



Universitat de Girona

# ADSORCIÓ D'OR I ZINC AMB RESINES IMPREGNADES XAD-2. SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI, UN NOU CONCEPTE PER A L'ADSORCIÓ

**Joan SERAROLS FONT**

**ISBN: 84-8458-145-4**

**Dipòsit legal: GI-256-2002**

<http://hdl.handle.net/10803/7889>

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

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

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

# **TESI DOCTORAL**

**ADSORCIÓ D'OR I ZINC AMB RESINES  
IMPREGNADES XAD-2. SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI,  
UN NOU CONCEPTE PER A L'ADSORCIÓ**

**JOAN SERAROLS i FONT**

**Girona, octubre de 2000**

**ADSORCIÓ D'OR I ZINC AMB RESINES  
IMPREGNADES XAD-2. SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI,  
UN NOU CONCEPTE PER A L'ADSORCIÓ**

Memòria presentada per

**Joan Serarols i Font**

per obtenir el grau de Doctor Enginyer Industrial

Dirigida pels Drs. M<sup>a</sup> Isabel Villaescusa i Gil i Jordi Poch i García

Joan Serarols

Dra. M<sup>a</sup> Isabel Villaescusa

Dr. Jordi Poch

Girona, octubre de 2000

**Departament d'Informàtica i Matemàtica Aplicada**

Universitat de Girona

MARIA ISABEL VILLAESCUSA i GIL i JORDI POCH i GARCÍA,

Professora del Departament d'Enginyeria Química i Professor del Departament d'Informàtica i Matemàtica Aplicada de la Universitat de Girona, respectivament.

CERTIFIQUEN:

Que la present Memòria titulada: “Adsorció d’or i zinc amb resines impregnades XAD-2. Superfície d’equilibri, un nou concepte per a l’adsorció” ha estat realitzada sota la nostra direcció per en JOAN SERAROLS i FONT, Enginyer Industrial, en el Departament d’Informàtica i Matemàtica Aplicada i en el Laboratori de Metall i Medi Ambient del Departament d’Enginyeria Química de l’Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona i que constitueix llur Tesi per optar al Grau de Doctor Enginyer Industrial.

I perquè així consti i tingui els efectes oportuns davant del Departament d’Enginyeria de la Universitat de Girona, signem la present certificació a Girona, 24 d’octubre de 2000.

Maria Isabel Villaescusa i Gil

Jordi Poch i García

*A la M<sup>a</sup> Carme, en Christian,  
la Jennifer i la Joyce*

# AGRAÏMENTS

Aquesta tesi doctoral ha estat realitzada en el Departament d'Informàtica i Matemàtica Aplicada i en el Laboratori de Metall i Medi Ambient del Departament d'Enginyeria Química de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona.

Primerament voldria expressar el meu agraïment a les persones i institucions que m'han ajudat en la realització d'aquesta tesi.

Als professors Drs. M<sup>a</sup> Isabel Villaescusa i Jordi Poch, directors d'aquesta tesi, pels oportuns consells, dedicació i la inestimable ajuda que m'han donat durant la realització d'aquest treball sense la qual hauria resultat impossible portar-lo a terme. Així com pels ànims i la confiança que en mi han dipositat.

Al Dr. Fèlix Carrasco per la informació subministrada i les observacions i consells que m'ha donat.

Al Departament d'Informàtica i Matemàtica Aplicada de la Universitat de Girona per facilitar-me els mitjans necessaris per la seva elaboració.

Al Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Girona per facilitar-me els laboratoris i aparells necessaris per realitzar la part experimental d'aquesta tesi.

Finalment, a la meva família per la paciència que ha tingut mentre ha durat la realització d'aquest treball.

# ÍNDEX

# ÍNDIX

|  |    |
|--|----|
| <b>1 INTRODUCCIÓ</b> .....   | 2  |
| 1.1 El problema de la separació dels metalls .....   | 2  |
| 1.2 Resines impregnades .....  | 8  |
| 1.3 Resines amberlite .....  | 11 |
| 1.4 Extracció sòlid-líquid en columnes .....   | 15 |
| 1.4.1 Llits fixos .....  | 16 |
| 1.4.2 Llits fluïditzats .....  | 18 |
| 1.4.3 Llits rotatoris .....  | 20 |
| 1.5 Modelització de l'adsorció .....   | 21 |
| 1.6 Extracció d'or i zinc amb resines impregnades .....  | 23 |
| 1.7 Objectius del present treball .....  | 25 |
| <br>   |    |
| <b>2 ISOTERMES D'ADSORCIÓ</b> .....  | 27 |
| 2.1 Introducció .....  | 27 |
| 2.2 Diferents models d'equilibri .....   | 33 |
| 2.2.1 Models amb dos paràmetres .....  | 34 |
| 2.2.2 Models amb tres paràmetres .....   | 40 |
| 2.3 Metodologia experimental utilitzada per diversos<br>autors per a obtenir la isoterma ..... | 43 |
| 2.4 Isotermes adsorció d'Au(III) amb el sistema TIBPS/XAD-2 .....                              | 46 |
| 2.4.1 Part experimental .....  | 46 |
| 2.4.1.1 Reactius i dissolucions .....  | 46 |
| 2.4.1.2 Aparells .....   | 47 |
| 2.4.1.3 Metodologia en batch .....   | 48 |
| 2.4.1.4 Metodologia en columna .....   | 48 |
| 2.4.2 Resultats .....  | 50 |
| 2.4.2.1 Resultats en batch .....   | 50 |
| 2.4.2.2 Resultats en columna .....   | 57 |
| 2.4.3 Tractament de les dades .....  | 61 |
| 2.5 Isotermes adsorció de Zn(II) amb el sistema DEHPA/XAD-2 .....                              | 70 |



|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 2.5.1     | Part experimental .....  | 70         |
| 2.5.1.1   | Reactius i dissolucions .....  | 70         |
| 2.5.1.2   | Aparells .....   | 71         |
| 2.5.1.3   | Metodologia en batch .....   | 71         |
| 2.5.1.4   | Metodologia en columna .....   | 72         |
| 2.5.2     | Resultats .....  | 72         |
| 2.5.2.1   | Resultats en batch .....   | 72         |
| 2.5.2.1.1 | Diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....   | 72         |
| 2.5.2.1.2 | Diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....   | 80         |
| 2.5.2.2   | Resultats en columna .....   | 87         |
| 2.5.2.2.1 | Diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....   | 87         |
| 2.5.2.2.2 | Diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....   | 91         |
| 2.5.3     | Tractament de les dades .....  | 96         |
| 2.6       | Discussió general .....  | 110        |
| <b>3</b>  | <b>SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI .....</b>  | <b>113</b> |
| 3.1       | Introducció .....  | 113        |
| 3.2       | Superfície d'Equilibri .....   | 115        |
| 3.2.1     | Definició .....  | 116        |
| 3.2.2     | Equació general .....  | 116        |
| 3.2.3     | Gràfica .....  | 121        |
| 3.3       | Superfícies d'equilibri dels sistemes estudiats .....                                      | 123        |
| 3.3.1     | Representació dels punts d'equilibri .....   | 123        |
| 3.3.2     | Determinació dels paràmetres .....   | 124        |
| 3.3.3     | Superfície d'equilibri per a l'adsorció d'Au(III) .....                                    | 126        |
| 3.3.4     | Superfície d'equilibri per a l'adsorció de Zn(II) .....                                    | 130        |
| 3.3.4.1   | Diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....   | 130        |
| 3.3.4.2   | Diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....   | 134        |
| 3.4       | Isotermes sobre les superfícies d'equilibri .....  | 138        |
| 3.4.1     | Corbes d'equilibri a l'espai .....   | 139        |
| 3.4.2     | Projecció de corbes contingudes en la superfície<br>d'equilibri sobre el pla $C q_e$ ..... | 141        |

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.4.3    | Adsorció d' Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 143        |
| 3.4.4    | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 .....  | 149        |
| 3.4.4.1  | Diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....  | 149        |
| 3.4.4.2  | Diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....  | 154        |
| 3.5      | Discussió general .....   | 160        |
| <b>4</b> | <b>DETERMINACIÓ DEL COEFICIENT DE DIFUSIÓ EFECTIU <math>D_e</math> I DE TRANSFERÈNCIA DE MATÈRIA <math>k_f</math> .....</b> | <b>163</b> |
| 4.1      | Introducció .....   | 163        |
| 4.2      | Model de difusió .....  | 167        |
| 4.3      | Determinació dels coeficients $D_e$ i $k_f$ .....   | 173        |
| 4.3.1    | Adsorció d' Au(III) sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 174        |
| 4.3.2    | Adsorció de Zn(II) sistema DEHPA/XAD-2 .....  | 177        |
| 4.4      | Determinació dels coeficients $D_e$ i $k_f$ amb el nou concepte de superfície d'equilibri .....                             | 187        |
| 4.4.1    | Adsorció d' Au(III) sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 188        |
| 4.4.2    | Adsorció de Zn(II) sistema DEHPA/XAD-2 .....  | 191        |
| 4.5      | Discussió general .....   | 197        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSIONS .....</b>  | <b>201</b> |
| <b>6</b> | <b>NOMENCLATURA .....</b>   | <b>206</b> |
| <b>7</b> | <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>   | <b>210</b> |
| <b>8</b> | <b>LLISTA DE TAULES .....</b>   | <b>223</b> |
| <b>9</b> | <b>LLISTA DE FIGURES .....</b>  | <b>228</b> |

# **1 INTRODUCCIÓ**

# 1 INTRODUCCIÓ

## 1.1 EL PROBLEMA DE LA SEPARACIÓ DELS METALLS

La separació de metalls és un dels problemes importants que han de solucionar les societats industrialitzades. Aquesta necessitat pot venir donada en primer lloc per qüestions econòmiques, ja que diversos metalls són escassos i per tan són cars d'obtenir, aquest és el cas de l'or, els metalls del grup del platí i els anomenats estratègics. En segon lloc, els aspectes mediambientals també són factors importants a tenir en compte, ja que una bona part dels metalls utilitzats a la indústria estan classificats com a tòxics o perillosos, com són el crom, el coure, el zinc, l'arsènic, el cadmi, l'estany, el mercuri, el plom, etc., i per tant perjudicials pel éssers vius (Wittman, G.T.W., 1983). Aquest fet implica una eliminació d'aquests metalls de les aigües residuals que els continguin abans de llur abocament.

Segons Patterson (1987), les principals tecnologies per a la separació dels metalls es poden dividir en tres grups:

- Tecnologies de tractament convencional: precipitació i coprecipitació, oxidació-precipitació, reducció-precipitació i concentració-precipitació.
- Tecnologies de recuperació reconegudes: bescanvi iònic, evaporació, separació amb membranes i electròlisis.
- Tecnologies de recuperació emergents: precipitació diferencial, metal·lúrgia extractiva i adsorció selectiva.

Les tecnologies de tractament convencional són normalment utilitzades per a tractaments no selectius en els que la recuperació no és un objectiu, i habitualment generen un residu que requereix el seu emmagatzemen.

En el segon grup estan incloses les tecnologies de recuperació que comercialment estan disponibles i que han sigut utilitzades a gran escala o a escala pilot i tenen limitacions des d'un punt de vista tècnic i econòmic.

Finalment, en la tercera categoria, tecnologies de recuperació emergents, s'hi troben la precipitació diferencial, la metal·lúrgia extractiva i l'adsorció selectiva. D'aquestes tres últimes, la metal·lúrgia extractiva (pirometal·lúrgia i hidrometal·lúrgia), la qual està essent emprada des de fa anys en processos d'extracció de metalls a partir dels minerals, sembla molt prometedora també en el tractament d'aigües residuals, de fangs contaminats per metalls i residus sòlids metàl·lics. Així, la hidrometal·lúrgia s'ha aplicat en la recuperació del pal·ladi i platí de catalitzadors gastats (Yacoub i col., 1983), de plom de bateries i de coure, cadmi, níquel i zinc en banys de tractament de superfícies (Graff, 1982).

Degut a que en els últims anys hi ha hagut un creixent interès per la protecció de l'entorn, per l'estalvi energètic, així com l'optimització de processos i el continu progrés amb la química fonamental, s'ha originat un important desenvolupament de noves tècniques químiques de separació.

La necessitat de sistemes més específics per a la separació i la recuperació de metalls diluïts, des de l'aspecte ecològic i econòmic, han conduït al desenvolupament de la síntesi de nous extractants cada cop més específics i selectius, bescanviadors i adsorbents. En el cas de l'or, en ser un metall car i escàs, fa que existeixi un gran interès per la seva recuperació no tant sols de menes de baixa concentració sinó també de fons secundàries, fins i tot de mostres que continguin el metall a nivell de traça.

Aquests nous productes han millorat significativament la selecció i eficiència d'un gran nombre de tècniques de separació de processos com extracció amb dissolvents, membranes amb suport líquid, i bescanvi iònic.

Els processos d'extracció amb dissolvents (extracció líquid-líquid), es basen en posar en contacte una dissolució aquosa del metall amb una dissolució orgànica que conté un extractant.

Aquesta tècnica de separació química ha sigut emprada en la recuperació, separació i purificació de molècules de gran importància biològica procedents de processos de fermentació, brous de cultiu i dels líquids resultants dels residus de productes bioquímics. Tenint en compte que el sistema d'extracció s'escull atenent a la necessitat d'evitar qualsevol risc de desnaturalització de la biomolècula i de llur contaminació amb components tòxics, la tècnica d'extracció amb dissolvents és beneficiosa en termes de selectivitat del procés, alts rendiments de recuperació, bons balanços energètics, baixes quantitats de residus secundaris, facilitat de gestió i facilitat d'automatització (Grossi i col., 1991).

L'extracció amb dissolvents que s'utilitzava sovint a nivell de laboratori per a la purificació de substàncies orgàniques, i també en la separació de compostos inorgànics, va experimentar una expansió industrial a gran escala, arrel de la separació de les fraccions aromàtiques del querosé en la seva etapa de refinament. Posteriorment amb el desenvolupament de programes energètics nuclears va donar lloc al desenvolupament de les seves aplicacions hidrometal·lúrgiques.

L'extracció líquid-líquid és una tècnica amb moltes possibilitats en la separació i purificació de metalls al nivell que requereix la indústria nuclear degut als avantatges en quant a l'eliminació d'impureses, facilitat de concentració de metalls, comoditat en la utilització de líquids, etc. En aquest sentit, es varen realitzar estudis sobre l'extracció de lantànids i actínids emprant àcids organofosforats (Peppard i col., 1953, 1957, 1958) i àcids carboxílics (Fletcher i col., 1966), que permetien l'extracció quantitativa de molts ions metàl·lics mitjançant la variació del pH del medi.

En les últimes dècades, degut a la disminució de reserves de minerals d'elevada puresa, la necessitat d'aprofitar menes de baix contingut metàl·lic està produint un increment significatiu de les quantitats de metalls que s'obtenen per mètodes

hidrometal·lúrgics. Així, va sorgir la hidrometal·lúrgia de metalls no fèrrics, dedicada fonamentalment a metalls com el Zn(II), Co(II), Cu(II) i Ni(II). L'experiència adquirida en el camp de l'extracció de lantànids i actínids va provocar que els extractants utilitzats en aquest camp fossin els mateixos.

En aquest sentit podem esmentar els treballs de Gindin i col. (1960, 1961) amb àcids carboxílics, els estudis realitzats sobre la recuperació de metalls amb amines de cadena llarga (Marcus i col., 1967) o els estudis amb alguns compostos organosfosforats per a l'extracció de Zn(II) (Ritcey i col., 1980).

Posteriorment els processos hidrometal·lúrgics s'han ampliat a la hidrometal·lúrgia dels metalls preciosos i del grup del platí (Au(III), Ag(I), Pt(II), Pd(II), Ir(IV), Rh(IV), ...), en els reprocessats de la indústria nuclear, a les terres rares i als efluent líquids de metalls tòxics i contaminats com són el Cd(II), Cr(VI), As(III), Hg(II) i Pb(II) (Tavlarides i col., 1987).

