ni (mg/L)
360	9,38	26,05

La quantitat de níquel extreta en el rang de treball va ser de 9,38mg. Aquest resultat significa una concentració de 26,05mg/L de níquel. El coure residual en la solució va ser de 0,13mg, amb una concentració de 0,37mg/L.

Es calcula que la quantitat de coure adsorbit en la resina durant el procés és de 25,05 mg, mentre que la quantitat de níquel és de 2,23 mg.

#### 5.1.4.2. Desorció

L'etapa de desorció s'ha fet amb una solució d'àcid clorhídric amb un pH mesurat de 2,04. S'han agafat un total de 96 mostres amb el mateix volum que a l'etapa d'adsorció, 8mL.

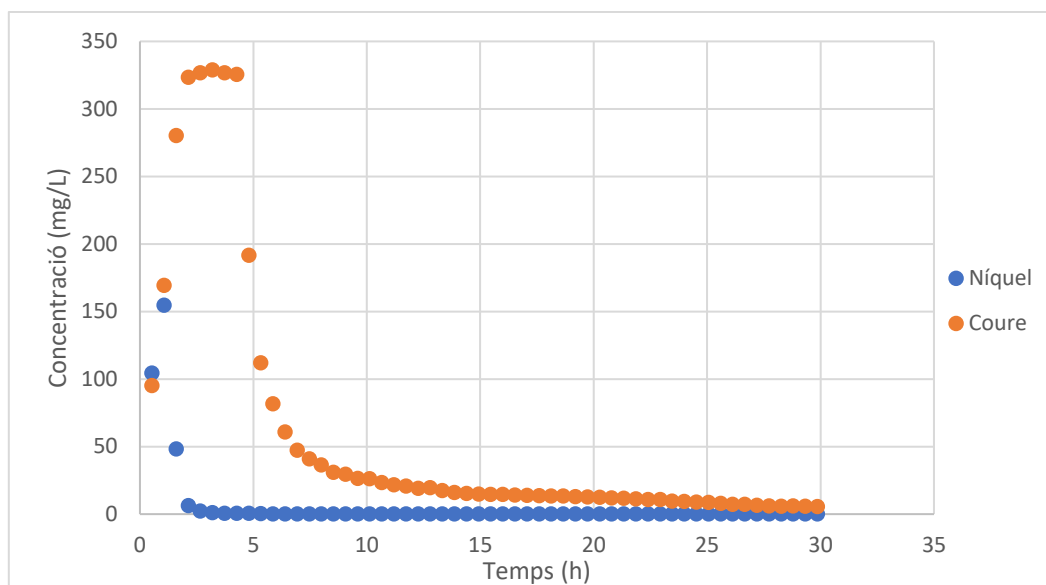


Figura 26: Representació gràfica de les concentracions de coure i níquel al llarg del temps de l'etapa de desorció per un cabal de 15mL/h. S'ha utilitzat àcid clorhídric amb un pH de 2,04

Es pot veure que el gràfic segueix la forma típica de la desorció, amb una caiguda ràpida del níquel i grans concentracions de coure. La concentració de coure assoleix el seu pic màxim quan la concentració de níquel es menyspreable.

El rang de treball és de 19,2 hores, començant a les 3,7 i acabant a les 22,9 hores. Aquest interval dona un volum separat de 288mL, amb la següent composició:

Taula 12: Característiques de la solució de níquel separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 15mL/h

Volum separat (mL)	Cu separat (mg)	Conc. Cu (mg/L)
288	13,34	46,31

Es calcula que conté 13,34mg de coure, que amb el volum separat correspon a una concentració de 46,31mg/L. El níquel residual en la solució és de 0,04mg, amb una concentració de 0,13mg/L.

Durant tot el procés de desorció s'ha extret un total de 2,27 mg de níquel i 24,95 mg de coure de l'interior de la rapa.

### 5.1.4.3. Discussió

Hem obtingut una bona separació dels dos metalls tant a l'etapa d'adsorció com a la de desorció.

El balanç entre els metalls adsorbits en la rapa en la etapa d'adsorció i els extrets durant la desorció ha estat:

*Taula 13: Comparació de la quantitat calculada de coure i níquel que s'ha adsorbit i desorbit per un cabal de 15mL/h*

Etapa	Quantitat Ni (mg)	Quantitat Cu (mg)
<b>Adsorció</b>	2,23	25,05
<b>Desorció</b>	2,27	24,96
<b>Diferència</b>	-0,04	0,09

En la desorció s'ha extret casi les mateixes quantitats de níquel i coure que les que s'havien calculat que havien estat adsorbides. Per tant la rapa no conté cap metall.

## 5.2. Discussió de resultats

Per comparar els resultats de les proves amb diferents cabals s'analitzaran l'etapa d'adsorció i l'etapa de desorció per separat. Amb els resultats de les dos etapes es pretén arribar a un resultat final per determinar un cabal o un rang de cabals òptim.

### 5.2.1. Adsorció

S'agrupen els resultats de les solucions extretes en el rang de treball de cada prova feta amb els diferents cabals durant l'etapa d'adsorció. A la següent taula podem veure'ls ordenats de menys a més cabal:

Taula 14: Resum de les solucions de níquel separades durant l'etapa d'adsorció en les diferents proves

Cabal (mL/h)	Temps de separació(h)	Volum separat (mL)	Quantitat Ni (mg)	Conc. Ni (mg/L)
15	24	360	9,38	26,05
20	29,2	584	18,67	31,97
30	11,25	337,5	5,12	15,18
40	7,25	290	4,56	15,72

Per una millor visualització, els resultats s'expressaran també en gràfics de barres.

A la següent figura es poden veure representades les columnes "Volum separat", "Quantitat de Ni" i "Concentració de níquel".

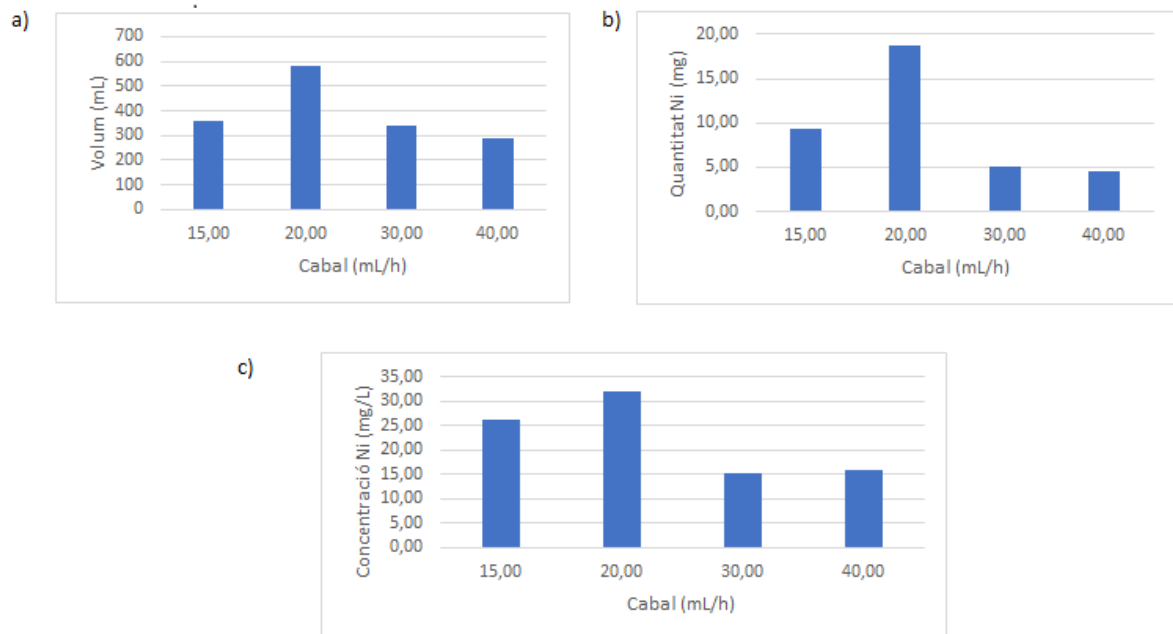


Figura 27: Resultats de les proves en l'etapa d'adsorció per diferents cabals. a) Volum separat en cada prova, b) Quantitat de níquel separada en cada prova, c) Concentració de níquel en la solució separada en cada prova

Com es pot veure en la Figura 27a els volums de les solucions de níquel separat no segueixen una relació lineal amb el cabal. El volum de la solució és directament la multiplicació del temps de treball per el cabal. Es podria pensar que el volum hauria de ser molt semblant en els quatre casos, ja que passat cert volum seria quan la rapa està saturada de coure i comença a alliberar-lo. El fenomen d'adsorció és un fenomen físic i la velocitat a que passem la solució afecta aquestes forces d'atracció que sofreixen els àtoms de metall i per tant amb diferents cabals obtenim diferents resultats d'adsorció.