Si bé, en alguns casos es poden fer extraccions quantitatives d'un gran nombre de metalls, la majoria d'extractants clàssics presenten l'inconvenient de la seva escassa selectivitat en la separació dels esmentats ions metàl·lics. Aquest fet és la causa de la dificultat de llur aplicació al tractament de dissolucions amb un elevat nombre de metalls. Per això, l'aplicació de la tècnica d'extracció amb dissolvents a la hidrometal·lúrgia industrial només serà possible si es disposa de reactius molt selectius que eliminin els problemes d'interferència d'uns metalls en l'extracció dels altres.

En els processos d'extracció amb dissolvents, el grau d'extracció està limitat per la relació de volums de dissolvent orgànic i de dissolució aquosa, tant en l'etapa d'extracció com en l'etapa de reextracció del solut. Això obliga a treballar amb un gran volum de dissolvent per aquests tipus de processos. La possibilitat d'emprar un petit volum de dissolució orgànica d'extractant immobilitzat sobre un suport inert microporós (membrana líquida) interposat entre dues dissolucions aquoses, de forma que es permeti la separació selectiva i concentració de ions metàl·lics d'una barreja, representa una alternativa atractiva a l'extracció amb dissolvents.

En l'extracció amb membranes líquides, l'extracció i reextracció estan combinades en una sola etapa, el que representa una reducció important en la utilització de volum de la fase orgànica. Aquesta reducció significativa de la quantitat relativa de la fase orgànica necessària per a l'extracció permet la utilització d'extractants altament selectius d'elevat cost de producció, que no són utilitzables des d'un punt de vista econòmic, en l'extracció amb dissolvents. A més les membranes líquides permeten obtenir elevats factors d'enriquiment en una sola etapa.

Existeixen dos tipus de membranes líquides comunament emprades: (a) les membranes líquides emulsionades (MLE), en les quals l'extracció té lloc en un procés en tres fases, que consisteix en la formació d'una emulsió de dues fases immiscibles i una dispersió de l'emulsió en una tercera fase o fase contínua, i (b) les membranes líquides suportades (MLS), en les que l'extractant està immobilitzat en un suport microporós inert enmig de dues fases aquoses, una d'alimentació i l'altre de reextracció. Molts autors han emprat aquesta tècnica per l'extracció d'Au(III) de dissolucions clorhídriques (Salvadó i col., 1989, Lachowicz, 1995 i Fu i col., 1995), de dissolucions fosfòriques (Sastre i col., 1998) i en medi cianur (Safavi i col., 1999); i per a l'extracció de Pt(IV) i Pd (II) també de dissolucions clorhídriques (Fu i col., 1995). La mateixa tècnica ha estat emprada per altres autors per a l'extracció i separació de Zn(II) i d'altres metalls (Yiming i col., 1992 i Araki i col., 1999).

Els inconvenients que presenten aquest tipus de sistemes són deguts a la falta d'estabilitat de les membranes i la impossibilitat de treballar amb fluxos elevats (Tavlarides i col., 1987).

La utilització de l'extracció sòlid-líquid basada en els mateixos principis químics que l'extracció líquid-líquid, presenta certs avantatges, principalment els relacionats amb el disseny de l'equipament i una major simplicitat d'operació, malgrat que els temps d'operació són més grans, ja que els coeficients de transferència de matèria són menors. Així doncs, l'extracció sòlid-líquid es presenta com una alternativa a la tècnica d'extracció líquid-líquid.



A l'igual que l'extracció amb dissolvents orgànics, les tècniques d'extracció sòlid-líquid són àmpliament utilitzades en química analítica com a tècniques de separació. Aquestes es basen en posar en contacte un suport sòlid amb la dissolució que conté les espècies químiques que hom vol extreure. Aquest suport sòlid pot ser un suport que per pròpia naturalesa posseeixi grups actius que fan possible l'intercanvi (resines d'intercanvi iònic), o que formin complexos amb els metalls (resines quelatants), o bé pot tractar-se d'un suport polimèric que sigui inert i, per tant, s'hagi d'impregnar amb un extractant el qual farà la funció d'intercanvi o complexació.

El desenvolupament realitzat en la preparació de resines d'intercanvi iònic específiques i de resines quelatants, que tenen avantatges davant dels intercanviadors catiónics clàssics, no ha sigut tan important, degut a les dificultats dels processos de síntesi i a les elevades despeses, i per això, no han tingut el mateix ritme de desenvolupament tecnològic (Warshawsky i col., 1976 i Sahni i col., 1984).

Gans (1905) va ésser qui per primer cop recuperà or amb resines d'intercanvi iònic, posteriorment altres autors (Harris i col., 1992, Cortina i col., 1998a i Jermakowiczbartkowiak i col., 1999) empraren la tècnica d'extracció per intercanvi iònic de l'or i també per a altres metalls: Pt, Pd i Rh.

Totes aquestes resines tenien grups bàsics forts i el problema era la manca de selectivitat a l'hora d'extreure l'or (Tataru, 1974). Un altre problema era la dificultat per l'elució de l'or adsorbit en la resina (Giwa i col., 1982, i Goldstein i col., 1974). La majoria d'aquestes resines adsorbien el metall de dissolucions en medi cianur. Per altra banda, en medi clorhídric, la resina XAD-7 que conté un grup èster acrílic, extreu selectivament l'or d'altres metalls (Edwards i col., 1976).

Si s'utilitza una resina de bescanvi aniònic que contingui una base tova, com per exemple la resina Amberlite XE-305 amb el grup 1,3,4-ditiazol-2-amí-5-tiol, s'extreu selectivament l'or sobre metalls base de dissolucions clorhídriques i s'obtenen millors característiques d'elució (Leung i col., 1992).

Les resines de bescanvi iònic també han estat utilitzades per extreure la majoria de metalls pesats com Zn(II), Cu(II) i Cd(II) (Anton i col., 1991a-1991b, De Lucas, 1996 i Muraviev, 1998).

En quant a les resines quelatants s'utilitzen resines que contenen grups quelatants amb sofre i nitrogen (Koster i col., 1967, Warshawsky i col., 1980a), resines que contenen ditiocarbamat (Warshawsky i col., 1980b, Dingman i col., 1974) i polímers amb grups tiol (Hiratani i col., 1981, Deratani i col., 1981). Altres resines quelatants contenen grups ditizona i dehidroditizona com a grups funcionals (Grote i col., 1985), residus de guanidina quelatants (Sundberg, 1975), àcids aminocarboxil com a grup funcional (Montembault i col., 1999) o bé una amina heterocíclica, grups amidoxima i metilamino-glucitol (Myasoedova i col., 1985, Schilde i col., 1994).

Metalls com Hg(II) (Zuo i col., 1995), Au(III) (Chang i col., 1992 i Montembault i col., 1999), Cu(II) (Schilder i col., 1994) han estat separats amb resines quelatants. També aquest tipus de resines presenten el problema de dificultar l'elució i de descomposició en medi neutre o àcid.

## 1.2 RESINES IMPREGNADES

Una alternativa per poder aprofitar els avantatges de l'extracció sòlid-líquid, sobretot des del punt de vista industrial, i la selectivitat dels extractants emprats en l'extracció amb dissolvents orgànics, va ser la utilització de Resines Impregnades (Solvent Impregnated Resins, SIR), introduïdes a principis dels anys 70 per Warshawsky (1971) i Grinstead (1971), que van desenvolupar un mètode alternatiu d'incorporar l'extractant durant el procés de copolimerització. Les SIR han estat postulades com una alternativa tecnològica per problemes associats en la separació i recuperació de metalls. La utilització de materials polimèrics impregnats amb agents selectius d'extracció, ofereix molts avantatges per a la seva utilització en processos d'extracció sòlid-líquid degut a les característiques de la fase sòlida (Flett, 1977).

Les resines impregnades poden preparar-se de dues maneres diferents:

- a) Impregnació per adsorció física de l'extractant sobre el suport polimèric macroporós (Warshawsky, 1971).
- b) Copolimerització de monòmers (estirè) i agents d'encreuament (divinilbenzè) en presència de l'extractant que s'utilitzi. Aquest tipus de resines s'anomenen Levextrel (Kroebel i col., 1971).

Les resines impregnades i les resines Levextrel permeten cobrir el buit existent entre l'extracció líquid-líquid i les resines d'intercanvi iònic. Les resines impregnades combinen grans velocitats de transferència de matèria, elevats factors de distribució i factors de selectivitat i simplicitat d'equipament.

El model de resina impregnada ha de reunir les següents característiques:

- Bona mobilitat de l'extractant en la fase resina i bona mobilitat de l'ió entre la fase aquosa i la fase resina.
- Elevada capacitat de complexació.
- Elevats factors de selectivitat.
- Bona estabilitat física i química i pèrdues d'extractant baixes.

Els extractants més emprats han estat compostos organofosforats, amines de cadena llarga i hidroximes, mentre que els suports macroporosos més emprats han estat els polímers d'estirè-divinilbenzè, si bé recentment s'han utilitzat també polímers polars com el poliestireacrilat (Lindsay i col., 1990a, 1990b).

Els derivats organofosforats es poden dividir en dos grans grups: derivats neutres i derivats àcids. Els derivats neutres amb més aplicació són el tributilfosfat (TBP) i l'òxid de tri-n-octilfosfina (TOPO). Els compostos àcids organofosforats són derivats orgànics dels àcids ortofosfòric ( $H_3PO_4$ ), fosforós ( $H_3PO_3$ ) i hipofosforós ( $H_3PO_2$ ) que donen respectivament derivats alquifosfòrics, alquifosfònics i alquifosfínics (Cortina, 1992). D'aquests tres tipus de derivats organofosforats, el grup dels alquifosfòrics ha sigut el més estudiat fins el moment, i dins d'aquests, l'àcid di-(2-etilhexil)fosfòric (DEHPA) que s'ha utilitzat a escala industrial per l'extracció

d'urani, cobalt, níquel, i en resines impregnades per a la separació de zinc i cobalt entre altres metalls.

Dins del grup dels derivats dels àcids alquilfosfònics s'ha comercialitzat l'àcid 2-etilhexil fosfònic mono-2-etilhexil èster, de nom comercial SME418 (Shell) o PC88 A (Daihachi Co.). Els estudis realitzats amb aquest reactiu es centren en la separació del cobalt i níquel en l'extracció amb dissolvents (Preston, 1984), i també s'han utilitzat en resines impregnades en la separació i recuperació de lantànids (Wakui i col., 1988-1989).

Finalment, un dels pocs reactius del grup dels derivats d'àcids alquilfosfínics que s'utilitza comercialment per la separació de cobalt i níquel en l'extracció amb dissolvents i amb resines impregnades, és l'àcid di-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfínic (DTMPPA) comercialitzat des de 1982 per Cyanamid Co.

Les principals amines de cadena llarga emprades com a extractants de l'Au(III) en dissolucions clorhídriques són: el clorur de tri-octilmetilamoni (TOMACI), el clorhidrat de tri-n-laurilamina (TLAHCl) i l'Alamine 336 (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> amina terciària).

Les resines impregnades han començat en aquests últims anys a ser utilitzades per a la separació de metalls en diversos camps com el tractament de residus nuclears (Pietrelli i col., 1991), el tractament d'aigües d'origen industrial (Yi i col., 1990), i els procediments analítics de determinació de metalls a nivell de traça emprant resines impregnades en les etapes de preconcentració (Abollino i col., 1990) i de separació de metalls nobles (Wakui i col., 1988; Villaescusa, 1993b, Kabay i col., 1998 i Rovira i col., 1998a,1998b).

Els extractants incorporats a les SIR són ben coneguts ja que han estat caracteritzats per mètodes ordinaris d'extracció líquid-líquid. Així un cop coneguda la química d'interacció entre els ions metàl·lics i l'extractant, dit extractant pot emprar-se per a preparar una resina impregnada.

El suport polimèric en les resines impregnades serveix com a receptacle el qual pot ésser ocupat per l'extractant fins a una certa capacitat. Els suports macroporosos tenen una gran capacitat per a extractants. Com a suports macroporosos s'han utilitzat polímers d'estirè divinilbenzè, com l'Amberlite XAD-2, ja que al igual que tots els suports d'aquesta sèrie (Amberlite XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-8, ...) estan caracteritzats per una porositat física macromolecular, una distribució de mida de porus uniforme, una àrea superficial elevada, així com per una estructura no iònica químicament homogènia. La resina XAD-7 que conté un grup èster ja pot per ella mateixa extreure el metall sense necessitat d'extractant, és a dir, és directament el receptacle per a l'ió metàl·lic.

La idea d'impregnar resines de poliestirè amb baix percentatge d'entrecreuament amb extractants orgànics i emprar aquestes resines per a una separació selectiva d'ions va sorgir de Small (1961). Semblants experiments van ésser fets per Beranova i Novak (1965) i Warshawsky (1974), els quals van demostrar que en impregnar les resines en bones condicions hom obté una monocapa sobre la superfície del suport que assegura una pèrdua mínima de reactiu.

Warshawsky i col., 1976 i Muraviev, 1989, van estudiar el paper dels mètodes d'impregnació en la formació de resines impregnades hidrofòbiques i van trobar que el mètode d'impregnació juga un paper dominant en determinar les propietats d'extracció dels impregnants, i sobretot del percentatge de complexació del metall.

Per tant hom pot pensar en el desenvolupament de noves resines impregnades segons el tipus de problema que s'hagi de solucionar degut principalment a llur versatilitat.

### **1.3 RESINES AMBERLITE**

Les resines Amberlite són adsorbents polimèrics que no posseeixen un grup bescanviador d'ions, però que presenten una útil alternativa a les resines de bescanvi iònic per a unes determinades aplicacions. Aquests adsorbents polimèrics, que comprenen les sèries Amberlite XAD (B.H.D., Eds. 1981), són esferes resistents i

insolubles de polímer porós de gran àrea superficial i presenten una gran varietat de polaritats i de característiques de superfície.

Les resines XAD no polars són particularment efectives per a adsorbir soluts dissolts en dissolvents polars, mentre que els membres d'aquesta sèrie més polars són efectius per a adsorbir soluts polars dissolts en dissolvents no polars. Les resines XAD de polaritat mitjana poden presentar el comportament dels dos casos anteriors.

Aquestes resines que es presenten en forma de boles blanques insolubles, han estat dissenyades per ser utilitzades en operacions tant en columnes com en batch per adsorbir substàncies orgàniques insolubles en aigua. Aquest tipus de resines es caracteritzen, tal com ja hem dit, per llur porositat física macroreticular, distribució de porus homogènia, així com també per llur estructura no iònica químicament homogènia que les diferencia de la majoria dels altres adsorbents.

Tenen una gran resistència física no usual en altres adsorbents i per això poden ésser emprades en operacions cícliques de columna sense grans problemes de pèrdues per atrició. A diferència de les resines convencionals de bescanvi iònic, aquestes no posseeixen cap grup actiu unit a la matriu, i a més tenen excel·lents característiques hidràuliques.

Les forces responsables de l'adsorció d'aquests materials són principalment del tipus de Van der Waals. Aquest fet té l'avantatge de que variant el balanç hidrofòbic/hidrofílic de la molècula adsorbida, l'extensió de l'adsorció pot canviar-se. Per exemple, els àcids grassos són més fortament adsorbits en la forma àcida que en la forma bàsica. Per tant, els àcids grassos poden ésser eluïts de la resina amb una dissolució d'hidròxid sòdic. De la mateixa forma altres àcids naturals, poden ser adsorbits en la forma àcida i eluïts amb una dissolució d'hidròxid sòdic. Les amines grasses són fortament adsorbides en la forma de base lliure i poden ser eluïdes amb àcid. En altres casos una mescla de dissolvents polars amb aigua pot ser un bon i efectiu eluent. En la taula 1.1, hi figuren dades sobre polaritat, estructura, porositat, diàmetre mitjà de porus i àrea superficial d'algunes de les resines tipus XAD Amberlite (B.H.D., Eds. 1981).

Taula 1.1 Propietats típiques dels adsorbents polimèrics Amberlite

| Resina            | Naturallesa Química | Volum Porositat % | Densitat Humida $g / cm^3$ | Àrea $m^2 / cm^3$ | Porus mig $nm$ | Densitat Esquelet $g / cm^3$ | Grandària Mesh |
|-------------------|---------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------|------------------------------|----------------|
| No polar          |                     |                   |                            |                   |                |                              |                |
| XAD-1             | Poliestirè          | 37                | 1.02                       | 100               | 20             | 1.07                         | 20 a 30        |
| XAD-2             | Poliestirè          | 42                | 1.02                       | 331               | 9              | 1.07                         | 20 a 50        |
| XAD-4             | Poliestirè          | 51                | 1.02                       | 750               | 5              | 1.08                         | 20 a 50        |
| Polaritat mitjana |                     |                   |                            |                   |                |                              |                |
| XAD-7             | Éster acrílic       | 55                | 1.05                       | 450               | 8              | 1.24                         | 20 a 50        |
| XAD-8             | Éster acrílic       | 52                | 1.09                       | 140               | 25             | 1.23                         | 25 a 50        |
| Polar             |                     |                   |                            |                   |                |                              |                |
| XAD-9             | Sulfòxid            | 45                | 1.14                       | 250               | 8              | 1.26                         | 20 a 50        |
| XAD-11            | Amida               | 41                | 1.07                       | 170               | 21             | 1.18                         | 16 a 50        |
| XAD-12            | Molt polar          | 45                | 1.06                       | 25                | 130            | 1.17                         | 20 a 50        |

En quant a la capacitat d'inflament, que la podem definir com la facilitat de penetració d'un dissolvent determinat dins la matriu polimèrica, resulta que una bona capacitat d'inflament afavoreix un millor contacte entre el solut que hom vol extreure i els grups funcionals de l'extractant.

Les resines XAD (macroreticulars) contenen porus o canals d'una amplada de varis cents d'amstrongs. Els canals o porus romanen accessibles àdhuc en dissolvents no polars. Hom afavoreix la solvatació degut a la menor resistència en front a la captació de dissolvent. En la taula 1.2 es poden veure les principals característiques físiques de la resina XAD-2, i en la taula 1.3 es pot veure la captació de diferents dissolvents per la resina XAD-2 (Muhammed i col., 1974).

Taula 1.2 Principals característiques de la resina XAD-2

|                          |                              |
|--------------------------|------------------------------|
| Naturalesa química       | Poliestirè                   |
| Volum del porus          | 41 %                         |
| Densitat partícula       | 1020 kg / m <sup>3</sup>     |
| Àrea superficial         | 330 m <sup>2</sup> / g       |
| Diàmetre del porus mitjà | 90 × 10 <sup>-10</sup> m     |
| Esfericitat              | 0.7                          |
| Diàmetre partícula       | 840-400 × 10 <sup>-6</sup> m |

Taula 1.3 Captació de diferents dissolvents per la XAD-2

| Dissolvent  | g Dissol. / g XAD-2 seca | ml Dissol. / g XAD-2 seca |
|-------------|--------------------------|---------------------------|
| Metanol     | 0.70                     | 0.89                      |
| Acetonitril | 0.74                     | 0.94                      |
| Nitrometà   | 0.87                     | 0.76                      |
| Dioxà       | 0.96                     | 0.93                      |
| Cloroform   | 1.22                     | 0.82                      |
| Benzè       | 0.78                     | 0.89                      |
| Hexà        | 0.54                     | 0.82                      |
| Ciclohexà   | 0.66                     | 0.85                      |

Per altra banda, la naturalesa no polar de l'Amberlite XAD-2 impedeix la participació del suport en els processos d'extracció d'ions metàl·lics, cosa que fa que l'Amberlite XAD-2 sigui un suport adequat per a realitzar estudis d'extracció d'ions metàl·lics amb resines impregnades.



## 1.4 EXTRACCIÓ SÒLID-LÍQUID EN COLUMNES

L'aplicació de resines d'intercanvi iònic així com de resines impregnades en processos de separació i recuperació de metalls, a escala de laboratori o a escala industrial, passa per llur utilització com a fases estacionaries en columnes de llits fixos o llits fluïditzats. Aquest procés d'extracció amb resines pot ser considerat similar al d'adsorció d'un solut amb un adsorbent. Els processos d'extracció sòlid-líquid han estat estudiats tant en llits fixos (Anton i col., 1991, Zhou i col., 1998, Lee i col., 1998) com en llits fluïditzats (Ganho i col., 1975, Petersen i col., 1993, i Kaufman i col., 1995).

Totes aquestes unitats tenen en comú que la fase sòlida es va saturant dins de la columna a mesura que el procés avança, i per tant, en un procés en continu cal canviar la resina després d'un cert temps. En ser la resina un producte generalment car, el que es fa és regenerar-la per a tornar-la, a ser possible, al seu estat inicial.

La forma exacta en què es realitza l'adsorció i la regeneració depèn de les fases que intervenen i del tipus de contacte fluid-sòlid que s'utilitzi en la columna. Es poden distingir tres tipus (Coulson i col., 1984):

- a) En el primer l'adsorbent i el recipient que el conté estan fixos, mentre que es desplacen les posicions d'entrada i de sortida de les corrents del procés i de regeneració quan es satura l'adsorbent. Un exemple podria ésser l'adsorbidor de llit fix, que està format al menys per dos recipients, un dels quals està connectat mentre es regenera l'altre.
- b) En el segon tipus el recipient està fix però l'adsorbent es mou respecte a ell. S'alimenta el procés amb adsorbent nou i s'elimina l'adsorbent esgotat per llur regeneració, amb una velocitat adequada per mantenir el procés d'adsorció completament dins del recipient. Aquest tipus inclou els llits fluïditzats i mòbils amb sòlids en règim de flux de tap o pistó.

- c) En el tercer tipus l'adsorbent està fix en relació al recipient que el conté, el qual es mou en relació a les posicions fixes d'entrada i sortida del procés i del fluid de regeneració. Un exemple seria l'adsorbidor de llit rotatori.

### 1.4.1 Llits fixos

Les columnes de llit fix estan compreses dins del primer grup de la classificació que hem fet en l'apartat anterior i normalment són recipients cilíndrics farcits de material adsorbent a través del qual circula el fluid que s'ha de tractar. En un llit fix, el fluid pot circular en forma ascendent o descendent per la columna. En el primer cas, cal que el material adsorbent estigui empaquetat, ja que en cas contrari es produiria un fenomen d'arrossegament o elutriació. En el segon cas, si bé pot estar empaquetat, no és del tot necessari ja que la pressió que exerceix el fluid en circular per la columna immobilitza el material adsorbent durant tot el procés.

Quan un fluid que conté una determinada concentració de metall  $C_0$  entra en un llit fix de material adsorbent, la concentració en el fluid disminueix fins a un valor petit en equilibri amb l'adsorbent nou al llarg d'una longitud finita de la columna. Aquesta longitud s'anomena zona d'adsorció o zona de transferència de matèria. A mesura que l'adsorbent es va saturant en equilibri amb la concentració inicial  $C_0$ , l'ona d'adsorció es va desplaçant al llarg de la columna fins que arriba al final del llit. Per tant, el líquid que surt de la columna en una primera etapa pràcticament no presenta concentracions de metall en la dissolució, fins que la zona de transferència de matèria no s'apropa a les últimes capes de material adsorbent i comença la primera aparició de concentracions de metall en la dissolució que surt. A partir d'aquest moment la concentració a la sortida del llit comença a augmentar ràpidament fins arribar pràcticament a la concentració inicial de metall  $C_0$ , i en aquest moment s'ha de parar el procés perquè la columna ha arribat a la saturació.

La capacitat d'operació d'una fase estacionaria com les resines impregnades o les resines d'intercanvi iònic en una columna de llit fix depèn de diversos factors, i els que afecten més a la capacitat de l'operació són: la concentració del metall a

recuperar, el valor del pH, la presència de cations interferents, el flux emprat en el procés d'extracció, la presència de sòlids en el cabal de la dissolució del metall i les pèrdues d'extractant.

Les tècniques d'extracció de metalls en columna de llit fix, presenten els avantatges d'ésser senzilles i exclouen les dificultats de la separació de les fases. Per altra banda, la construcció d'un llit fix és barat i produeix una ruptura mínima de l'adsorbent.

En l'actualitat la tècnica en columna de llit fix per a la separació de metalls presenta interès en els següents casos (Cortina, 1992):

- a) Extracció d'ions metàl·lics presents en sistemes en que els cabals de les dissolucions són molt elevats i les concentracions petites. En aquest cas suposa una gran rendibilitat davant la utilització de l'extracció líquid-líquid.
- b) Purificació de dissolucions en les que la majoria d'ions metàl·lics han sigut extrets per un sistema d'extracció líquid-líquid.
- c) Com a substitució de qualsevol separació per a dissolvents en la que aquesta tècnica porti dificultats de regulació i manteniment.

Per contra els desavantatges que té un llit fix són:

- En estar el material adsorbent empaquetat dins de la columna es formen canals preferents de circulació del fluid, la qual cosa fa que una part de l'adsorbent es satura molt ràpidament, mentre que altres parts pràcticament no intervinguin en el procés d'adsorció.
- En ser el procés discontinu el material adsorbent ha de regenerar-se al cap d'un determinat període de funcionament. Això es pot fer manual o automàticament o bé variant la concentració de l'efluent.

- S'origina una caiguda de pressió molt més elevada de la que seria estrictament necessària en un altre sistema, ja que s'ha de proporcionar un temps de residència adequat en la zona de transferència de matèria per tal d'assegurar l'adsorció del metall.
- Degut a la baixa conductivitat calorífica de l'adsorbent, és difícil d'escalfar o de refredar ràpidament un volum elevat. Això comporta dos efectes: en primer lloc es necessiten cicles de regeneració més llargs i en segon lloc es produeix un augment de la temperatura en l'etapa d'adsorció. El sòlid reté menys metall per a una determinada concentració del fluid degut a les temperatures més elevades que es produeixen.
- Generalment tot el calor de regeneració es perd en cada cicle.
- Finalment, si es connecta a una altra fase d'un procés es produeixen pèrdues degudes en part als lleus moviments del llit.

### **1.4.2 Llits fluïditzats**

Els llits fluïditzats estan inclosos en el segon tipus de la classificació que hem fet en l'apartat 1.4. En aquest cas el recipient està fix però l'adsorbent es mou respecte a ell i es mantenen estacionaris els recipients de contenció i les connexions del fluid. Normalment, s'alimenta el procés amb adsorbent nou i s'elimina l'adsorbent esgotat per llur regeneració, amb una velocitat adequada per mantenir el procés d'adsorció completament dins del recipient.

Com avantatges, cal destacar que per les seves característiques els llits fluïditzats permeten d'alimentar, sense gaires problemes, els sòlids de forma contínua; llur control és fàcil, la pèrdua de càrrega es manté constant amb el cabal d'operació i no hi ha pràcticament gradients de cap mena (porositat, concentració i temperatura) (Coulson i col., 1988).

A més a més, el contacte entre fases pot ésser millor (no hi ha volums morts) i, en conseqüència els coeficients de transferència de matèria milloren. Per altra banda, des del punt de vista d'una planta industrial en aquests tipus de llits es poden realitzar un seguit d'operacions - com les que es requereixen si s'utilitzen Resines Impregnades: impregnació, extracció del metall, reextracció d'aquest i separació-, amb un nombre reduït d'unitats, i amb un volum menor d'aquestes, ja que el temps de residència de les fases no són massa grans. També cal indicar que, si fos necessari recircular els corrents implicats en el procés, aquest tipus de tecnologia permet de fer-ho fàcilment.

La combinació entre les Resines Impregnades i els llits fluïditzats pot millorar la recuperació i la separació de metalls. Les raons d'aquesta millora són:

- Respecte al llit fix, la fluïdització té molt més avantatges quan es tracten processos on intervenen sòlids i fluids.
- Les resines impregnades tenen una millor selectivitat.
- No calen realitzar operacions auxiliars com les que requereix la microfiltració, per exemple, el tractament previ de l'efluent, la separació posterior amb unitats addicionals, etc. (Geishecker, 1986).
- No cal aportar energia, hi ha una ràpida saturació del sistema com succeeix, per exemple, en emprar reactors electroquímics (Lacoste, 1986).

L'aplicació d'aquests sistemes a escala industrial requereix una tecnologia adequada per al seu òptim ús essent més complexa que en un llit fix. Per altra banda, degut al bon contacte entre líquid-sòlid i als elevats coeficients de transferència de matèria obtinguts en un llit fluïditzat, aquesta tecnologia ha estat utilitzada per a la recuperació selectiva amb SIR d'Au(III), de Zn(II) i de Pd(II) de dissolucions aquoses diluïdes (Villaescusa, 1993b,1994, Rovira i col., 1996).

### 1.4.3 Llits rotatoris

En una columna d'adsorció pot passar que l'adsorbent es desplaci cap al fons del recipient, aleshores s'ha de disposar d'un equip per portar-lo altre vegada a la part superior de la columna. Aquest equip pot ser un elevador d'aire, un elevador de cubetes o en els sistemes líquids pot emprar-se un èmbol hidràulic. Els dos primers dispositius donen lloc a una acumulació de fons en el sistema com a resultat del fregament entre els sòlids.

El problema esmentat pot evitar-se mitjançant la utilització d'un llit rotatori. En un llit rotatori tant l'adsorbent com el recipient que el conté es desplacen junts respecte a les connexions fixes d'entrada i sortida del fluid que ha de processar-se i de l'emprat per a la regeneració.

Normalment aquests tipus de llits s'utilitzen per a la recuperació de dissolvents en aire. L'aire carregat de dissolvent es filtra i fa entrar en els forats d'un tambor. El tambor conté carbó actiu en una capa anular i està dividit en cel·les. L'aire pot entrar en la major part de la circumferència del tambor i circula a través de la capa de carbó, sortint sense dissolvent. L'aire net surt de l'equip a través d'una conducció connectada a l'eix de rotació del tambor. A mesura que gira el tambor, el carbó entra en una secció que està exposada al vapor d'aigua, que circula de l'interior de l'anell a l'exterior, de manera que la capa interior de carbó (que condiciona el contingut del dissolvent de l'aire a la sortida) ha de regenerar-se completament. El vapor d'aigua que conté el dissolvent es conduït a uns condensadors i es recupera el dissolvent mitjançant decantació, si és immiscible. No sol existir una etapa separada pel refredament del carbó després del tractament amb el vapor d'aigua. Mentre es refreda reté menys dissolvent que quan arriba a la seva temperatura de treball d'adsorció. La proporció de l'anell de carbó que s'està refredant, en un determinat instant, es petita per tal d'aconseguir que sigui petit el seu efecte sobre l'eficàcia global de l'adsorció. En aquests sistemes s'ha de controlar la velocitat de gir del tambor per tal d'evitar la saturació del carbó abans de la seva regeneració (Coulson i col., 1988).

El avantatges i inconvenients d'aquests tipus de llits rotatoris són similars als indicats en els llits fluïditzats de l'apartat anterior.

## 1.5 MODELITZACIÓ DE L'ADSORCIÓ

L'adsorció de molècules sobre superfícies sòlides és un fenomen molt comú a la naturalesa. La manifestació d'aquest fenomen en materials que presenten una superfície interna elevada, ha donat lloc al naixement d'una àmplia gamma de processos industrials de transferència i de transformació, relatiu, especialment a la depuració de líquids o de gasos. Les resines impregnades són conegudes des de fa temps pel seu poder adsorbent, i tal com hem dit anteriorment són emprades per a l'adsorció de metalls i d'altres compostos químics.