La quantitat de níquel extret en cada prova no segueix cap patró. Aquesta quantitat depèn del volum extret en el rang de treball i de la concentració de níquel d'aquest volum, que alhora depenen dels fenòmens d'adsorció i desorció que ocorren dins de la columna. En la Figura 27b es veu que la quantitat separada utilitzant un cabal de 20mL/h és la més alta, amb un valor de 18,67mg.

La concentració de níquel en les solucions separades de cada prova segueix més o menys la mateixa tendència que les quantitats. En la Figura 27c es pot veure clarament que la major concentració s'assoleix amb un cabal de 20mL/h, amb un valor de 31,97mg/L, seguidament del cabal de 15mL/h, amb un valor de 26,05mg/L.

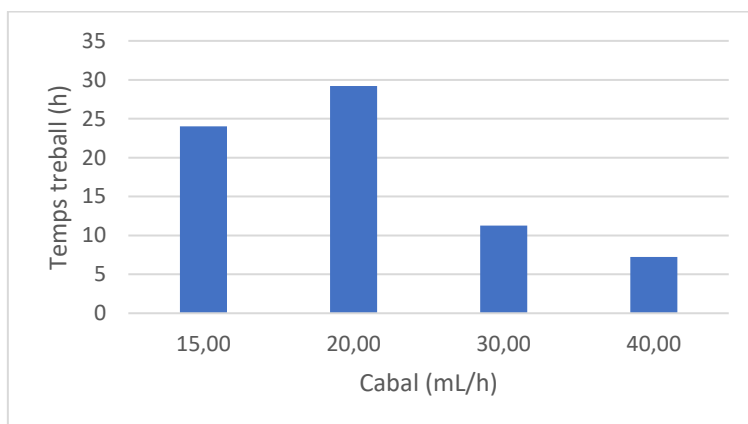


Figura 28: Temps de treball en l'etapa d'adsorció per les diferents proves

El temps de treball no segueix cap tendència que es pugui visualitzar en la figura anterior. S'esperava que a mesura que s'utilitzaven cabals més baixos el temps de treball fos cada cop major ja que la velocitat d'entrada dels metalls era inferior, i per tant la columna tardava més a saturar-se. El resultat obtingut es degut a que el temps de treball, apart de estar relacionat amb el cabal, també està limitat per la concentració de coure i aquesta depèn de les diferents interaccions entre els metalls i la rapa a l'interior de la columna.



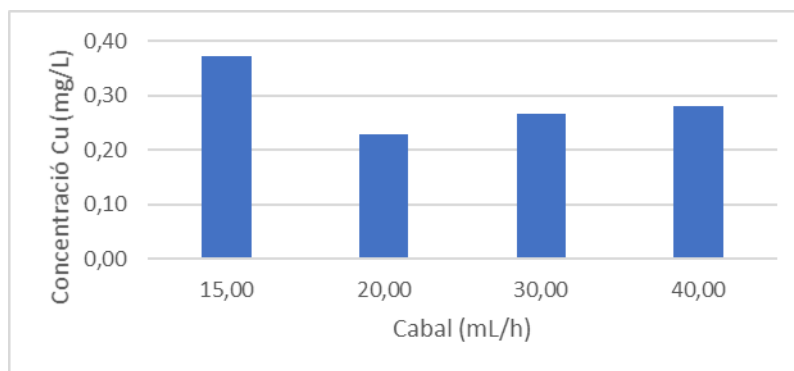


Figura 29: Concentració de coure en les solucions separades durant l'etapa d'adsorció en les diferents proves.

A la Figura 29 es mostra la concentració de coure residual en les solucions separades. Les concentracions de coure es mouen entre els 0,27mg/L i els 0,37mg/L, mentre que la seva quantitat varia de 0,08 a 0,12mg per solució. Aquest valor de coure residual és molt baix comparat amb els valors de níquel extrets i per tant no és un factor determinant a l'hora d'escollir quin cabal és el més òptim.

Per escollir el cabal més adequat per l'etapa d'adsorció es dona preferència a la quantitat de níquel extret i la concentració d'aquest en la solució. Les altres dades també tenen certa importància però són considerades secundàries ja que l'objectiu principal del procés és aconseguir separar la major quantitat de níquel, el més concentrat possible, i amb absència de coure.

Observant els dos paràmetres mencionats, es veu que la solució de níquel extreta utilitzant un cabal de 20mL/h és la més òptima, ja que extreu la quantitat de níquel més gran i aconseguix la solució més concentrada. Aquests dos paràmetres no han d'estar expressament lligats, ja que podria haver-se donat el cas de que extraient menys quantitat de níquel però també menys volum s'obtingués una concentració més elevada, com també el cas contrari.

Com a contra partida veiem que el cabal de 20mL/h també té el temps de treball més gran, i per tant significaria invertir més temps en l'adsorció.

El cabal de 15mL/h també mostra bons resultats, amb un temps de treball una mica inferior.

## 5.2.2. Desorció

Els resultats obtinguts en la desorció estan resumits en la següent taula:

*Taula 15: Resultats de les solucions separades durant l'etapa de desorció en les diferents proves:*

Cabal (mL/h)	Temps de separació (h)	Volum separat (mL)	Quantitat Cu (mg)	Conc. Cu (mg/L)
15	19,2	288	13,34	46,32
20	32,8	656	24,79	37,78
30	5	150	4,37	29,11
40	7,5	300	18,95	63,17

La desorció és molt més complexa d'estudiar que l'adsorció, bàsicament perquè depèn d'aquesta. A diferència de l'adsorció, on les condicions eren les mateixes per tots els cabals, en la desorció la quantitat de coure que es podrà extreure està limitada per la quantitat que ha quedat adsorbida en el procés d'adsorció. Per tant, el temps que hagi durat l'adsorció també afectarà els resultats, això es degut a que si s'aturés l'adsorció en el moment en que la concentració de coure a la sortida és de 1mg/L, la quantitat d'aquest en la rapa seria molt baixa, mentre que si s'atura l'adsorció quan la concentració d'entrada de coure és la mateixa que en la sortida, la rapa contindria una gran quantitat de coure, però per arribar a aquest final han d'haver transcorregut moltes més hores.

A simple vista, observant la taula amb els resultats, no hi ha cap relació directament o indirectament proporcional entre els resultats i el cabal.

Per fer una valoració més objectiva de quin cabal es millor en l'etapa de desorció, considerarem que no es canviarà de cabal entre les dos etapes i es referirà la quantitat de coure extreta a la quantitat de coure calculada a l'interior de la rapa, de forma que per diferents cabals es podrà veure quin és el que extreu el major percentatge.

*Taula 16: Percentatge de coure extret respecte el total que hi havia adsorbit en els diferents cabals*

Cabal (mL/h)	Relació coure extret/adsorbit
15	55,95
20	69,23
30	23,56
40	63,51

A la taula podem veure els percentatges d'extracció utilitzant els mateixos criteris per definir el rang de treball. El cabal de 20 mL/h és el que ofereix una relació més alta, de casi un 70%. A excepció del cabal de 30 mL/h la resta ha donat bons resultats.

### 5.3. Resultats de l'automatització

#### 5.3.1. Elèctrode selectiu de coure

Per comprovar "l'slope" de l'elèctrode primerament no es van fer circular els patrons sinó utilitzant solucions en un recipient i amb l'elèctrode en mode mesura estable. Es van obtenir els següents valors:

Taula 17: "Slope" de l'elèctrode utilitzant patrons de nitrat cúpric de 100, 10, 1 i 0,1 mg/L de coure. Mesura feta en discontinu

Concentració (mg/L)	Voltatge (mV)	Slope (mV/dec)
100	215	
10	188	27
1	160	28
0,1	133	27

A la taula es pot observar que en les diferents mostres es van obtenir "slopes" de 27 i 28mV, bastant propers als desitjats i dins del rang del fabricant.

Si en comptes de fer la lectura amb la solució en repòs es feia amb la solució circulant en continu però amb la mesura encara fins a l'estabilització s'obtenien els següents resultats:

Taula 18: "Slope" de l'elèctrode utilitzant patrons de nitrat cúpric de 100, 10, 1 i 0,1mg/L de coure. Mesura feta amb les solucions en flux continu

Concentració (mg/L)	Voltatge (mV)	Slope (mV)
100	213	
10	183	30
1	157	26
0,1	131	26

Es pot veure que els resultats eren bastant semblants, i el salt de voltatge entre concentracions era l'adequat.