Per a la utilització de processos d'adsorció és necessari tenir un bon coneixement de la capacitat i de les velocitats d'adsorció de les molècules a eliminar dels fluids a tractar. Aquestes capacitats i velocitats dependran de la naturalesa del o dels components a extreure, però també de l'estructura i de les característiques de l'adsorbent.

L'adsorció és un procés multietapa, en el que intervé: la difusió externa, la difusió interna, la fixació superficial i la transferència de matèria en el sistema. En general, l'estudi dels equilibris d'adsorció permet determinar les capacitats del material per adsorbir les diverses molècules. Per altra banda, l'eficàcia d'un sistema d'adsorció depèn també fortament de la velocitat d'adsorció; aleshores, un estudi de l'adsorció és necessari per a optimitzar la utilització d'un adsorbent dins d'un marc tècnic-econòmic.

En conseqüència, la modelització dels processos d'adsorció i l'estudi de les interaccions adsorbat/adsorbent, sobretot a l'equilibri, seran elements importants pel coneixement d'aquests processos.

Per fer un acurat estudi d'un procés d'adsorció, ens cal, en primer lloc tenir un bon coneixement de l'equilibri que es produeix quan es posen en contacte les dissolucions de metalls amb els adsorbents. Tradicionalment aquest equilibri adsorbat/adsorbent es modelitza mitjançant les isoterms d'adsorció tipus Langmuir, BET, Freundlich, etc., seguint diverses metodologies experimentals. Nogensmenys, per a predir un procés d'extracció, és necessari desenvolupar un model matemàtic que relacioni els diferents paràmetres i variables que intervenen en el sistema.

Un model matemàtic ha de descriure les diferents etapes de transferència de matèria que tenen lloc durant el procés: el transport de matèria des de la fase líquida a la superfície exterior de la partícula (difusió externa), el transport de matèria dins de la partícula (difusió interna) i l'adsorció física o química del solut damunt de la superfície interna de la partícula. La velocitat del procés depèn de l'etapa lenta ja que totes les fases s'efectuen en sèrie; per això, un model matemàtic sol ignorar l'etapa de reacció química perquè sempre és molt ràpida (Helfferich, 1962).

Per altra banda, els models més emprats que descriuen la dinàmica de l'adsorció intraparticular estan basats en la llei de Fick, i el més usual que descriu el procés d'adsorció dins de la partícula és el model de difusió superficial del sòlid homogeni (HSDM) (Coulson i col., 1979; Furuya i col., 1996).

En tots ells, es postula que el procés d'adsorció és suficientment ràpid de forma que l'equilibri local s'estableix a la superfície de la partícula entre la concentració de metall en la fase líquida i la concentració de metall adsorbit en la partícula. El coneixement d'aquest equilibri local, es determina mitjançant l'equació de la isoterma d'adsorció del sistema. Aquest fet ens posa de manifest la importància que té el coneixement de la isoterma del procés.

Els mecanismes exactes del transport intraparticular no es coneixen "a priori" per la majoria dels processos d'adsorció, i això, causa moltes dificultats a l'hora de trobar el model correcte per aplicar a escala industrial. Per a simplificar la determinació de la difusibilitat en l'adsorció, una aproximació que se sol fer és considerar la difusibilitat en els porus i en la superfície de les partícules en una única difusibilitat, essent aquesta



L'anomenada difusibilitat aparent o efectiva. La relativa importància de la difusió superficial i en el porus en el transport de matèria depèn del sistema adsorbat/adsorbent utilitzat i s'ha d'avaluar experimentalment per a cada cas en concret.

## 1.6 EXTRACCIÓ D'OR I ZINC AMB RESINES IMPREGNADES

Tal com hem dit anteriorment, la recuperació d'or, per ésser un metall car i escàs, fa que existeixi un interès per la seva recuperació de les dissolucions de baixa concentració procedents de processos industrials. En el cas del zinc per qüestions mediambientals i de toxicitat fa que la seva eliminació o recuperació de les aigües residuals que el continguin, sigui totalment necessari abans de llur abocament.

És ben conegut que metalls com l'or, la plata, el mercuri, el coure(I) i el pal·ladi, (classificats com àcids tous, Pearson, 1963) són extrets selectivament per extractants anomenats bases toves perquè contenen sofre i fòsfor com àtoms dadors. L'Au(III) pot ésser extret en medi clorhídric per varis extractants que contenen sofre, com aminosulfurs i aminocetosulfurs. Els clorocomplexos d'Au(III) que es formen en aquests processos d'extracció ho fan en la proporció 1:3 per a l'or i el clor i 1:1 per a l'or i el nitrogen i per a l'or i el sofre, indicant la formació d'espècies com aquesta  $(\text{AuCl}_3)_L$  (Afzaletdinova i col., 1986).

Els extractants escollits per a l'estudi de l'extracció d'Au(III) i de Zn(II) són el sulfur de triisobutilfosfina (TIBPS, nom comercial Cyanex 471) i l'àcid di-(2-etilhexil) fosfòric (DEHPA) respectivament. La resina macroporosa escollida per a impregnar aquests dos extractants és la Amberlite XAD-2 de la qual ja s'ha parlat en l'apartat 1.3.

El Cyanex 471, desenvolupat per la companyia American Cyanamid Co., l'espècie activa del qual és el sulfur de triisobutilfosfina (TIBPS) és un extractant solvatant i ha estat utilitzat amb èxit en l'extracció líquid-líquid de pal·ladi (Inoue i col., 1986a), mercuri, plata (Inoue i col., 1986b), rodi (Longden i col., 1986) i or, essent

$\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{TIBPS}$  l'espècie predominant en l'extracció d'or en medi clorhídric (Salvadó i col., 1990).

La informació obtinguda del comportament del sistema líquid-líquid (Salvadó i col., 1990) i del sistema amb membranes líquides suportades (Salvadó i col., 1989) per a l'extracció d' $\text{Au(III)}$  en dissolucions clorhídriques pel TIBPS va servir de base per a utilitzar aquest extractant per a impregnar resines Amberlite XAD-2 (Villaescusa, 1993a) i utilitzar-les per a l'extracció d' $\text{Au(III)}$  tant en batch (Villaescusa i col., 1992) com en llit fluïditzat (Villaescusa i col., 1994).

L'àcid di-(2-etilhexil) fosfòric (DEHPA) desenvolupat pels laboratoris Supplies Pole, ha estat àmpliament estudiat com a extractant per a nombrosos metalls, i ha demostrat que posseeix una gran eficàcia i versatilitat en la seva aplicació en extracció líquid-líquid. (Sekine i col., 1977).

En els estudis realitzats sobre extracció líquid-líquid de diversos metalls comuns s'ha observat que el zinc és extret selectivament respecte dels altres metalls, com cobalt i ferro (Kolarik, 1971). Això ha permès la utilització del DEHPA en processos de recuperació a escala industrial (Reinhord i col., 1975).

L'aplicació del DEHPA en processos d'extracció líquid-líquid utilitzant resines impregnades és més reduïda. Els primers treballs sobre l'ús de les resines impregnades amb DEHPA en l'extracció del zinc les va fer en Warshawsky i col., 1974, 1979a i Kauczor i col., 1976, que van desenvolupar resines impregnades Levextrel Lewatit 1026 Oc(BAYER) i Strong i col., 1976, que van estudiar la seva aplicació en la separació de zinc de cobalt. Cortina va fer l'estudi del procés d'extracció de  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  i  $\text{Cd(II)}$  amb resines impregnades DEHPA/XAD-2 (Cortina, 1992 i 1995). El procés d'extracció de zinc segueix un mecanisme d'intercanvi iònic, on el complex  $\text{ZnL}_2(\text{HL})_2$  és l'espècie extreta majoritàriament. Aquest sistema DEHPA/XAD-2 també va ser utilitzat en llit fluïditzat per a extreure zinc (Villaescusa i col., 1994).

Per tant, ambdós sistemes TIBPS/XAD-2 i DEHPA/XAD-2 han sigut emprats tant en batch com en columna.

## 1.7 OBJECTIUS DEL PRESENT TREBALL

Tenint en compte el que s'ha explicat anteriorment i havent revisat a la bibliografia els antecedents, l'objectiu global d'aquest treball és fer un estudi del procés d'extracció d'Au(III) i de Zn(II) de dissolucions aquoses mitjançant la utilització de resines XAD-2 impregnades amb sulfur de tri-isobutilfosfina (TIBPS) i amb l'àcid di-(2-etilhexil) fosfòric (DEHPA), respectivament.

Aquest estudi s'ha dividit en dues parts, la primera dedicada a l'estudi de l'equilibri en els processos d'adsorció d'or i de zinc en les resines impregnades indicades anteriorment, i la segona part dedicada a la modelització del procés d'adsorció d'aquests sistemes.

Per tant, els objectius parcials o específics que s'han desenvolupat en aquesta Tesi, necessaris per a poder arribar a l'objectiu global, són:

1. Estudi sistemàtic de la teoria general d'isotermes amb dos i tres paràmetres i de les tècniques experimentals emprades per a l'obtenció dels punts d'equilibri.
2. Obtenció dels punts d'equilibri necessaris per a la determinació de les isotermes d'adsorció d'or i de zinc de dissolucions aquoses amb els sistemes TIBPS/XAD-2 i DEHPA/XAD-2.
3. Descripció de l'equilibri a partir de les isotermes obtingudes.
4. Determinació del coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ) i del coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) de l'or i del zinc en els macroporus de les resines impregnades.
5. Aplicació del Model de Difusió Superficial en Sòlid Homogeni (HSDM) a la descripció del procés d'adsorció d'or i de zinc.

## **2 ISOTERMES D'ADSORCIÓ**

## 2 ISOTERMES D'ADSORCIÓ

El que s'ha plantejat en aquest capítol és l'estudi sistemàtic de la teoria general d'isotermes en dos i tres paràmetres i de les tècniques experimentals emprades per a l'obtenció dels punts d'equilibri. Els diferents models i tècniques experimentals s'han aplicat per a obtenir els punts i les equacions d'equilibri en els processos d'adsorció dels metalls Au(III) i Zn(II) mitjançant resines amberlite XAD-2 impregnades amb sulfur de tri-isobutilfosfina (TIBPS) i amb àcid di-(2-etilhexil) fosfòric (DEHPA), respectivament.

### 2.1 INTRODUCCIÓ

L'*adsorció* és un procés que implica l'acumulació de matèria o la concentració de substàncies en una superfície o interfase. El procés pot tenir lloc en una interfase que separa dues fases, i aquestes poden ésser, líquid-líquid, gas-líquid, gas-sòlid o sòlid-líquid.

La fase que adsorbeix s'anomena *adsorbent*, i la substància adsorbida *adsorbat*. L'adsorció amb adsorbents sòlids té una importància molt gran en el medi ambient, doncs s'utilitza en l'eliminació de contaminants de dissolucions o de vapors aquosos.

En l'adsorció les molècules estan barrejades uniformement a escala molecular i normalment estan localitzades a la superfície dels microporus de la fase sòlida. En canvi, l'*absorció* és un procés en el qual les molècules o els àtoms d'una fase interpenetren quasi uniformement amb els d'una altre fase, donant lloc a una barreja amb aquesta segona.

Un exemple d'adsorció líquid-líquid, és l'extracció de lantànids i actínids emprant àcids carboxílics (Fletcher i col., 1966) que permet l'extracció selectiva de molts ions metàl·lics mitjançant la variació del pH del medi. Posteriorment aquesta tècnica s'ha aplicat a la recuperació de metalls com el Cu(II), Co(II), Zn(II) i Ni(II) (Marcus i col., 1967 i Ritcey i col., 1980).

A la cromatografia gas-líquid, si bé és un procés d'adsorció, en ser tant similar a la cromatografia gas-sòlid que és un fenomen típic d'adsorció, se li pot donar el mateix tractament. Per altra banda, és més emprada que la cromatografia gas-sòlid perquè és més fàcil preparar líquids amb determinades propietats que sòlids, i actualment s'utilitza per a la purificació de materials. En el mercat es troben equips comercials per a varies escales de producció (Coulson i col., 1984).

Les aplicacions de l'adsorció gas-sòlid, tant en llits fixos com en llits fluïditzats, són molt nombroses en la indústria química. Aquest procés tecnològic s'utilitza per a l'obtenció de diversos productes químics com són l'anhídrid ftàlic i maleic, l'acrilonitril, el polietilè ... etc. (Kunii i col., 1991).

Finalment, com exemples d'adsorció sòlid-líquid es poden citar, entre altres, els treballs realitzats per a l'adsorció de fenol i altres productes aromàtics amb carbó actiu (Veeraraghavan, 1989b, Furuya i col., 1996 i Zhou i col., 1998), or, zinc, coure i cadmi amb resines impregnades XAD-2 (Cortina, 1992 i Villaescusa, 1993b) i coure amb chitosan (Ru-Ling Tseng i col., 1999).

Des d'un punt de vista teòric, cal aprofundir més en l'adsorció sòlid-líquid, doncs, és el procés que té lloc en els sistemes estudiats en aquest treball.

L'adsorció sòlid-líquid és un procés mitjançant el qual s'extreu matèria d'una fase líquida, normalment aquosa, i es concentra en la superfície d'una fase sòlida, i per això es considera com un fenomen superficial (Weber, 1979). L'adsorció des d'una dissolució a un sòlid té lloc com a resultat d'una de les dues propietats característiques d'un sistema dissolvent-solut-sòlid, o una combinació d'aquestes. La força impulsora de l'adsorció pot ésser una conseqüència del caràcter *liofòbic* (no afinitat pel dissolvent) del solut respecte al dissolvent particular, o una afinitat elevada del solut pel sòlid, caràcter *liofílic*; o moltes vegades, per una acció combinada de les dues forces. Existeixen diversos factors que poden influir en cada una d'aquestes dues causes indicades.

El grau de solubilitat d'una substància dissolta (es considera el grau de solubilitat com el grau de compatibilitat química entre un solut i un dissolvent), és el factor més important per a determinar la intensitat de la primera de les dues forces impulsores. Quant més gran és l'atracció d'una substància pel dissolvent (més *hidrofílica* en el cas d'una dissolució aquosa) menys possibilitat té per traslladar-se a una interfase per ésser adsorbida. Per contra, una substància *hidrofòbica* (repulsió per l'aigua) tindrà més possibilitats de ser adsorbida en l'altra fase. Una gran varietat de contaminants orgànics, com per exemple, els alquilbenzens sulfonats, tenen una estructura molecular composta de grups hidrofílics i hidrofòbics. En aquests cas, la part hidrofòbica de la molècula tendeix a ser activa a la superfície i s'adsorbeix, mentre que la part hidrofílica tendeix a romandre en la fase de la dissolució (Weber, 1979).

La segona força impulsora de l'adsorció prové de l'afinitat específica del solut pel sòlid. Les molècules adsorbides damunt d'una superfície buida són retingudes mitjançant forces que procedeixen de la superfície.

Aquestes forces poden ésser de naturalesa física, i es coneixen com a forces de Van der Waals, o de naturalesa química, que donen origen a enllaços de tipus electrostàtic; o bé comparteixen un electró, aleshores el procés es coneix com a quimisorció. Per tant, cal distingir entre els tres tipus de forces que intervenen en el procés d'adsorció i que donen origen a una:

- Atracció tipus Van der Waals.
- Atracció elèctrica entre el solut i l'adsorbent.
- Atracció de naturalesa química o quimisorció.

L'adsorció del primer tipus, que és deguda a les forces de Van der Waals (atracció-repulsió entre molècules), s'anomena adsorció física, terme que s'ha aplicat en els casos en que la molècula adsorbida no està fixa en un lloc específic de la superfície, sinó que en certa manera és lliure de traslladar-se dins de la interfase (Margenau, 1939).

L'adsorció del segon tipus cau de ple dins l'intercanvi iònic i s'anomena adsorció per intercanvi, que és un procés mitjançant el qual els ions d'una substància es concentren en una superfície com a resultat de l'atracció electrostàtica en els llocs carregats de la superfície.

Si l'adsorbat pateix una interacció química amb l'adsorbent, el fenomen s'anomena adsorció química o quimisorció. En aquest cas, es considera que les molècules adsorbides no estan lliures per moure's en la superfície o dins de la interfase.

Les forces de Van der Waals són relativament dèbils i per aquesta raó l'adsorció física és més fàcilment reversible que la quimisorció. En la quimisorció les molècules no són atretes arreu de la superfície del sòlid, sinó a centres actius determinats, de forma que una superfície que està completament quimisorbida, pot no estar completament coberta per les molècules quimisorbides. Per contra, en l'adsorció física les molècules són atretes a tots els punts de la superfície i està limitada únicament pel nombre de molècules que poden intercalar-se en cada capa adsorbida.

El nombre de molècules que pot acumular-se sobre una superfície depèn de diversos factors. Com que en general el procés és reversible, una concentració baixa en el fluid cobrirà la superfície de l'adsorbent únicament fins el punt en que la pressió que fa la fase adsorbida sigui igual a la del fluid. Si la concentració en el fluid és suficientment elevada, les forces d'adsorció física poden seguir tenint influència en el procés fins que s'acumulen varies capes de molècules sobre la superfície, a voltes cinc o sis. En l'intercanvi iònic, els ions que estan units per forces electrostàtiques a grups funcionals carregats damunt de la superfície d'un sòlid, són canviats pels ions de càrrega similar d'una dissolució en la qual el sòlid està immers. En la quimisorció les forces són més específiques; quan s'ocupa un centre actiu, l'atracció química entre el sòlid i les molècules del fluid es satura. La quimisorció no s'exten més enllà de la primera capa, però a partir d'aquí pot produir-se, a més, l'adsorció física.

L'adsorció física predomina a temperatures baixes i es caracteritza per una energia d'adsorció relativament baixa, és a dir, l'adsorbat no està adherit tan fortament a



L'adsorbent com en el cas de l'adsorció química. Els processos d'adsorció química exigeixen elevades energies d'adsorció, degut a que l'adsorbat forma uns enllaços fortament localitzats en els centres actius de l'adsorbent. La interacció química entre l'adsorbent i l'adsorbat s'afavoreix per la temperatura degut a que las reaccions químiques són més ràpides a temperatures més elevades que a temperatures més baixes (Weber, 1979).

No obstant, la majoria dels fenòmens d'adsorció són una combinació de les tres formes d'adsorció indicades anteriorment, i a vegades és difícil distingir entre adsorció física i adsorció química.

Com que l'adsorció és un fenomen de superfície, únicament s'han d'utilitzar com adsorbents aquells sòlids que tinguin una superfície interna elevada. Pels adsorbents comercials un valor mitjà podria ser de l'ordre de  $300.000 \text{ m}^2/\text{Kg}$ , al qual hi contribueix quasi totalment la superfície interna del sòlid (Coulson i col., 1984). Les superfícies amb aquest valor es troben únicament en sòlids altament porosos. Així, entre altres, el carbó actiu o les resines amberlite XAD poden ésser considerats com uns bons adsorbents atesa l'elevada superfície interna que presenten, al voltant de  $1.200.000 \text{ m}^2/\text{Kg}$  pel carbó actiu i  $750.000 \text{ m}^2/\text{Kg}$  per les resines polimèriques amberlite XAD.

En un material porós (per exemple, resines XAD-2 o carbó actiu), el model l'adsorció sòlid-líquid es pot descriure mitjançant tres etapes:

1. Transport del solut des de la fase líquida a la superfície exterior de la partícula a través de la capa límit que envolta a la partícula (resistència del film extern o de difusió externa).
2. Transport del sòlid dins de la partícula (difusió intraparticular o interna).
3. Adsorció física o química del solut damunt de la superfície interna de la partícula.

La velocitat del procés depèn de l'etapa lenta ja que totes les fases s'efectuen en sèrie. El transport intrapartícula es pot realitzar per difusió porosa, per difusió superficial o per difusió combinada.

La figura 2.1 ens mostra un esquema del model d'adsorció dins d'una partícula porosa, on venen indicades les tres etapes anteriors.

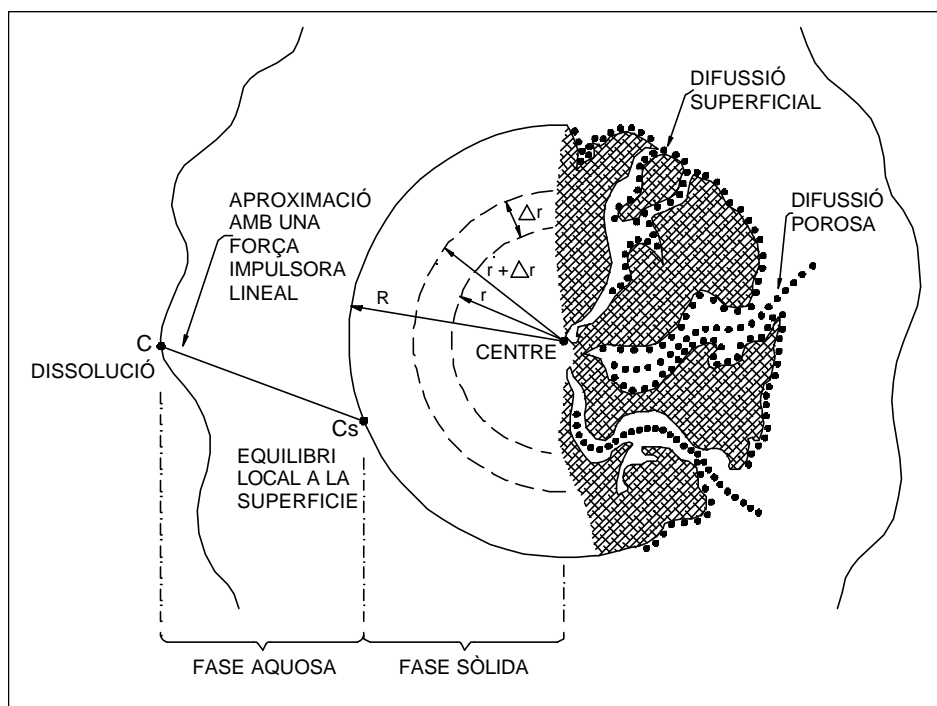


Figura 2.1 Esquema dels mecanismes d'adsorció en un material porós

Per tant, l'adsorció en un sistema sòlid-líquid, en una primera fase, és deguda a la separació del solut de la dissolució i a la seva concentració en la superfície del sòlid, fins que s'estableix un equilibri dinàmic entre la concentració del solut que queda en la dissolució i la concentració superficial del solut en el sòlid (Hand i col., 1983 i Zhou, 1992). A l'equilibri, existeix una distribució definida del solut entre les fases líquida i sòlida del sistema. La física-química del procés és complexa, i no existeix una teoria única d'adsorció que expliqui satisfactòriament totes les condicions.

Un dels elements que s'utilitzen en la caracterització d'aquest equilibri, per tal de conèixer el rendiment del sistema, són les isoterms d'adsorció, és a dir, la relació que existeix entre la quantitat adsorbida de solut per unitat de pes d'adsorbent i la concentració del solut que resta en la dissolució a l'equilibri. Així doncs, el coneixement, la determinació i quantificació d'aquest equilibri és un element important per descriure el procés d'adsorció.

## 2.2 DIFERENTS MODELS D'EQUILIBRI

L'equilibri és funció de la temperatura, i intervenen tres magnituds: la concentració de l'adsorbat ( $C$ ), la concentració de l'adsorbat sobre el sòlid (partícula) ( $q$ ), i la temperatura ( $T$ ). L'equilibri es pot representar gràficament mantenint  $C$  constant (isòbaras d'adsorció), mantenint  $q$  constant (isòsteres d'adsorció) o bé mantenint  $T$  constant (isoterms d'adsorció).

Les isoterms d'adsorció són les més comunes, i consisteixen en expressar la quantitat  $q_e$  com una funció de  $C$  a una temperatura constant, essent  $q_e$  la quantitat de solut adsorbit per unitat de pes de l'adsorbent sòlid i  $C$  la concentració del solut que queda en la dissolució a l'equilibri. Així, doncs, una isoterma d'adsorció, és una funció de la variació de la concentració del solut en la dissolució a temperatura constant. Normalment la quantitat de material adsorbit per pes unitari d'adsorbent augmenta en augmentar la concentració, però no de forma proporcional.

Hi poden haver diversos tipus de relacions isotèrmiques d'adsorció. La relació més usual entre  $q_e$  i  $C$  s'obté pels sistemes en que l'adsorció des de la dissolució dona lloc a la col·locació d'una capa simple de molècules de solut sobre la superfície del sòlid. Ocasionalment, poden formar-se multicapes de solut sobre la superfície, aleshores, per descriure amb rigor el procés hem d'utilitzar models d'adsorció més complexos.

En la bibliografia s'hi troben diferents expressions empíriques per determinar l'equació de la isoterma (Noll, 1992). L'expressió de l'equació de la isoterma es pot

basar en models amb dos, tres o més paràmetres, i en aquest apartat es farà una revisió de les isoterms més comunes per tal de poder aplicar la que millor s'ajusti i expliqui els nostres resultats experimentals.

### **2.2.1 Models amb dos paràmetres**

Els models d'isoterms més emprats amb dos paràmetres corresponen a les equacions de Langmuir (1915), BET (1938), Freundlich i col. (1939) i recentment, Zhou i col. (1998), essent aquesta última una simplificació d'un model amb tres paràmetres (Jossens-Myers, 1978) pel cas d'adsorció de diversos compostos aromàtics en carbó actiu.

#### *Isoterma de Langmuir*

El model de Langmuir va ser originalment desenvolupat per a representar la quimisorció. Aquest model es basa en les interaccions suport-solut i no té en compte les agrupacions moleculars ni les variacions de l'energia de d'interacció segons el recobriment i ha sigut emprat per diversos autors, entre altres, Le Cloirec i col., 1986, Chong i col., 1995, De Lucas i col., 1996, Joon-Ho Koh i col., 1998 i Ru-Ling Tseng i col., 1999. L'aplicació de la isoterma d'adsorció de Langmuir implica tenir en compte les següents hipòtesis:

- L'adsorció del solut està confinat en una capa monomolecular.
- L'energia d'adsorció és constant.
- La superfície és homogènia, és a dir, l'afinitat de cada lloc d'enllaç per les molècules del solut és la mateixa.
- No es tenen en compte les interaccions entre les molècules adsorbides.
- Les molècules de solut adsorbides estan localitzades, això significa, que no es mouen sobre la superfície.

L'expressió matemàtica de l'equació de Langmuir és la següent:

$$q_e = q_m \frac{bC}{1+bC} = \frac{AC}{1+bC} \quad (2.1)$$

on  $q_e$  és la quantitat adsorbida de solut per unitat de pes d'adsorbent a l'equilibri ( $mg/g$ ),  $C$  és la concentració del solut en la dissolució ( $mg/l$ ) mesurada també a l'equilibri, i  $q_m$ ,  $b$  dos paràmetres. La constant  $q_m$  és la quantitat màxima adsorbida de solut per unitat de pes d'adsorbent ( $mg/g$ ), que està relacionada amb la màxima capacitat d'adsorció, i  $b$  és una constant empírica relacionada amb l'energia o entalpia neta d'adsorció del sistema,  $\Delta H$ , depenent de la temperatura ( $b \propto e^{-\Delta H/RT}$ ). Quant més alt és el valor de  $b$ , més afinitat i més fortament el solut està lligat a l'adsorbent, essent  $A = q_m b$ .

L'equació (2.1) es pot linealitzar de dues maneres:  $C/q_e$  en funció de  $C$ , o  $1/q_e$  en funció de  $1/C$ .

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{A} + \frac{b}{A} C \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{b}{A} + \frac{1}{A} \frac{1}{C} \quad (2.3)$$

La representació gràfica d'aquestes expressions ens permetrà determinar els paràmetres  $A$  i  $b$ . La forma escollida depèn generalment del rang i de l'extensió de les dades i de la dada específica que hom vulgui ressaltar més.

Per quantitats molt petites d'adsorció, és a dir, quan  $bC \ll 1$ , l'adsorció específica és proporcional a la concentració final de solut en la dissolució, donant lloc a una adsorció lineal (lleï d'Henry):

$$q_e = q_m b C = A C \quad (2.4)$$

Per quantitats grans d'adsorció, quan  $bC \gg 1$ , la  $q_e$  és aproximadament igual a la  $q_m$ .

$$q_e \approx A/b = q_m \quad (2.5)$$

Quan l'adsorció segueix una cinètica de Langmuir, la capacitat total d'adsorció per un adsorbat ve donada pel valor límit de  $q_e$  quan  $C$  s'aproxima a  $C_s$  (concentració de saturació) i és igual al valor de  $q_m$ . Si es suposa un valor per l'àrea superficial coberta per molècula, es pot calcular l'àrea superficial específica activa de l'adsorbent. L'àrea específica,  $\Sigma_s$  ( $m^2/g$ ), es pot determinar mitjançant l'equació:

$$\Sigma_s = q_m N_{Av} s^0 \quad (2.6)$$

on  $s^0$  és l'àrea per molècula ( $m^2$ ),  $N_{Av}$  és el nombre d'Avogadro, i  $q_m$ , capacitat màxima d'adsorció expressada en grams d'adsorbat per pes unitari d'adsorbent.

### Isoterma de BET

L'any 1938, Brunauer, Emmett i Teller varen proposar un model d'equilibri d'adsorció per estendre l'aproximació de Langmuir, adsorció de capa simple (monocapa), a l'adsorció multicapa. El model proposat es coneix com l'equació o isoterma de BET, i ha sigut emprada per diversos autors, entre altres, Bricio i col., 1997 i Juang i col., 1997.

Les hipòtesis bàsiques per obtenir l'expressió d'aquesta isoterma són:

- Cada molècula adsorbida en la primera capa ha de proporcionar un lloc per la segona i subseqüents capes. Així les molècules a la segona i subseqüents capes que estan en contacte amb les molècules de solut, més que no pas amb la superfície de l'adsorbent, s'han de comportar essencialment com un líquid saturat.
- L'adsorció màxima correspon a una monocapa saturada de molècules de solut sobre la superfície de l'adsorbent.
- L'energia d'adsorció és constant.
- Es formen vàries capes de molècules de solut en la superfície i l'equació de Langmuir s'aplica a cada capa.

- No es tenen en compte les interaccions entre les molècules adsorbides.
- Les molècules de solut no es mouen sobre la superfície de l'adsorbent.

L'equació resultant de la isoterma d'equilibri *BET*, per a l'adsorció d'un solut de la dissolució que el conté és:

$$q_e = \frac{BC q_m}{(C_0 - C)[1 + (B - 1)(C / C_0)]} \quad (2.7)$$

on  $q_e$  és la quantitat de solut adsorbit per pes unitari d'adsorbent a l'equilibri ( $mg/g$ ),  $C_0$  és la concentració inicial en la fase líquida ( $mg/l$ ),  $C$  és la concentració en la dissolució mesurada a l'equilibri ( $mg/l$ ) i  $q_m$ ,  $B$  dos paràmetres. La constant  $q_m$  és la quantitat de solut adsorbit per pes unitari d'adsorbent ( $mg/g$ ), que forma una capa completa en la superfície (capacitat de la monocapa) i  $B$  és una constant representativa de l'energia d'interacció amb la superfície.