Les rectes de calibratge es van fer a partir dels resultats obtinguts en flux continu, ja que serà la forma en la que es treballarà. Les rectes són les següents:

$$y = 0,0346 * x - 4,4346 \text{ per } x = (131 - 157)$$

$$y = 0,3462 * x - 53,346 \text{ per } x = [157 - 183)$$

$$y = 3 * x - 539 \text{ per } x = [183 - 213)$$

En aquestes rectes, la variable y indica la concentració en mg/L de coure i la variable x és el valor de voltatge en mV donat per l'elèctrode. Cada recta té un rang de valors de voltatge.

La prova per comparar els valors de concentració amb l'elèctrode i amb l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica es va fer exactament igual que la prova per avaluar el cabal de 30 mL/h però amb la petita diferència de que alhora que s'activava el col·lector també es va començar a llegir la lectura de l'elèctrode de forma que les dos mesures fossin sobre el mateix flux de sortida. El temps de pas que hi havia entre l'elèctrode i el col·lector es va obviar ja que era només de uns 10 segons, de forma que era insignificant comparat amb els 16 minuts que tarda a omplir-se un tub del col·lector, i a més, en 10 segons la lectura de l'elèctrode pràcticament no haurà variat, ja que la concentració de coure va pujant gradualment.

Els resultats obtinguts van ser els següents:

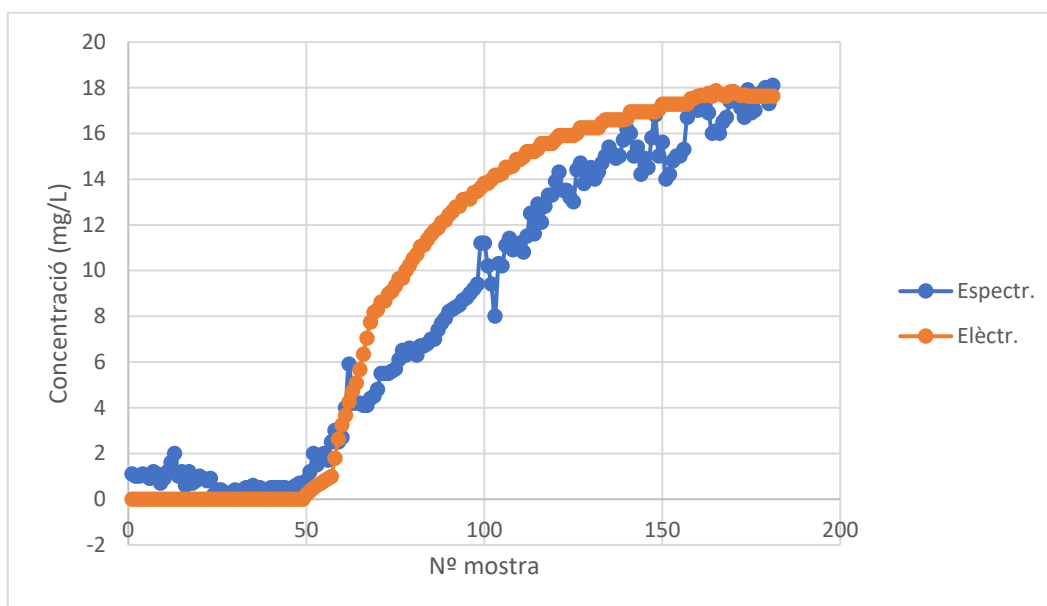


Figura 30: Concentració de coure donada per l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica (blau) respecte la lectura de l'elèctrode (taronja)

Utilitzant les rectes de calibratge fetes anteriorment, el resultat de voltatge pot ser expressat en concentració. Superposant en una mateixa gràfica els valors donats per l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica i els valors donats per l'elèctrode podem comparar els dos.

Les dades de concentració representades s'assemblen bastant. La variació de resultats entre l'espectrofotòmetre i l'elèctrode pot arribar a un 21% de diferència a les zones on s'utilitza la recta de calibratge de el rang de 10 a 100 mg/L. A les zones de baixa concentració els valors són més propers que en les de altes concentracions. Com que l'objectiu principal de l'elèctrode en l'adsorció és el de permetre'ns identificar en quin moment la concentració del coure comença a ser major a 1mg/L i, en aquests valors hi ha coincidència entre les dades de l'elèctrode i les dades mesurades per l'espectrofotòmetre, pel que l'elèctrode pot complir perfectament aquesta funció.

### 5.3.2. Instal·lació del “Hardware”

La instal·lació física dels equips ha estat gestionada de la següent forma:

La connexió entre l'elèctrode i el potenciòmetre s'ha fet a través del cable de l'elèctrode. Aquest es connecta a l'entrada del potenciòmetre indicada com a “pH mV ELECTRODE”. El potenciòmetre es connecta a la xarxa elèctrica a través d'un convertidor a corrent directa de 12V i 275mA, la connexió amb el transformador esta situada a la cantonada inferior dreta de les connexions del potenciòmetre. Finalment, la connexió entre el potenciòmetre i l'ordinador es fa a través d'un cable RS-232. L'entrada al potenciòmetre és la indicada com a RS232C PRINTER/PC situada a la cantonada superior esquerra. Més endavant es veurà la connexió de l'altre capçal del cable RS-232 a l'ordinador. Les connexions del potenciòmetre es poden veure en la Figura 31.



Figura 31: Connexions d'entrada i sortida del potenciòmetre CRISON GLP21

La vàlvula es connecta a la corrent mitjançant un convertidor a corrent continua de 24V i 2,6A connectat a el lloc indicat com a “POWER”. Per comunicar la vàlvula amb l'ordinador primerament es connecta l'entrada indicada com a “ROTATE/HOME” a una caixa on hi ha les connexions necessàries per connectar-se a l'ordinador a través de la targeta d'adquisició de dades.



Figura 32: Connexions de la vàlvula GILSON Valvemate II

Les connexions dels dos aparells a l'ordinador estan mostrades en la Figura 33. El cable RS-232 provinent del potenciòmetre és el cable amb el capçal negre. La connexió amb la vàlvula es fa a través de la targeta d'adquisició de dades que està situada a la part inferior de la torre, es connecta el cable amb el capçal gris metàl·lic (NI SHC68-68-EPM), que va fins la caixa on hi ha les connexions fins a la vàlvula.



Figura 33: Connexions a l'ordinador.

### 5.3.3. Lectura del port sèrie

Del bloc de lectura del port sèrie ja creat com a exemple en el programa LabView s'han fet les següents modificacions:

Primerament, s'han introduït les dades necessàries per poder realitzar la comunicació correctament amb el potenciòmetre. Les dades que sol·licita el bloc són: "baud rate", "data bit", "stop bit", "parity", "flow control". Aquestes dades venen proporcionades en el manual potenciòmetre, per tant s'han ficat els valors adequats i s'han definit com a predeterminats, de forma que al tornar a obrir el programa aquests ja siguin els inicials.

També s'ha anul·lat la funció d'escriure ja que no era necessari enviar informació al potenciòmetre, apart de que es desconeixen els protocols de comunicació.

El valor de retard abans de llegir s'ha deixat a 500ms, que és el que hi havia establert.

Amb aquestes condicions s'obtenien cadenes de 42bytes on hi havia contingut el valor del voltatge mesurat. Com a contrapartida, a vegades la lectura es desestabilitzava i hi havia un seguit de mesures de menys bytes que alterava l'estructura de la cadena de caràcters.

El següent pas va ser extreure el valor del voltatge. Per fer-ho es va utilitzar la funció de LabView "Scan from string", la seva traducció seria escanejar d'una cadena. Aquesta funció permet extreure una part concreta de la cadena d'entrada. Per utilitzar aquesta funció li has d'introduir 'l'argument' que ha d'extreure de la cadena. En aquest cas s'ha vist que introduït com a argument `"/s/s%d"` extreu el número correctament. L'ús de `"/s%d"` li diu a la funció que ha de buscar un número enter dins la cadena.

S'ha observat que emprant aquesta funció s'obté el valor de voltatge quan la cadena d'entrada és de 42 bytes, però quan entren cadenes inferiors s'obtenen valors nuls o falsos. Aquests valors poden suposar un problema sobretot si una lectura incorrecta proporciona un valor superior al que volem establir per canviar la posició del vàlvula, ja que faria actuar el programa quan no toca. Per solucionar-ho s'ha creat una funció "if": Si el valor de bytes llegits es 42 es procedirà a extreure el número del voltatge, del contrari es seguirà amb la lectura sense haver extret cap número.

El canvis realitzats es poden veure a la següent imatge.

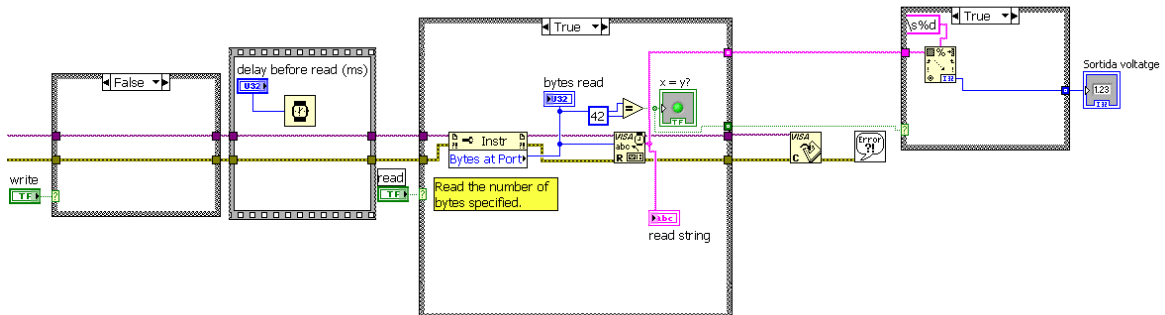


Figura 34: Diagrama de blocs del programa de lectura de la senyal de l'elèctrode un cop modificat

### 5.3.4. Actuador de la vàlvula

El programa per controlar la vàlvula ja existent era bastant complex, permetent canviar entre les sis posicions possibles.

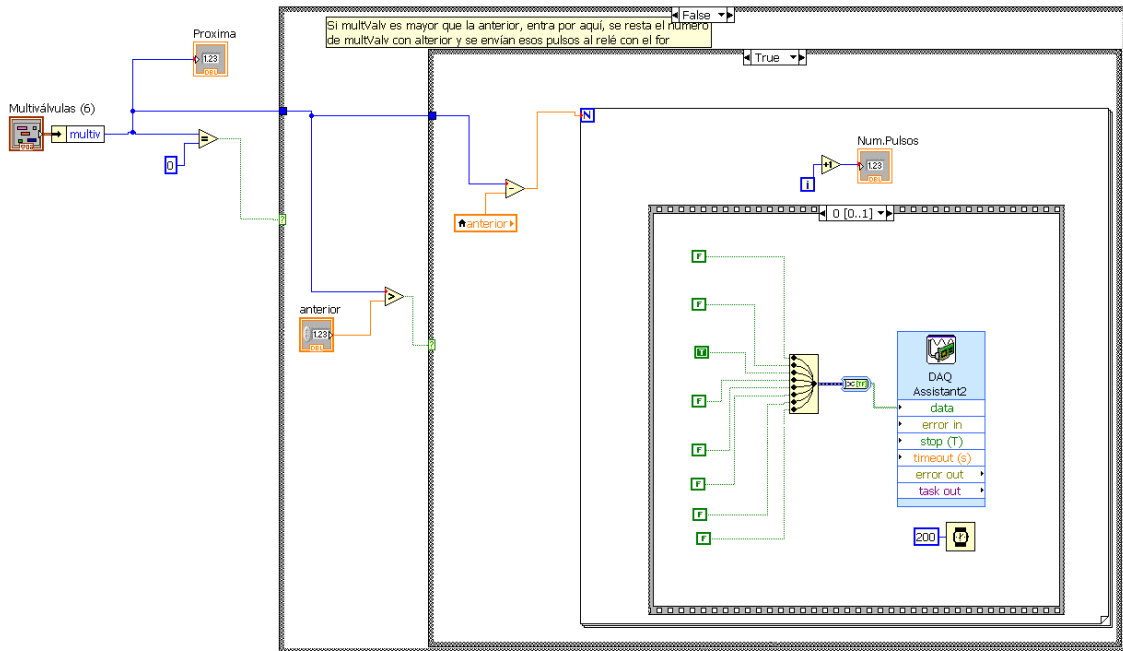


Figura 35: Vista del diagrama de blocs del control de la vàlvula del que es parteix.

El primer pas que s'ha fet ha estat comprovar que realment funcionés, per tant un cop fetes les connexions físiques s'han introduït les dades necessàries: La posició de la vàlvula desitjada (variable anomenada selector multi vàlvules) i la posició actual (variable anomenada vàlvula anterior).

La vàlvula responia correctament sempre i quan les dades entrades coincidissin amb la realitat. El que fa aquest bloc és fer la diferència entre la posició de la vàlvula desitjada i la que hi ha ara, convertint-ho amb el nombre d'impulsos que rebirà la vàlvula i, per tant, indicant les posicions que es mourà. Un exemple clar és que si es parteix de la posició 1 de la vàlvula i les dades introduïdes són que es desitja la posició 5 i la que hi ha actualment és la 3, la vàlvula rebirà 2 impulsos, i es situarà a la posició 3. Clarament, el programa no té cap manera de saber on està inicialment la vàlvula.



S'ha establert que la posició inicial de la vàlvula tindrà com a valor determinat 1, de forma que l'experiment s'iniciaria amb la vàlvula en aquesta posició.

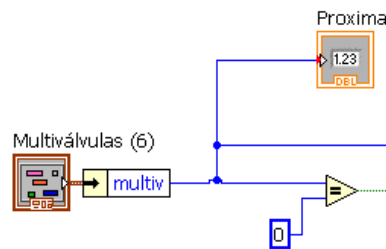


Figura 36: Selector multi vàlvules en el diagrama de blocs inicial

S'ha substituït el selector manual de posició vist en la Figura 36 (Variable multiválvules) per una estructura de casos que farà de funció "if". Es crea un selector numèric (Figura 37) que simularà la lectura de mV i es compara si aquest és més gran que la constant 150, ja que s'ha establert que 150mV representa 1mg/L de coure.

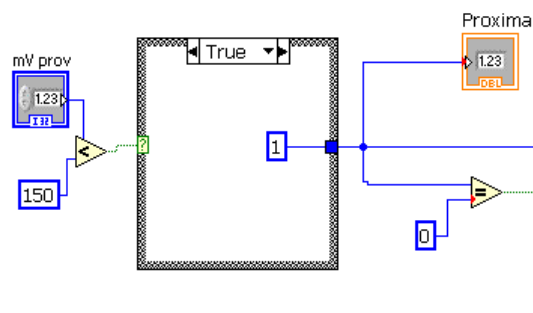


Figura 37: Selector numèric utilitzat per simular la lectura de la senyal juntament amb l'estructura de casos.

Fet això, s'assigna en l'estructura de casos que si la comparació es falsa ( $<150$ ) la sortida serà un 1, mentre que si la comparació es certa ( $>150$ ) la sortida serà 2. Això fa que, mentre la lectura no assoleixi els 150mV, la sortida de 1 es compararà amb el valor de la vàlvula anterior, que serà 1 també i per, arribaran 0 impulsos a la vàlvula. En el moment que el voltatge pugui de 150mV, el valor de sortida serà 2, de forma que arribarà 1 impuls a la vàlvula fent-la canviar a la posició 2.

Es va comprovar que el programa funcionava col·locant un valor inferior a 150 en el selector numèric i executant el programa i després un valor superior a 150 i tornant-lo a executar. Aquest va respondre correctament, no canviant la posició en el primer cas i donant un impuls a la vàlvula en el segon.

Tot i això el bloc encara presentava un error, el seu funcionament només era correcte quan es treballa sense bucle, és a dir, executant-se un sol cop. Al treballar amb bucle o "loop", que és com haurà de treballar, al no canviar el valor que es dona a vàlvula anterior, cada cop que llegeixi més de 150mV s'enviarà un impuls a la vàlvula, de forma que aquesta anirà rotant entre les 6 posicions. Per solucionar-ho el que es fa és posar una funció que el primer cop que superi els 150mV faci canviar la vàlvula de posició i assigni el valor 2 a la variable "vàlvula anterior", de forma que a la següent lectura no arribarà cap impuls.