L'equació (2.7) es pot linealitzar mitjançant l'equació (2.8) per tal de calcular els paràmetres característics de l'adsorció,  $q_m$  i  $B$ , i així poder interpretar millor les dades experimentals:

$$\frac{C}{(C_0 - C)q_e} = \frac{1}{Bq_m} + \left(\frac{B-1}{Bq_m}\right)\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (2.8)$$

Hom pot comprovar que la isoterma de *BET*, equació (2.7), es converteix en la isoterma de *Langmuir*, equació (2.1), quan  $b$  és igual a  $B/C_0$ ,  $C$  és menyspreable davant de  $C_0$ , i  $B$  és molt més gran que 1.

### Isoterma de Freundlich

L'equació de *Freundlich* i col. (1939) és un cas especial per energies superficials heterogènies en la que el terme energètic,  $b$ , de l'equació de *Langmuir* (2.1) varia en funció de la superfície coberta, degut estrictament a variacions del calor d'adsorció (Adamson, 1967). Aquest model empíric d'adsorció isotèrmica ha sigut emprat per

diversos autors per descriure el procés d'equilibri en els seus treballs, entre altres, Hand i col., 1983, Sung-Hyun Kim i col., 1989, Lee i col., 1997, Jansson-Carrier i col., 1996, Eichenmüller i col., 1997 i Guibal i col., 1998.

Per descriure les relacions d'equilibri es podrà aplicar aquesta isoterma sempre i quan:

- No hi hagi associació o dissociació de molècules després de ser adsorbides a la superfície.
- No hi hagi quimisorció.

És a dir, perquè la isoterma de Freundlich sigui vàlida, el procés d'adsorció ha de ser purament un procés físic sense canvi de configuració de les molècules en l'estat adsorbit.

L'equació empírica proposada per Freundlich és:

$$q_e = K C^{\frac{1}{n}} \quad (2.9)$$

on  $q_e$  és la concentració de l'adsorbent en la partícula a l'equilibri ( $mg/g$ ),  $C$  la concentració de la dissolució en la fase líquida ( $mg/l$ ) mesurada també a l'equilibri,  $K$  i  $n$  són constants empíriques que depenen de la naturalesa del sòlid i de l'adsorbent, essent el valor de  $n > 1$  i  $K \propto RTnbe^{\Delta H/RT}$ .

La linealització i la representació gràfica de l'equació (2.9),  $\ln q_e$  en funció de  $\ln C$ , ens permetrà determinar les constants  $K$  i  $n$ .

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (2.10)$$

L'ordenada a l'origen és una indicació aproximada de la capacitat d'adsorció i el pendent,  $1/n$ , de la intensitat d'adsorció. L'equació de Freundlich concorda bastant



bé amb l'equació de Langmuir per dades experimentals dins d'un interval de concentracions,  $C$ , moderat. No obstant, al contrari de l'equació de Langmuir, per petites concentracions no s'obté una expressió lineal per l'adsorció.

Generalment, un gran nombre de resultats experimentals en el camp de l'adsorció de Van der Waals (adsorció física), es poden expressar amb l'equació de Freundlich en un rang de concentracions mitjanes (Juang i col., 1997). Per exemple, l'equació de Freundlich s'aplica per a comparar carbons en pols utilitzats en el tractament de l'aigua. La quantitat adsorbida,  $q_e$ , és igual a  $(C_0 - C) / D_0$ , essent  $C_0$  la concentració inicial de fenol o altre contaminat i  $D_0$  la dosificació, és a dir, el pes per unitat de volum. Substituint aquestes variables en l'equació (2.10) obtenim l'expressió (2.11) que se sol emprar pel cas indicat anteriorment.

$$\ln \frac{C_0 - C}{D_0} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (2.11)$$

### Isoterma de Zhou

Recentment, Zhou i col., 1998, en estudiar l'adsorció de diverses molècules aromàtiques en carbó actiu, va comprovar que la capacitat d'adsorció d'aquests sistemes està relacionada amb la solubilitat i amb el desplaçament químic del protó en orto de les substàncies orgàniques emprades en el seu estudi. L'equació que proposa per a la isoterma d'adsorció en aquests sistemes d'adsorció és la següent:

$$q_e = \mathbf{a} + \mathbf{b} \ln C \quad (2.12)$$

on  $q_e$  és la quantitat adsorbida de solut per unitat de pes d'adsorbent a l'equilibri ( $mg/g$ ),  $C$  és la concentració del solut en la dissolució ( $mg/l$ ) mesurada també a l'equilibri, i  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  dos paràmetres que s'han de determinar a partir de la mida i de les característiques del solut.

Més endavant es veurà que l'equació proposada per Zhou té validesa per un determinat rang de concentracions de treball, i és una simplificació d'un model empíric d'isoterma amb tres paràmetres.

### **2.2.2 Models amb tres paràmetres**

Els models amb dos paràmetres tenen algunes limitacions en la seva aplicació i no expliquen satisfactòriament els resultats experimentals quan les concentracions de treball varien en un determinat rang, és a dir, per a concentracions compreses entre  $10^2$  i  $10^3$  (mg/l) (Snoeyink i col., 1969). Aleshores, diversos autors han anat proposant models empírics amb més de dos paràmetres. Dos exemples d'equacions empíriques d'isotermes d'equilibri utilitzades amb tres paràmetres són les equacions de Redlich-Peterson (1959) i la de Jossens-Myers (1978). Aquestes equacions han sigut emprades per diversos autors en els seus treballs (Veeraraghavan, 1989b, Nakhla i col., 1992, Zhou i col., 1998 i Juang i col., 1999).

#### Isoterma de Redlich - Peterson

És un dels exemples d'una equació empírica d'isoterma amb tres paràmetres. L'equació que proposa Redlich per a la isoterma és:

$$q_e = \frac{AC}{1+BC^r} \quad r \leq 1 \quad (2.13)$$

on  $q_e$  és la quantitat adsorbida de solut per unitat de pes d'adsorbent a l'equilibri (mg/g),  $C$  és la concentració del solut en la dissolució (mg/l) mesurada també a l'equilibri, i  $A$ ,  $B$ ,  $r$  són constants empíriques a determinar.

Els paràmetres que intervenen en l'equació anterior,  $A$ ,  $B$  i  $r$ , es poden relacionar amb els de l'equació de Freundlich (2.9) si es procedeix a una simplificació de l'esmentada equació.

Quan el percentatge de recobriment és dèbil, l'equació (2.13) es converteix en una relació lineal, és a dir,  $q_e = A C$ , i quan el percentatge de recobriment és elevat l'equació (2.13) es converteix en l'equació de Freundlich amb la següent expressió:

$$q_e = \frac{A}{B} C^{(1-r)} \quad (2.14)$$

En aquest cas,  $A/B$  i  $(1-r)$  representen respectivament els paràmetres  $K$  i  $1/n$  de l'equació (2.9).

### Isoterma de Jossens - Myers

Aquest model d'isoterma empírica té en compte una distribució de l'energia d'interaccions solut-adsorbent damunt dels llocs d'adsorció. L'equació proposada per Jossens-Myers és:

$$C = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p) \quad (2.15)$$

on  $C$  és la concentració mesurada a l'equilibri del solut en la dissolució ( $mg/l$ ),  $q_e$  és la quantitat adsorbida de solut per unitat d'adsorbent a l'equilibri ( $mg/g$ ) i  $H$ ,  $F$  i  $p$  són paràmetres a determinar experimentalment.

Quan el percentatge de recobriment del solut és dèbil, l'equació (2.15) pot simplificar-se segons la relació lineal següent  $q_e = H C$ , ja que quan  $C$  és baixa l'expressió  $\exp(Fq_e^p) \rightarrow 1$ .

Per altra banda, segons Zhou i col., 1998, es pot obtenir una expressió relativa a la capacitat d'adsorció lligada amb els paràmetres de l'equació de Jossens-Myers:

$$\frac{\ln H}{F} = N_s^p \quad (2.16)$$

on  $N_s$  és el nombre total de llocs d'adsorció i  $p$  una constant relacionada amb la constant de la distribució de l'energia d'interaccions en els llocs de l'adsorció.

Cal assenyalar que la isoterma de Zhou és anàloga a la de Jossens-Myers quan  $p = 1$ . En aquest cas, aquesta equació es pot escriure com:

$$q_e = \frac{\ln H - \ln q_e}{F} + \frac{1}{F} \ln C \quad (2.17)$$

i quan  $p = 1$ , s'observa experimentalment que  $H \gg q_e$ , aleshores el segon terme del numerador es pot menysprear perquè  $\ln q_e \ll \ln H$ , i per tant, l'expressió anterior (2.17) es converteix en:

$$q_e \approx \frac{\ln H}{F} + \frac{1}{F} \ln C \quad (2.18)$$

Identificant l'equació (2.18) amb l'equació (2.12) es pot veure que els valors dels paràmetres  $\mathbf{a}$  i  $\mathbf{b}$  de la isoterma de Zhou són respectivament:

$$\mathbf{a} = \frac{\ln H}{F} \quad \mathbf{b} = \frac{1}{F} \quad (2.19)$$

Per tot això, es pot concloure que l'equació (2.12), proposada per Zhou, és una simplificació de l'equació de Jossens-Myers.

Cal dir, que per a determinar els valors dels paràmetres que intervenen en les equacions (2.13) i (2.15), és necessari emprar tècniques de càlcul numèric, doncs, els models no són linealitzables.

Una vegada feta la revisió bibliogràfica dels diferents models d'isotermes d'equilibri, cal veure quines són les tècniques experimentals emprades més usuals per a l'obtenció de les dades necessàries per a determinar la isoterma d'equilibri d'un sistema.

## 2.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILITZADA PER DIVERSOS AUTORS PER A OBTENIR LA ISOTERMA

Per a obtenir l'equació d'equilibri o isoterma d'un procés, els diferents autors segueixen diverses metodologies experimentals que bàsicament consisteixen en tres tipus d'experiments: experiments en batch, experiments en columna de llit fix, i experiments en columna de llit fluïditzat.

### Experiments en batch

El procés experimental en batch, pels diversos tipus d'adsorbents i substàncies a adsorbir, es realitza en un únic contacte i aquest contacte es pot du a terme de dues maneres diferents.

- a) Es posa una quantitat fixa de material adsorbent (carbó actiu, resina, biomaterials, etc.) dins d'un recipient i s'hi afegeix un volum determinat d'una dissolució, normalment aquosa, que conté la substància que es vol extreure (Hand i col., 1983, Sung-Hyun Kim i col., 1989, Jansson-Carrier i col., 1996, Furuya i col., 1996, Jinbai Yang i col., 1996, Lee i col., 1997, Deepak Neupane 1997, Bricio i col., 1997, Hiroki Tamura i col., 1998, Guibal i col., 1998, i Ru-Ling Tseng i col., 1999). El recipient de la dissolució es contínuament agitat a una velocitat que prèviament s'ha determinat, fins que s'assoleix l'equilibri, és a dir, la concentració de la dissolució esdevé constant per més que s'augmenti el temps de contacte amb l'adsorbent. En aquest moment es mesura la concentració residual de la dissolució,  $C$ , mitjançant la tècnica adient. Per un senzill balanç de matèria es determina la quantitat,  $q_e$ , adsorbida de solut per unitat d'adsorbent a l'equilibri. Així, doncs, s'obté el primer punt d'equilibri  $(C, q_e)$ .

Repetint l'experiment per a diferents concentracions inicials de les dissolucions,  $C_0$ , s'obtenen els successius punts d'equilibri del sistema  $(C_i, q_{e,i})$  per tal de representar la corba d'equilibri o isoterma. Alguns autors fan l'experiment per a l'extracció de dues o més substàncies (Le Cloirec i col., 1986, Chong i col., 1995,

i Zhou i col., 1998) i altres per a diferents temperatures i diferents pH (De Lucas i col., 1996, i Juang i col., 1997).

- b) Un volum fix d'una dissolució de concentració coneguda,  $C_0$ , es posa en contacte amb quantitats diferents d'adsorbent, seguint el mateix procediment que en l'apartat anterior (Ganho i col., 1975, i Eichenmüller i col., 1997). Quan s'arriba al equilibri, és a dir, la concentració residual resta constant per més que s'augmenti el temps de contacte, s'obté un primer punt d'equilibri ( $C, q_e$ ) per a determinar la isoterma del sistema. Variant successivament les quantitats inicials d'adsorbent s'aniran trobant els successius punts de la corba d'equilibri del sistema ( $C_i, q_{e,i}$ ).

Normalment, com s'ha dit anteriorment, es realitza un únic contacte pels experiments indicats amb adsorbent verge, però, Veeraraghavan (1989b) va emprar carbó actiu amb una certa càrrega de fenol en els seus treballs i Zhou (1992) va estudiar una segona adsorció amb carbó actiu en discontinu, obtenint el que ell anomena isoterma d'adsorció complementària.

### Experiments en columna de llit fix

Els autors que utilitzen la columna de llit fix per a determinar la corresponent corba d'equilibri o isoterma, fan servir el següent protocol experimental:

Pels experiments s'utilitza normalment una columna que és un tub de vidre de longitud i diàmetre interior predeterminats. Per cada experiment, s'introdueix una quantitat determinada d'adsorbent dins la columna. L'adsorbent és empaquetat mitjançant els elements adequats.

Diferents dissolucions de concentracions inicials conegudes i contingudes en un recipient contínuament agitat, es fan passar a través de la columna mitjançant una bomba a una velocitat o cabal predeterminats. El sistema pot ser obert (Run-Tun Huang i col., 1995 i Joon-Ho Koh i col., 1998), és a dir, es fa passar sempre la mateixa concentració de la dissolució inicial durant tot l'experiment, fins que la

concentració a l'entrada i a la sortida és la mateixa, o tancat (Veeraraghavan, 1989b i Serarols i col., 1999), en aquest cas la dissolució de sortida es torna a introduir a la columna fins que la seva concentració esdevé constant.

Cada determinat període de temps es prenen mostres a la sortida de la columna o del recipient i la concentració es mesura mitjançant la tècnica adient. La quantitat de matèria adsorbida per l'adsorbent es determina per un balanç de matèria. Tots els experiments es repeteixen com a mínim dues vegades i es realitzen a temperatura constant.

### Experiments en columna de llit fluïditzat

En Nakhla i col., 1992, va emprar un llit fluïditzat per a determinar la corba d'equilibri o isoterma del sistema d'adsorció que estudiava. Aquesta metodologia es basa amb el següent disseny experimental.

Aquest autor va utilitzar una columna de treball amb tots els accessoris necessaris per a la fluïdització. Es col·loca l'adsorbent i es fa passar la dissolució que conté el solut a adsorbir i es porta el sistema fins a la fluïdització, a regim estable. Normalment el procés és obert, es a dir, constantment es fa passar per la columna una dissolució de concentració constant de solut a adsorbir. Cada determinat període de temps es prenen mostres a la sortida de la columna i la concentració de sortida es mesura mitjançant la tècnica adient. La quantitat de matèria adsorbida per a l'adsorbent es determina per un balanç de matèria, i així, variant les concentracions d'entrada anem obtenint els diferents punts d'equilibri del sistema ( $C_i, q_{e,i}$ ). Al igual que els casos anteriors, tots els experiments es repeteixen com a mínim dues vegades i es realitzen a temperatura constant.

A continuació s'explica la metodologia experimental que s'ha emprat en aquest treball, tant en batch com en columna de llit fix, per a obtenir les isotermes d'adsorció d'or i de zinc amb resines XAD-2 impregnades amb TIBPS i amb DEHPA, respectivament.

## 2.4 ISOTERMES ADSORCIÓ D'Au(III) AMB EL SISTEMA TIBPS/XAD-2

### 2.4.1 Part Experimental

Intentant recollir i comparar els resultats que s'obtenen emprant les diferents tècniques experimentals, hem realitzat diferents experiments en batch i en columna.

Pel cas dels experiments en batch, la metodologia emprada en aquest treball, va ser la utilització d'una quantitat fixa de material adsorbent i la realització de més d'un contacte amb la mateixa concentració inicial fins que s'assolia la saturació, és a dir, quan la resina ja no podia adsorbir més metall per a la concentració estudiada. Això ha permès discutir els resultats obtinguts en l'adsorció de metall en el primer contacte, com fan la majoria dels autors indicats anteriorment, i comparar-los amb els resultats que s'obtenen en els diferents contactes posteriors al primer, és a dir, quan hi ha una determinada precàrrega de metall inicial en la resina.