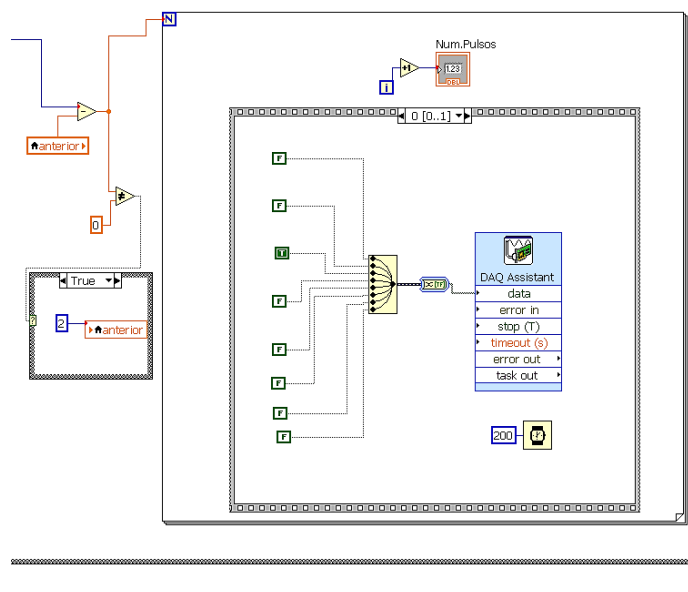


Figura 38: Diagrama de blocs del control de la vàlvula, es pot veure que s'ha afegit una estructura de casos perquè el valor de la vàlvula anterior passi a ser 2 un cop es compleixin les condicions indicades

### 5.3.5. Programa de control de la vàlvula en funció de el senyal de l'elèctrode

Finalment, s'adjunten els dos blocs creats en un mateix arxiu per realitzar el control de la vàlvula. Per ajuntar-ho, s'elimina el selector numèric que s'havia creat en el bloc actuator, i es substitueix per la sortida del bloc que s'encarrega de la lectura.

Tot el conjunt s'introdueix dins d'un bucle, de forma que anirà repetint la lectura i la conseqüent acció sobre la vàlvula. Un cop fet això es dona el programa per completat.

La primera prova del seu funcionament es fa manualment. Un vas de precipitats s'omple d'aigua desionitzada i un altre amb una solució de nitrat de coure, en aquest cas de 100 mg/L [Cu]. L'elèctrode es col·loca primerament en l'interior del vas amb aigua desionitzada. S'inicia el potenciómetre i el programa, de forma que s'obtenen lectures inferiors a 150mV. Seguidament es col·loca l'elèctrode en el vas de precipitats que conté coure, de forma que ràpidament augmenta la lectura i la vàlvula canvia automàticament a la posició 2 i es manté en ella. Això demostra que funciona.

Finalment, es fan diverses proves replicant l'experiment per un cabal de 30mL/h. Es prepara la columna amb la rapa de raïm i neteja de la forma descrita en l'apartat 3.3.1, la solució inicial també es prepara seguint l'apartat 3.3.2. En aquest cas no s'utilitza el col·lector de fraccions ja que és de més interès veure si realment el programa funciona aplicat al procés i també avaluar la solució obtinguda per comparar-la amb la obtinguda en l'estudi del cabal.

La sortida de la columna es connecta a l'elèctrode i seguidament a la vàlvula. En aquesta la primera sortida es porta fins a un matràs aforat de 1L de volum, mentre que en la segona posició es fa arribar el tub fins un vas de precipitats de també 1L de volum.

Un cop preparat, s'inicia la prova i es deixa actuar al programa durant més de mig dia, temps suficient perquè la sortida de coure ja sigui notable.

Es realitzen dos proves amb aquest mateix format. En les dos s'obté el mateix resultat: Tot i que el valor de "vàlvula anterior" s'ha canviat a 2, indicant que el programa ha actuat sobre la vàlvula, físicament la vàlvula indica que es troba en la posició 1 i només s'ha omplert el matràs aforat.

Degut al resultat de les proves, la primera opció que es duu a terme és modificar el programa de control per fer-lo més simple, així s'evita qualsevol error intern que pugui tenir.

Per simplificar el programa s'actua sobre la part que controla la vàlvula. S'elimina tota la lògica de canvi de posició de la vàlvula i simplement es configura perquè un cop llegit un valor superior a 150mV arribi un impuls a la vàlvula i el programa, automàticament, es pari. Per el que fa el bloc de lectura de l'elèctrode, no ha estat modificat.

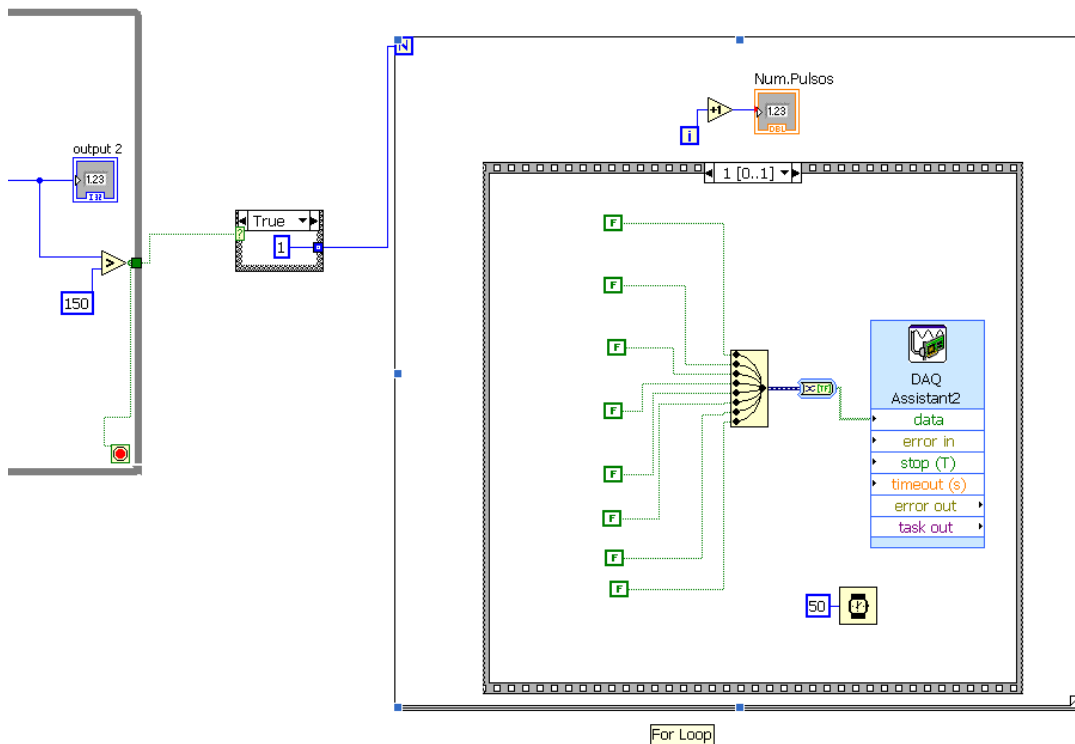


Figura 39: Diagrama de blocs després de la modificació, model més simplificat.

Després de realitzar aquest canvi s'han perdut algunes funcions que hi havia abans, com que la lectura continuava després de que la vàlvula canviés de posició o que anteriorment es podia treballar amb 2 posicions no consecutives.

Es realitzen les mateixes proves després d'haver fet les modificacions. Els resultats obtinguts són positius, encara que el sistema porti temps treballant, la vàlvula es capaç de canviar-se automàticament.

En les tres proves que s'han fet s'han obtingut diferents solucions riques en níquel. Són analitzades en l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica per conèixer les seves concentracions de níquel i coure. El volum és mesurat utilitzant una proveta graduada.

Amb aquesta informació es calculen les quantitats de níquel i coure que contenen les solucions, i es comparen amb els resultats que s'han obtingut estudiant el cabal de 30mL/h.

La solució separada utilitzant el nou sistema automàtic té un volum de 590mL, el que significa 19,66 hores de temps de separació, amb les següents característiques:

Taula 19: Característiques de la solució separada de níquel en l'etapa d'adsorció per un cabal de 30mL/h utilitzant el sistema automatitzat

Volum separat (mL)	Ni separat (mg)	Conc. Ni (mg/L)
590	6,37	10,8

La concentració de níquel s'ha trobat utilitzant l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica. La quantitat de níquel separat és calculat amb la multiplicació de concentració per volum.

La concentració de coure residual trobat amb l'espectrofotòmetre ha estat de 0,2mg/L.

Si al les corbes de trencament trobades a l'experiment on es provava el cabal de 30mL/h caracteritzem una solució de 590mL com la que s'ha obtingut, podem comparar si el resultat coincideix amb la teoria.

Taula 20: Característiques teòriques d'una solució de níquel de 590mL separada en l'etapa d'adsorció per un cabal de 30mL/h

Volum separat (mL)	Ni separat (mg)	Conc. Ni (mg/L)
590	6,27	10,63

Fent els càlculs teòrics, es veu que la solució aconseguida és molt semblant a la que s'obté teòricament utilitzant les corbes de trencament estudiades.

Si comparem la solució separada a través del procés automatitzat i la solució que s'obtenia en el procés sense automatitzar es pot veure que:

- 1) El volum separat és major en la solució separada de forma automàtica, això és degut a que no es descarta el volum inicial que és pràcticament aigua.
- 2) El temps de separació en la solució ha estat de 19,66h mentre que en la trobada anteriorment havia estat de 18,75 hores. Veiem que l'elèctrode ha treballat correctament ja que el canvi de posició de la vàlvula s'ha fet molt proper al trobat en experiments anteriors.
- 3) Les quantitats de níquel separades són molt semblants. La concentració és més baixa a la solució separada automàticament degut a l'aportació d'aigua inicial.

### 5.3.6. Funcions opcionals

S'han afegit algunes funcions per complementar el programa de control i que aquest pugui transmetre informació complementaria a l'usuari. Aquests nous blocs estan explicats apart del programa base ja que no són necessaris per al funcionament d'aquests sinó que són un complement i també estan pensats per ser utilitzats en altres programes de control que es volguessin realitzar amb relació al procés estudiat.

#### 5.3.6.1. Cronòmetre

La primera funció que s'ha afegit és un cronòmetre que compti el temps, en segons, des de que s'ha iniciat el programa. Això permetrà saber el temps que porta treballant de forma ràpida, com també el temps que haurà durat una prova en la seva totalitat.

Per crear un bloc que fes la funció de cronòmetre s'ha utilitzat la funció "Tick Count" del programa LabView. Aquesta funció compta els milisegons que han transcorregut però no es pot utilitzar directament com a comptador ja que la base de referència no està definida, és a dir, el milisegon 0 no és 0, sinó un nombre aleatori.



Figura 40: Icona de la funció "Tick Count" en el programa LabView.

Per aconseguir utilitzar la funció "Tick Count" perquè compti els segons, s'ha de preparar la següent estructura:

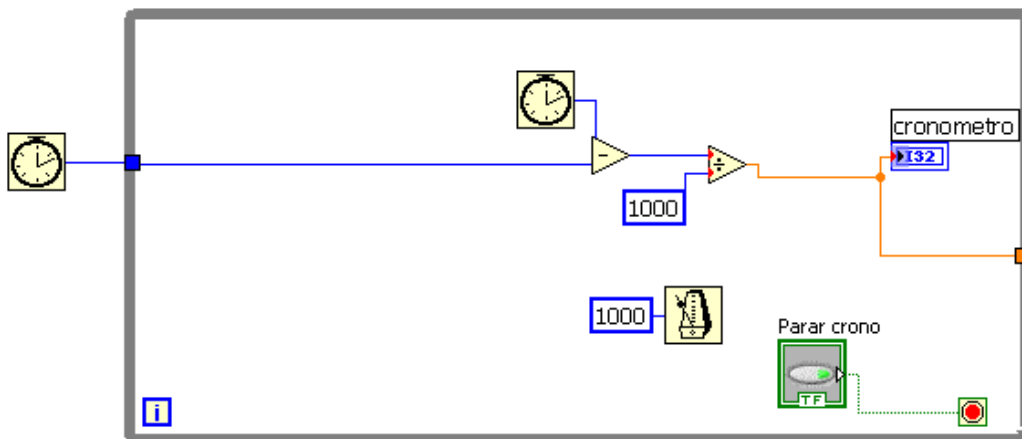


Figura 41: Diagrama de blocs d'un cronòmetre

En aquest bloc, el que es fa és utilitzar dos funcions "Tick Count". La primera funció està fora del bucle i per tant serveix de zero ja que sempre tindrà el mateix valor inicial. En canvi, la segona funció situada a l'interior del bucle s'anirà actualitzant al llarg del temps. La resta dels dos valors dona com a resultat el temps transcorregut en milisegons. Es divideix entre 1000 per passar les unitats a segons i es mostra en pantalla amb el nom de cronòmetre.

S'introdueix una nova funció anomenada "Wait Until Next ms Multiple". En aquesta funció s'introdueix el múltiple que es vol com a sortida de la funció "Tick Count". En aquest cas es posa 1000ms, és a dir 1 segon. Per tant, aquesta funció el que fa es que cada repetició del bucle s'espera 1 segon, donant les propietats de cronòmetre i coordinant l'estructura.



Figura 42: Icona de la funció "Wait Until Next ms Multiple"

### 5.3.6.2. Indicador de temps

Conèixer en quin temps ha succeït el canvi de posició de la vàlvula o l'hora exacta en la que s'ha iniciat l'experiment pot ser útil. Amb la funció "Timestamp" del programa es pot aconseguir aquesta informació.

La funció "Timestamp" a Labview és una dada de 128 bits que representa el temps absolut. Aquest temps ve donat en format MM/DD/AAAA 00:00:00.0000, és a dir, indica la data i el temps amb una precisió de ms.

Executant la funció en el moment en que es canvia la posició de la vàlvula permetrà saber exactament l'instant en el que s'ha produït el canvi sense necessitat de estar-hi present. A més, si també s'executa a l'inici del programa es pot calcular el temps en el que la vàlvula ha estat en la primera posició.

### 5.3.7. Instruccions per a l'ús del programa

Finalment, el muntatge físic de tot el sistema, inclosa l'automatització, està mostrat a la següent figura:

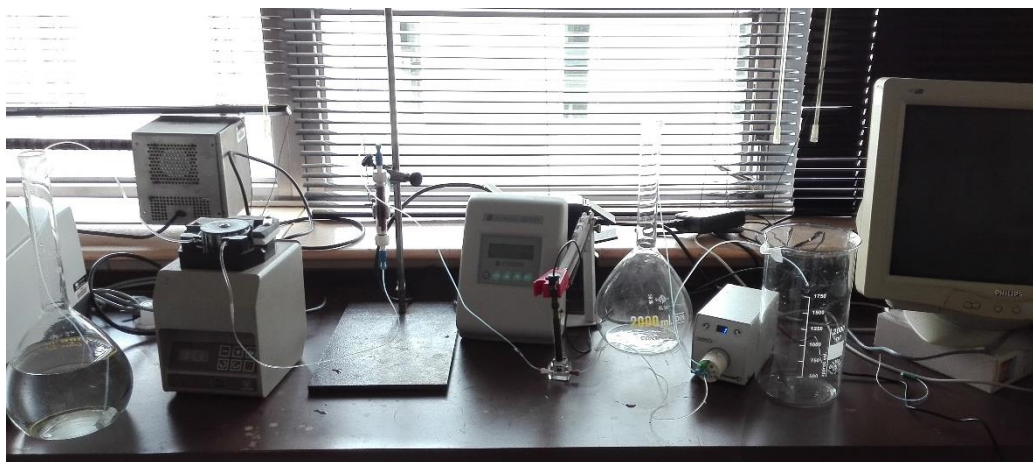


Figura 43: Instal·lació del sistema de separació de metalls amb l'automatització

A continuació es mostra la interfície del programa en la següent figura, que és on l'usuari hi interactuarà.

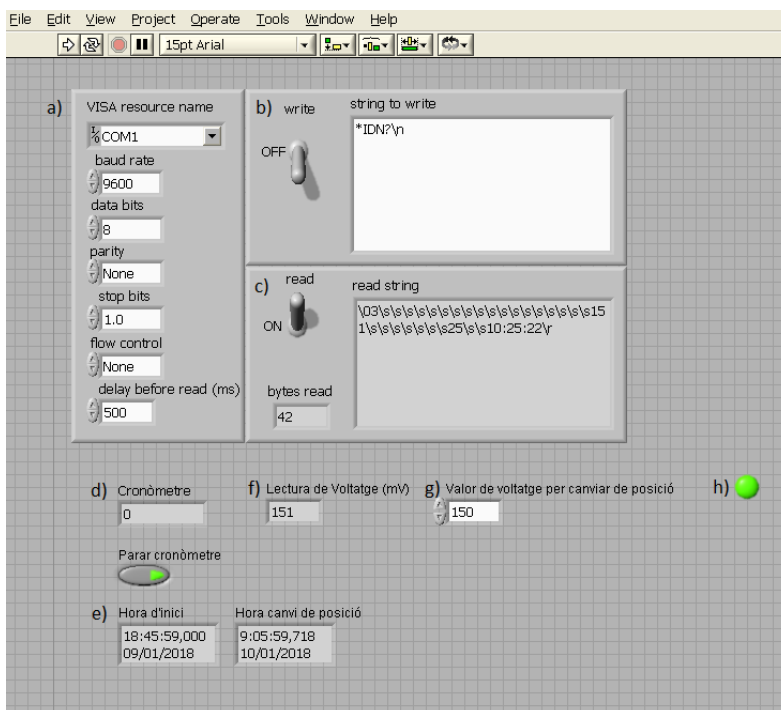




Figura 44: Interfície del programa de control. a) Configuració de la lectura b) Escriptura al potenciòmetre c) Lectura del potenciòmetre d) Cronòmetre e) Marques de temps f) Valor llegit de voltatge g) Valor de voltatge desitjat per al canvi h) Nombre de bytes correcte

Seguidament s'explicaran els diferents apartats dins de la interfície del programa.