Pel cas dels experiments en columna, es va emprar la tècnica de recirculació (procés tancat) amb un flux constant durant el temps necessari per assolir la saturació de la resina per a una determinada concentració inicial de treball.

#### 2.4.1.1 Reactius i dissolucions

L'estoc de dissolucions d'Au(III) van ésser preparades a partir del sòlid  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich Chemistry and Co.) dissolt en una dissolució de 0.5 mol/l de NaCl. El pH en totes aquestes dissolucions d'or va ser pH 2. El NaCl i el HCl (Merck A.R.) van ser utilitzats per ajustar la força iònica i el pH de totes les dissolucions d'or.

Els patrons d'or per a Absorció Atòmica van ésser preparats a partir d'una dissolució patró per a Absorció Atòmica de 1000 mg/l (Carlo Erba).



El sulfur de tri-isobutilfosfina (TIBPS nom comercial Cyanex 471) va ser comprat a l'American Cyanamide Co. i purificat mitjançant recristal·lització en medi etanol-aigua, segons es descriu en els treballs de Villaescusa, 1993. L'etanol (Merck A.R.) va ser utilitzat sense purificació prèvia.

Les resines Amberlite XAD-2 es varen comprar a Rohm and Haas i varen ser rentades tal i com està explicat en el treball de Villaescusa i col., (1992). Les característiques o propietats de la resina emprada, XAD-2, venen reflectides en la taula 1.2 del capítol 1. Pels experiments amb Au(III) la mida de partícula utilitzada va ser 840-630 *mm*.

Una dissolució orgànica de TIBPS de 1300 *mg/l* en una barreja d'etanol-aigua (66%), va ser utilitzada com a solució impregnadora, seguint el mateix procediment emprat en el treball abans esmentat (Villaescusa i col., 1992). Després de la impregnació, la quantitat d'extractant dins de les resines era de 16 *mg* TIBPS / *g* XAD-2.

#### **2.4.1.2 Aparells**

Un agitador de la marca Labinco va ésser utilitzat per a agitar les dues fases, sòlida i líquida, en els processos d'impregnació, extracció i reextracció.

La concentració d'or de les dissolucions aquoses va ésser determinada amb un espectròmetre d'Absorció Atòmica VARIAN Techtron AA-1275/1475.

Per a les mesures de pH hom va emprar un pHmetre del tipus PHM 82 Standard RADIOMETER.

Una bomba peristàltica Gilson Minipuls 3 (Model M312) va ser utilitzada en els experiments de columna per a impulsar la dissolució i assegurar un flux constant.

Per tal d'homogeneïtzar la dissolució d'Au(III) durant l'operació d'extracció en columna es va emprar un agitador magnètic de la marca Selecta, Agimatic-N.

### 2.4.1.3 Metodologia en batch

Es van posar en contacte 0.2 grams de resina impregnada amb 20  $cm^3$  de dissolucions d'Au(III) en 0.5 M NaCl, pH 2 de diferents concentracions: 19.97, 43.15, 75.97, 101.87, 134.79, 161.01, 193.07, i 212.88  $mg/l$ , i es van agitar durant dues hores, temps necessari per a que el sistema assolís l'equilibri.

Després de la filtració de la resina, el filtrat es guardava per determinar per Absorció Atòmica la concentració d'or residual en la dissolució. La resina del filtre es tornava a posar en contacte amb 20  $cm^3$  de la dissolució inicial i es repetia l'operació fins que després de diversos contactes la resina ja no adsorbia més or. Per cada concentració inicial es varen fer un total de vuit contactes.

La quantitat de metall adsorbida per la resina es va determinar per diferència entre la concentració inicial i la concentració en el filtrat. En alguns casos, l'or adsorbit en la resina es va desadsorbir amb tiocionat potàsic per tal de verificar el balanç de matèria.

Tots els experiments es van fer com a mínim per duplicat i a una temperatura constant de  $20 \pm 1$  °C.

### 2.4.1.4 Metodologia en columna

En els experiments en columna es va adoptar el mètode de recirculació, seguint la mateixa metodologia experimental que va emprar Veeraraghavan (1989b).

La columna emprada pels experiments, va consistir en un tub de vidre de 10  $cm$  de longitud i un diàmetre interior de 4  $mm$ . Per cada experiment, s'introduïen 0.2  $g$  de resina impregnada dins la columna. S'utilitzava llana de vidre per tal d'empaquetar convenientment la resina.

Un volum de  $100 \text{ cm}^3$  de dissolucions d'Au(III) en 0.5 M de NaCl, pH 2 de diferents concentracions inicials (39.3, 78.6, 118, 157 i 196.0  $\text{mg/l}$ ) es van passar amb recirculació per la columna. La dissolució d'Au(III) estava continguda en un recipient contínuament agitat i una bomba peristàltica es va emprar per a impulsar la dissolució a la columna i assegurar un flux constant. La velocitat del flux en tots els experiments va ser de  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$  i es van realitzar amb recirculació, de manera que la dissolució d'Au(III) un cop havia passat per la columna es retornava al recipient de partida i aquesta es recirculava a l'interior de la columna fins que la concentració d'or en la dissolució esdevenia constant.

Per tal d'avaluar l'adsorció de metall, cada 5 minuts es prenen mostres de  $2.0 \text{ cm}^3$  del recipient i la concentració d'or es mesurava mitjançant un espectròmetre d'absorció atòmica. La quantitat d'or adsorbida per la resina es va determinar per un balanç de matèria. Tots els experiments es van fer com a mínim per duplicat i a la mateixa temperatura constant de  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En la figura 2.2 es pot veure el muntatge experimental utilitzat en aquest estudi.

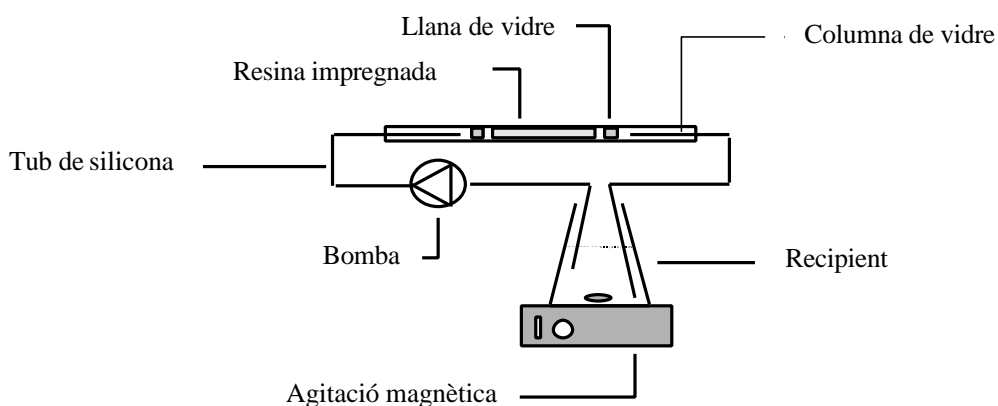


Figura 2.2 Muntatge experimental

## 2.4.2 Resultats

Per tal de simplificar la nomenclatura en les taules i en les gràfiques de resultats experimentals, quan s'indica  $g$  de XAD-2 s'entendrà que és la quantitat de resina XAD-2 impregnada.

### 2.4.2.1 Resultats en batch

Els resultats dels experiments en batch corresponents a les vuit diferents concentracions inicials d'or es presenten en les taules 2.1-2.8. En aquestes taules s'hi troba: la concentració inicial de treball  $C_0$ , expressada en  $mg$  Au(III) /  $l$ , el nombre de contacte  $i$ , la concentració a l'equilibri per a cada contacte  $C_{f,i}$ , expressada també en  $mg$  Au(III) /  $l$ , la quantitat d'or adsorbit en cada contacte  $\Delta q$ , en  $mg$  Au(III) /  $g$  de resina XAD-2, i la quantitat total adsorbida al final del contacte tenint en compte la quantitat acumulada de l'etapa anterior,  $q_{e,i}$  expressada també en  $mg$  Au(III) /  $g$  de resina XAD-2.

La quantitat total adsorbida ( $q_{e,i}$ ) es calcula mitjançant la següent expressió:

$$q_{e,i} = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n (C_0 - C_{f,i}) \right] \cdot V}{W_{XAD-2}} \quad (2.20)$$

essent, tal com s'ha indicat anteriorment,

$C_0$  la concentració inicial de treball expressada en  $mg$  Au(III) /  $l$ .

$C_{f,i}$  la concentració final d'equilibri per a cada contacte en  $mg$  Au(III) /  $l$ .

$V$  el volum de la dissolució d'Au(III) en  $l$ .

$W_{XAD-2}$  la quantitat de resina impregnada en  $g$ .

Taula 2.1 Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2 en els diferents contactes ( $C_0 = 19.97$  mg Au(III)/l)

| $C_0$<br>mg Au(III)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Au(III)/l | $Dq$<br>mg Au(III)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Au(III)/g XAD-2 |
|-----------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 19.97                 | 1   | 0.96                      | 1.90                       | 1.90                            |
|                       | 2   | 1.55                      | 1.84                       | 3.74                            |
|                       | 3   | 5.23                      | 1.47                       | 5.22                            |
|                       | 4   | 10.46                     | 0.95                       | 6.17                            |
|                       | 5   | 12.77                     | 0.72                       | 6.89                            |
|                       | 6   | 15.85                     | 0.41                       | 7.30                            |
|                       | 7   | 17.77                     | 0.22                       | 7.52                            |
|                       | 8   | 19.68                     | 0.01                       | 7.53                            |

Taula 2.2 Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2 en els diferents contactes ( $C_0 = 43.15$  mg Au(III)/l)

| $C_0$<br>mg Au(III)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Au(III)/l | $Dq$<br>mg Au(III)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Au(III)/g XAD-2 |
|-----------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 43.15                 | 1   | 1.31                      | 4.18                       | 4.18                            |
|                       | 2   | 12.07                     | 3.11                       | 7.29                            |
|                       | 3   | 19.34                     | 2.38                       | 9.67                            |
|                       | 4   | 28.57                     | 1.46                       | 11.13                           |
|                       | 5   | 31.37                     | 1.18                       | 12.31                           |
|                       | 6   | 31.79                     | 1.14                       | 13.44                           |
|                       | 7   | 34.95                     | 0.82                       | 14.26                           |
|                       | 8   | 41.12                     | 0.02                       | 14.28                           |

Taula 2.3 Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2 en els diferents contactes ( $C_0 = 75.97$  mg Au(III)/l)

| $C_0$<br>mg Au(III)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Au(III)/l | $Dq$<br>mg Au(III)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Au(III)/g XAD-2 |
|-----------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 75.97                 | 1   | 8.47                      | 6.75                       | 6.75                            |
|                       | 2   | 36.55                     | 3.94                       | 10.69                           |
|                       | 3   | 50.95                     | 2.50                       | 13.19                           |
|                       | 4   | 52.35                     | 2.36                       | 15.56                           |
|                       | 5   | 64.69                     | 1.13                       | 16.68                           |
|                       | 6   | 66.49                     | 0.95                       | 17.63                           |
|                       | 7   | 69.31                     | 0.67                       | 18.30                           |
|                       | 8   | 73.12                     | 0.02                       | 18.32                           |

Taula 2.4 Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2 en els diferents contactes ( $C_0 = 101.87$  mg Au(III)/l)

| $C_0$<br>mg Au(III)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Au(III)/l | $Dq$<br>mg Au(III)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Au(III)/g XAD-2 |
|-----------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 101.87                | 1   | 23.12                     | 7.88                       | 7.88                            |
|                       | 2   | 66.49                     | 3.54                       | 11.41                           |
|                       | 3   | 78.54                     | 2.33                       | 13.75                           |
|                       | 4   | 81.87                     | 2.00                       | 15.75                           |
|                       | 5   | 91.62                     | 1.03                       | 16.77                           |
|                       | 6   | 94.95                     | 0.69                       | 17.46                           |
|                       | 7   | 101.10                    | 0.08                       | 17.54                           |
|                       | 8   | 101.47                    | 0.01                       | 17.55                           |

Taula 2.5 Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2 en els diferents contactes ( $C_0 = 134.79$  mg Au(III)/l)

| $C_0$<br>mg Au(III)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Au(III)/l | $Dq$<br>mg Au(III)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Au(III)/g XAD-2 |
|-----------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 134.79                | 1   | 41.02                     | 9.38                       | 9.38                            |
|                       | 2   | 78.03                     | 5.68                       | 15.05                           |
|                       | 3   | 107.77                    | 2.70                       | 17.76                           |
|                       | 4   | 106.23                    | 2.86                       | 20.61                           |
|                       | 5   | 126.05                    | 0.87                       | 21.49                           |
|                       | 6   | 134.79                    | 0                          | 21.49                           |
|                       | 7   | 134.21                    | 0.06                       | 21.54                           |
|                       | 8   | 134.78                    | 0                          | 21.54                           |

Taula 2.6 Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2 en els diferents contactes ( $C_0 = 161.01$  mg Au(III)/l)

| $C_0$<br>mg Au(III)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Au(III)/l | $Dq$<br>mg Au(III)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Au(III)/g XAD-2 |
|-----------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 161.01                | 1   | 54.73                     | 10.63                      | 10.63                           |
|                       | 2   | 114.98                    | 4.60                       | 15.23                           |
|                       | 3   | 131.88                    | 2.91                       | 18.14                           |
|                       | 4   | 135.96                    | 2.51                       | 20.65                           |
|                       | 5   | 155.77                    | 0.52                       | 21.17                           |
|                       | 6   | 157.52                    | 0.35                       | 21.52                           |
|                       | 7   | 156.35                    | 0.47                       | 21.99                           |
|                       | 8   | 160.86                    | 0.01                       | 22.00                           |

Taula 2.7 Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2 en els diferents contactes ( $C_0 = 193.07$  mg Au(III)/l)

| $C_0$<br>mg Au(III)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Au(III)/l | $Dq$<br>mg Au(III)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Au(III)/g XAD-2 |
|-----------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 193.07                | 1   | 84.69                     | 10.84                      | 10.84                           |
|                       | 2   | 139.45                    | 5.36                       | 16.20                           |
|                       | 3   | 160.43                    | 3.26                       | 19.46                           |
|                       | 4   | 166.26                    | 2.68                       | 22.14                           |
|                       | 5   | 177.33                    | 1.57                       | 23.72                           |
|                       | 6   | 186.66                    | 0.64                       | 24.36                           |
|                       | 7   | 193.07                    | 0                          | 24.36                           |
|                       | 8   | 193.06                    | 0                          | 24.36                           |

Taula 2.8 Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2 en els diferents contactes ( $C_0 = 212.88$  mg Au(III)/l)

| $C_0$<br>mg Au(III)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Au(III)/l | $Dq$<br>mg Au(III)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Au(III)/g XAD-2 |
|-----------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 212.88                | 1   | 104.44                    | 10.84                      | 10.84                           |
|                       | 2   | 159.27                    | 5.36                       | 16.21                           |
|                       | 3   | 180.24                    | 3.26                       | 19.47                           |
|                       | 4   | 186.07                    | 2.68                       | 22.15                           |
|                       | 5   | 197.14                    | 1.57                       | 23.72                           |
|                       | 6   | 206.47                    | 0.64                       | 24.36                           |
|                       | 7   | 212.30                    | 0.06                       | 24.42                           |
|                       | 8   | 212.62                    | 0.01                       | 24.43                           |



En general, en totes les taules s'observa que el major percentatge d'extracció té lloc en els primers contactes. Aquest fet es pot veure amb el valor de  $\Delta q$  que inicialment és important i va disminuint amb els successius contactes fins que arriba a ser nul·la i la concentració de la dissolució ( $C_{f,i}$ ) pràcticament coincideix amb la concentració inicial. Conseqüència d'això la quantitat d'or adsorbit ( $q_{e,i}$ ) al començament augmenta i a partir dels sisè contacte esdevé pràcticament constant. L'explicació d'aquest fet és que en el primer contacte la resina no conté metall i en els successius ja té inicialment una certa precàrrega fins que arriba un moment en que la resina no adsorbeix més metall.