- a) Les variables situades en aquest apartat fan referència a la configuració necessari per poder llegir la informació que arriba des de el potenciòmetre a través del port sèrie. Actualment està configurat per el potenciòmetre de CRISON, en cas de canviar de potenciòmetre s'hauran d'introduir altres valors. La pestanya "VISA resource name" indica a quin port està connectat el cable RS-232. Seguint la instal·lació mostrada en l'apartat 5.3.2 aquest és el COM1.
- b) Aquest apartat serveix per escriure, és a dir, enviar informació cap al potenciòmetre. Al desconèixer el protocol de comunicació s'ha inhabilitat.
- c) En aquest apartat llegim la informació que envia el potenciòmetre. A "read string" veiem la cadena de caràcters que ens arriba, mentre que a "bytes read" veiem el nombre de bytes que formen cadena. El nombre correcte per llegir bé el voltatge és 42.
- d) Un cronòmetre que compta els segons des de que s'inicia el programa fins que es para manualment.
- e) Marques de temps de l'hora i data en la que s'inicia el programa i l'hora i data en la que la vàlvula canvia de posició.
- f) Valor del voltatge que és llegit expressat en mV
- g) Valor de voltatge en que es vol que la vàlvula canviï de posició. És una variable que es pot modificar des de la interfície del programa. Per defecte és 150mg/L, que correspon a 1mg/L [Cu].

Per a utilitzar correctament el programa dissenyat amb LabView s'han de seguir els següents passos:

- Assegurar que les connexions estan fetes tal i com s'indica en l'apartat 5.3.2 i que tots els equips estan engegats
- Comprovar que el muntatge de la columna està fet tal i com es mostra en la
- Fer la preparació de la columna tal i com s'ha fet abans de l'automatització
- Obrir el programa de control que es troba a l'escriptori de l'ordinador.
- Col·locar un valor baix als mV desitjats per el canvi de vàlvula (Per exemple: 1), aquest pas és important per comprovar que el senyal arribarà correctament a la vàlvula. IMPORTANT!
- Iniciar el programa prement el botó  , situat a la part superior del programa. Comprovar que la lectura de voltatge de l'elèctrode es fa correctament i que la vàlvula ha canviat de posició.
- Un cop s'ha verificat que el programa actua correctament, es col·loca el valor de voltatge desitjat en el que es vol que la vàlvula canviï de posició i es posa la posició 1 de la vàlvula amb els botons manuals d'aquesta.
- S'inicia l'experiment engegant la bomba peristàltica. Quan la solució comença a fluir per la sortida s'inicia el programa, de forma que el temps d'inici del programa estarà sincronitzat amb la realitat.
- Quan es doni l'experiment per finalitzat, parar el cronòmetre amb el botó indicat o aturar el programa prement el botó  situat a la part superior del programa.

NOTA: La solució de referència dins l'elèctrode es va evaporant de mica en mica al llarg del temps, el que pot fer variar la lectura. S'ha de comprovar el nivell o fer nous calibratges.



## 6. Conclusions

Després de l'estudi de l'optimització i automatització de una separació de barreges binaries de metalls s'ha arribat a les següents conclusions:

- Es possible separar una solució mixta de níquel i coure a través d'etapes d'adsorció i desorció amb una columna farcida de rapa de raïm.
- Amb els resultats obtinguts s'arriba a la conclusió que el procediment més òptim és treballar amb cabals baixos, ja que la separació dels metalls en les etapes d'adsorció i desorció es veuen afavorides. Específicament els resultats de 20 mL/h han estat els millors, per això s'hauria de treballar amb cabals propers a aquest. Treballar amb cabals baixos comportarà invertir més temps en el procés.
- La implantació del sistema de lectura amb l'elèctrode permet detectar la concentració del metall  $\text{Cu}^{2+}$  en el moment.
- La connexió del senyal de l'elèctrode amb el sistema de control que actua sobre la vàlvula permet dirigir els fluxos de forma que el canvi es produeix en el moment, permetent obtenir solucions separades dels metalls.

## 7. Perspectives de futur

En aquest projecte s'ha aconseguit automatitzar tota la part d'adsorció i optimitzar una de les variables com és el cabal.

La majoria de les variables que afecten al resultat ja han estat estudiades.

De cares a un futur es pot intentar eliminar l'aportació d'aigua inicial en l'etapa d'adsorció ja automatitzada.

També seria interessant automatitzar la part de la desorció, tot i que aquesta es troba amb el problema de ser més complexa d'automatitzar, ja que és necessari també detectar la concentració de níquel per decidir quan s'inicia. Al no haver-hi cap elèctrode de níquel, la proposta és més complexa. Això també implicaria que s'haurien d'obtenir nous equips que permetessin aquesta detecció.

El pas de l'etapa d'adsorció cap a l'etapa de desorció també podria automatitzar-se, però té l'inconvenient de que s'ha de partir de diferents solucions i la columna només té una entrada, per tant s'hauria de buscar un mètode per aconseguir seleccionar diferents fluxos que alimentessin la columna. Un exemple seria utilitzar una vàlvula selectora i s'haurien d'utilitzar diferents bombes.

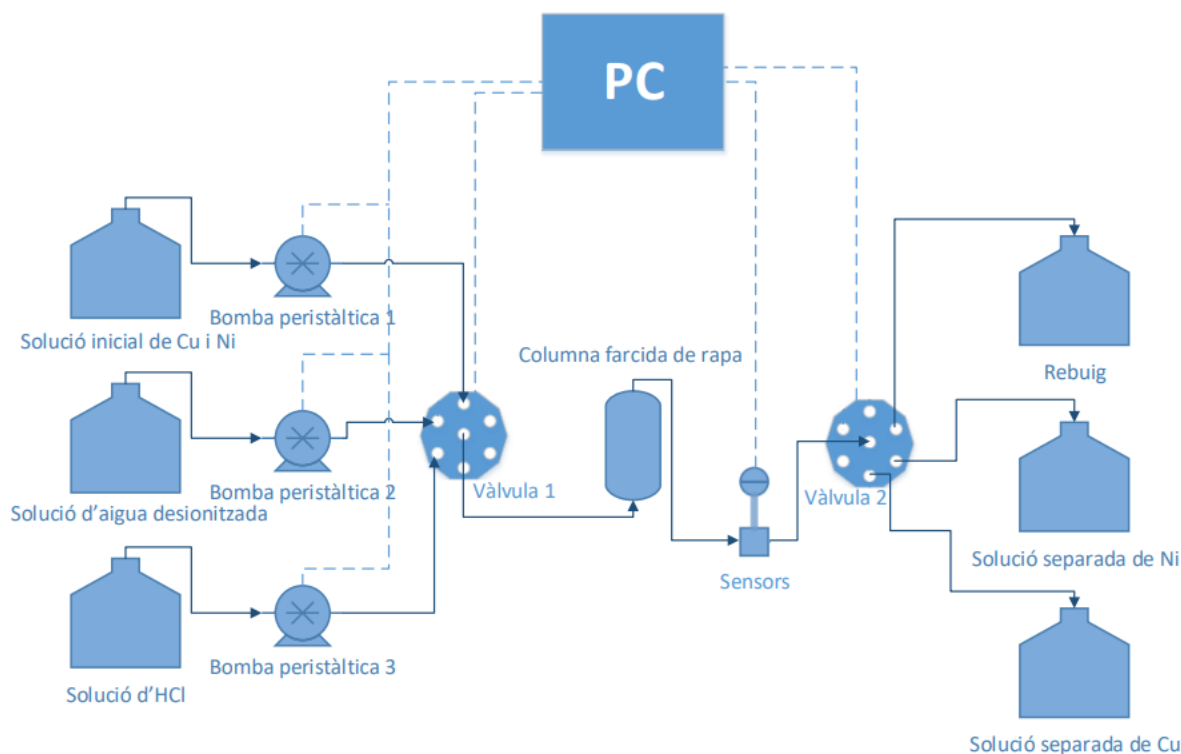


Figura 45: Esquema de l'automatització completa del sistema de separació de metalls

## 8. Pressupost

A continuació es presenta el pressupost estimat per la realització d'aquest treball de final de grau. No es presenten com a pressupost els equips que ja s'utilitzaven antigament, però si els que s'han afegit per a l'automatització.

Els nous equips afegits i el seu cost es mostren en la següent taula:

*Taula 21: Pressupostos dels nous equips adquirits*

Equips necessaris	Preu
Elèctrode selectiu de coure	1.113 €
Targeta d'adquisició de dades	870 €
Potenciòmetre	570 €
Vàlvula elèctrica	310 €
Cable RS232	34 €
Cable NI SHC68-68-EPM	136 €
Ordinador	400 €
<b>TOTAL</b>	<b>3.433 €</b>

Per el que fa a elements consumibles i usos d'equips externs a la instal·lació del projecte els seus costos venen reflectits en la següent taula:

*Taula 22: Pressupostos dels consumibles i úsos d'equips independents a la instal·lació del projecte*

Consumibles	Preu
Ús de l'espectrofotòmetre	150 €
Reactius i fungibles	100 €
<b>TOTAL</b>	<b>250 €</b>

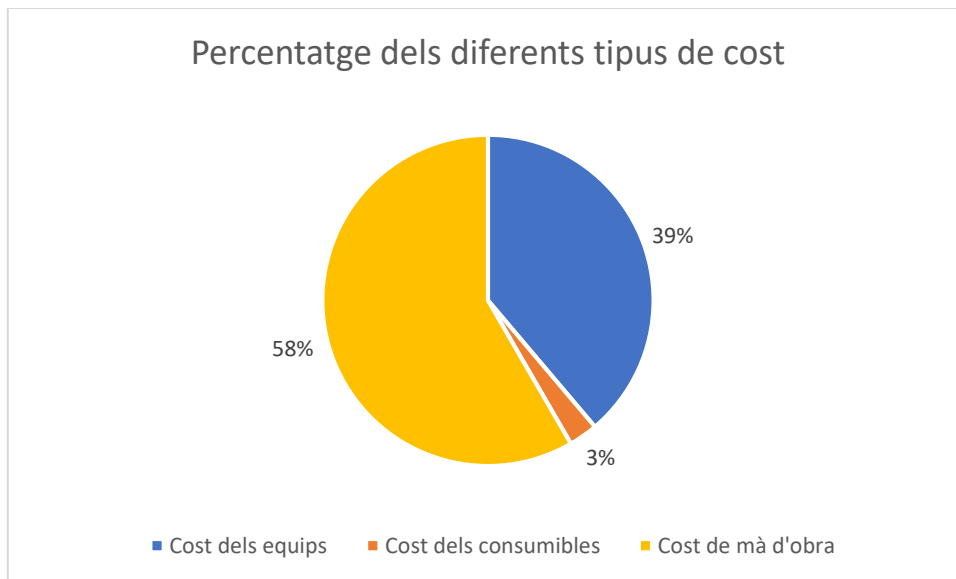
El preu de mà d'obra ve determinat únicament per el sou de l'enginyer que ha dut a terme el projecte, com es pot veure a la següent taula:

*Taula 23: Pressupost dels costos de mà d'obra*

Mà d'obra	
Hores dedicades al projecte	430 h
Preu/hora de l'enginyer	12 €/h
<b>Preu final</b>	<b>5.160 €</b>

El pressupost total és la suma dels diferents costos estimats, essent aquest de un total de **8.843€**.

A la següent figura es pot visualitzar el percentatge que representa cada tipus de cost del total.



*Figura 46: Percentatges de cada tipus de cost respecte el total*

El cost de consumibles és pràcticament menyspreable comparat amb els altres. El cost més significatiu és el de mà d'obra degut a que les inversions en equips no han set extremadament cares.

## 9. Planificació del projecte

Es mostra un diagrama de Gantt realitzat amb el programa Microsoft Project 2016 on es fa una estimació de la durada del projecte i planificació de cada una de les parts per tal de finalitzar el projecte en la data assignada.

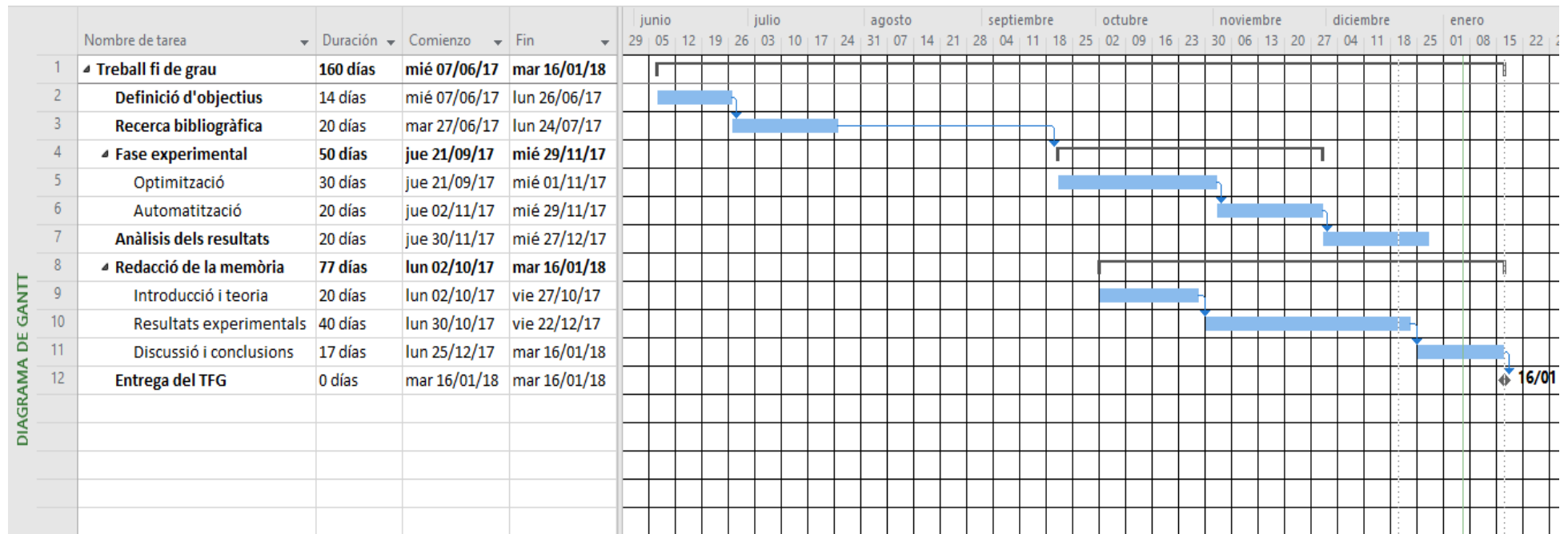


Figura 47: Diagrama de Gantt per a la planificació del projecte de fi de grau dut a terme.

## 10. Bibliografía

- Akcil, A. & Koldas, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12–13 SPEC. ISS.), pp.1139–1145.
- Aytoriotinto.es. (2018). Galería Multimedia | Ayuntamiento de Minas de Riotinto. [online] Disponible a: <http://www.aytoriotinto.es/galeria-multimedia> [Accés al 4 Gener 2018].
- Baker, B.J. & Banfield, J.F., 2003. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology*, 44(2), pp.139–152.
- Busschaert, P., 2016. Metal separation from multi metallic solutions by sorption on and desorption from grape stalks.
- Dardel.info. (2018). Intercambio iónico: información general y principios. [online] Disponible a: [http://dardel.info/IX/IX\\_Intro\\_ES.html](http://dardel.info/IX/IX_Intro_ES.html) [Accés al 4 Gener 2018].
- Hogan, C. M., 2011. Heavy metal. *The encyclopedia of earth*.
- Menor-Salván, C. et al., 2010. Association between catastrophic paleovegetation changes during Devonian-Carboniferous boundary and the formation of giant massive sulfide deposits. *Earth and Planetary Science Letters*, 299(3–4), pp.398–408.
- Nieto, J.M. et al., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*, 33(4), pp.445–455.
- Oldham, K.B., Myland, J.C. & Bond, A.M., 2011. *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*,
- Olias Alvarez, M. et al., 2010. La contaminación minera de los Ríos Tinto Y Odiel. , (March 2010), p.166.
- Rubinson, K. A., Rubinson J.F. (2001) Análisis instrumental. *Prentice Hall. Madrid*.
- Rubio, D.I.C. et al., 2015. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), pp.73–90.
- Steves, B., 2016. Metal separation from multi metallic solutions by grape stalks
- Tornos, F., 2008. La geología y metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, 10, pp.13–23.