Per tal de poder visualitzar globalment els resultats presentats en les taules anteriors (2.1-2.8), a les figures 2.3 i 2.4, s'han representat les concentracions finals ( $C_{f,i}$ ) i la concentració d'or adsorbida en la resina ( $q_{e,i}$ ) corresponents a les diferents concentracions d'or inicials enfront al nombre de contactes.

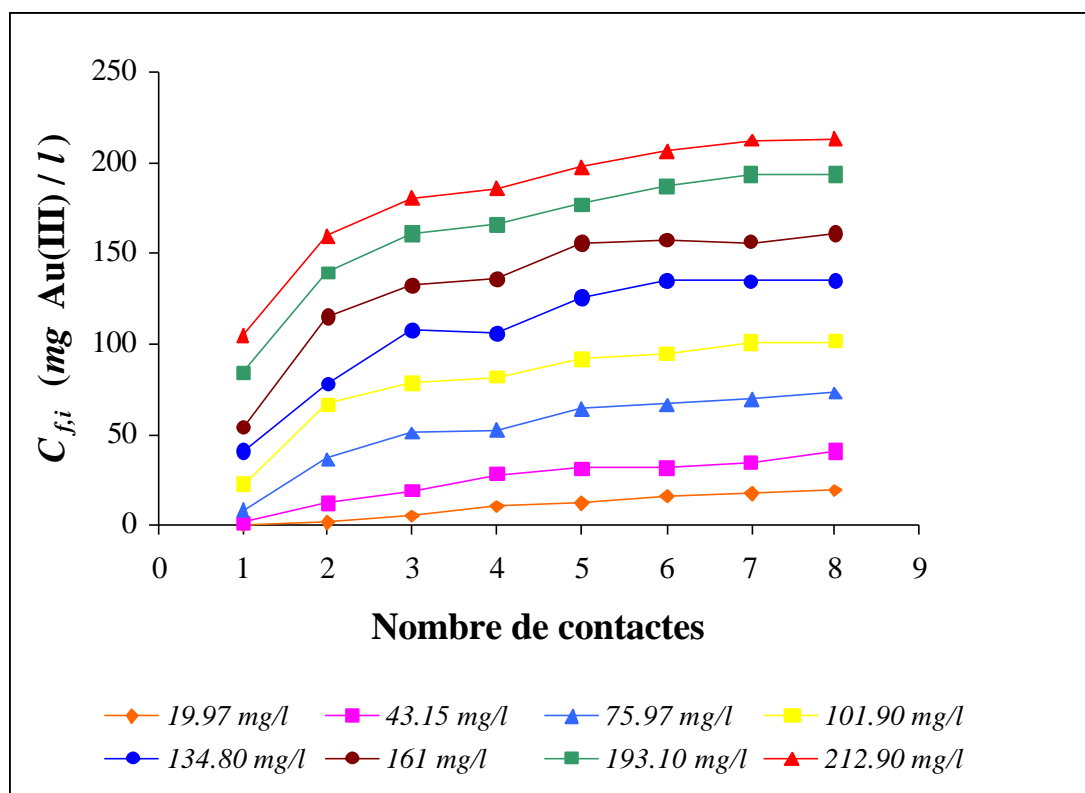


Figura 2.3 Concentració d'Au(III) en la dissolució en funció del nombre de contactes

A la figura 2.3 es pot apreciar com en tots els casos la major extracció es presenta en els tres primers contactes, mentre que en els successius contactes l'extracció es va reduint i la concentració final és pràcticament la inicial.

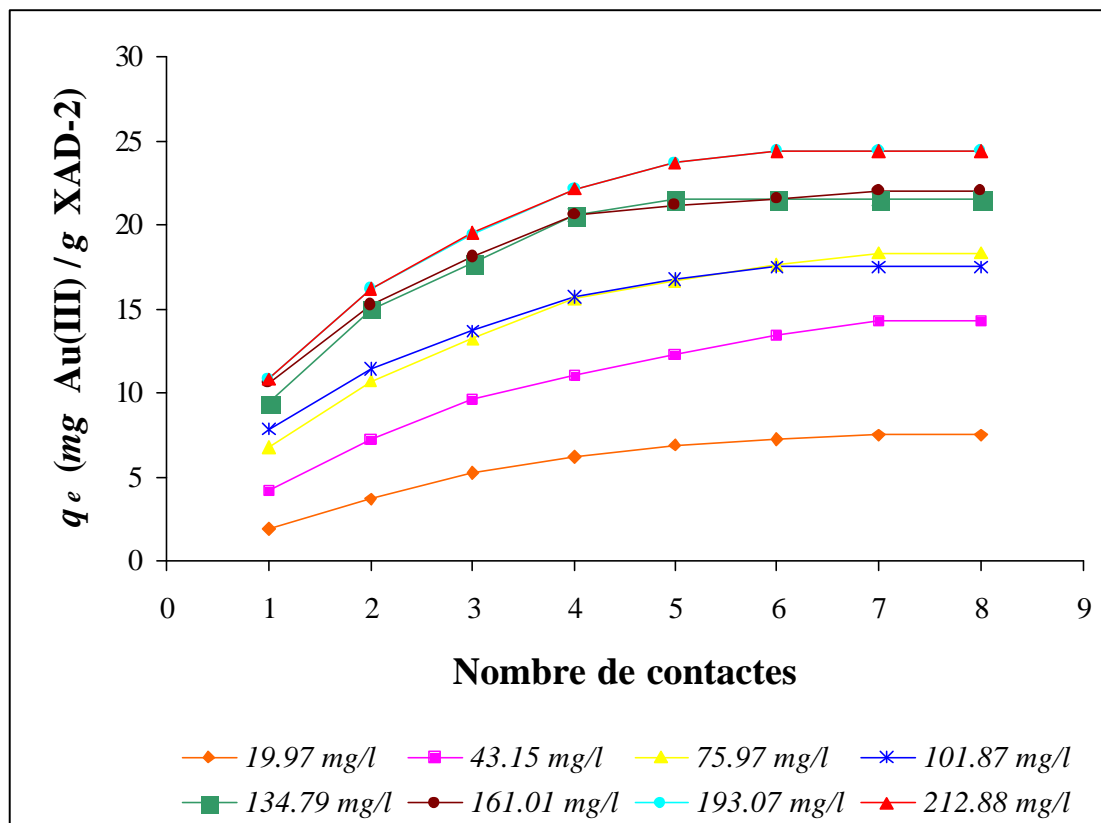


Figura 2.4 Quantitat d' Au(III) adsorbida en la resina en funció del nombre de contactes

A la figura 2.4, s'observa que en cadascun dels vuit contactes la quantitat d'or adsorbida ( $q_e$ ) augmenta amb la concentració inicial, encara que no de forma lineal, fins un valor màxim a partir del qual per més que augmentem la concentració inicial i el nombre de contactes la resina no adsorbeix més metall.

Tal com es pot veure a les taules 2.7 i 2.8, aquest valor màxim adsorbit per la resina és de  $24.43 \text{ mg Au(III) / g XAD-2}$  que correspon a les concentracions inicials de  $193.07$  i  $212.88 \text{ mg / l}$ .

És important remarcar que en el cas d'haver seguit la metodologia utilitzada per la majoria d'autors, que consisteix en efectuar un sol contacte, la màxima quantitat d'Au(III) adsorbit hauria estat de 10.84 mg Au(III) / g XAD-2 (taules 2.7 i 2.8), quantitat molt inferior a la màxima obtinguda en els nostres experiments.

#### 2.4.2.2 Resultats en columna

Els resultats corresponents als experiments en columna, es presenten en les taules 2.9 i 2.10. A la taula 2.9, a la primera columna hi figura el número d'ordre de les mesures (efectuades cada cinc minuts), a la segona el temps transcorregut des de l'inici de l'experiment, i les cinc columnes restants ens mostren la concentració de la dissolució d'Au(III) que es té en el recipient de recirculació per cada concentració inicial de treball. Les concentracions inicials (39.32, 78.62, 118.01 i 196.03 mg Au(III) / l) venen indicades a la primera fila de la taula.

*Taula 2.9 Evolució de la concentració d'Au(III) amb el temps d'operació per a diferents concentracions inicials*

| <i>i</i> | Temps $t_i$<br>(min) | Concentració d'Au(III) $C(t_i)$ (mg Au(III) / l) |       |        |        |        |
|----------|----------------------|--|-------|--------|--------|--------|
| 0        | 0                    | 39.32  | 78.62 | 118.01 | 157.03 | 196.03 |
| 1        | 5                    | 36.32  | 69.42 | 113.93 | 143.02 | 187.35 |
| 2        | 10                   | 35.71  | 65.34 | 108.14 | 138.20 | 182.48 |
| 3        | 15                   | 33.92  | 64.65 | 98.34  | 133.44 | 174.83 |
| 4        | 20                   | 32.01  | 63.10 | 98.32  | 131.54 | 165.23 |
| 5        | 25                   | 28.74  | 59.81 | 92.18  | 123.92 | 159.65 |
| 6        | 30                   | 26.64  | 56.90 | 85.35  | 122.42 | 157.69 |
| 7        | 35                   | 24.43  | 52.84 | 83.68  | 121.04 | 155.55 |
| 8        | 40                   | 22.72  | 51.75 | 80.91  | 116.76 | 153.40 |
| 9        | 45                   | 22.21  | 48.82 | 79.50  | 112.47 | 149.33 |
| 10       | 50                   | 21.50  | 46.97 | 77.81  | 113.46 | 147.95 |
| 11       | 55                   | 21.22  | 46.62 | 76.54  | 112.42 | 147.32 |
| 12       | 60                   | 21.21  | 46.55 | 76.44  | 112.50 | 147.30 |

En aquesta taula es pot veure el decreixement de la concentració inicial d'Au(III) en la dissolució, en funció del temps, a mesura que la resina va adsorbint metall. S'observa que en tots els casos l'equilibri s'ha obtingut al voltant dels 50 minuts d'operació i que després d'una hora s'arriba a les concentracions residuals indicades en l'última fila de la taula.

Per tal de visualitzar el decreixement de la concentració inicial d'or en la dissolució es representa a la figura 2.5 l'evolució de la concentració ( $C(t_i)$ ) en funció del temps ( $t$ ) per a cada sèrie. En aquesta figura pot apreciar-se que durant els primers 20 minuts és quan s'adsorbeix la màxima quantitat d'or, i a partir d'aquest temps, la concentració disminueix més lentament.

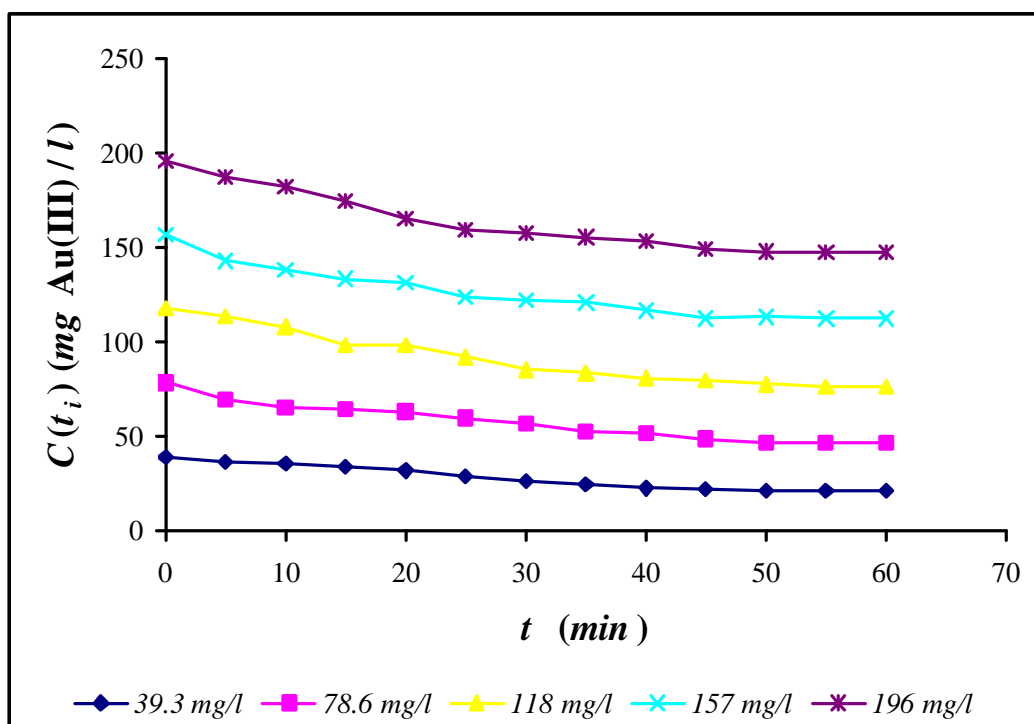


Figura 2.5 Concentració d'Au(III) en la dissolució en funció del temps

A la taula 2.10, es presenta la concentració d'or ( $q(t_i)$ ) en la resina XAD-2 impregnada amb TIBPS en el decurs del temps d'operació. En la primera columna hi figura el número d'ordre de les mesures, a la segona el temps transcorregut des de

l'inici de l'experiment, i les cinc columnes restants ens mostren la concentració d'or en la resina per a cada concentració inicial de treball. Inicialment la quantitat d'or adsorbida en la resina és zero, tal com s'indica a la primera fila de la taula. En el balanç de matèria per calcular  $q(t_i)$  s'ha considerat la pèrdua de volum en la dissolució deguda a l'extracció de mostres (2 ml per cada mostra). Així  $q(t_i)$  es calcula mitjançant la següent expressió:

$$q(t_j) = \frac{\sum_{i=1}^j (C(t_{i-1}) - C(t_i))V(t_i)}{W_{XAD-2}} \quad (2.21)$$

Taula 2.10 Evolució de la concentració d'Au(III) en la resina amb el temps d'operació per a diferents concentracions inicials

| <i>i</i> | Temps $t_i$<br>(min) | Concentració inicial d'or en la dissolució (mg Au(III) / l)    |       |       |       |       |
|----------|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|
|          |                      | 39.3   | 78.6  | 118   | 157   | 196   |
|          |                      | Concentració d'or en la resina $q(t_i)$ (mg Au(III) / g XAD-2) |       |       |       |       |
| 0        | 0                    | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 1        | 5                    | 1.51   | 3.22  | 2.92  | 5.65  | 6.15  |
| 2        | 10                   | 1.82   | 5.71  | 5.43  | 8.28  | 8.52  |
| 3        | 15                   | 2.70   | 7.02  | 8.87  | 10.85 | 11.63 |
| 4        | 20                   | 3.61   | 7.73  | 9.81  | 12.73 | 15.31 |
| 5        | 25                   | 5.12   | 9.36  | 12.79 | 16.42 | 18.06 |
| 6        | 30                   | 6.02   | 10.74 | 15.94 | 17.12 | 18.07 |
| 7        | 35                   | 7.06   | 12.69 | 16.72 | 17.77 | 20.08 |
| 8        | 40                   | 7.75   | 13.12 | 18.04 | 19.84 | 21.01 |
| 9        | 45                   | 7.92   | 14.41 | 18.67 | 21.82 | 23.08 |
| 10       | 50                   | 8.22   | 15.36 | 19.48 | 21.49 | 23.78 |
| 11       | 55                   | 8.31   | 15.48 | 20.08 | 21.88 | 24.29 |
| 12       | 60                   | 8.32   | 15.50 | 20.10 | 21.90 | 24.30 |

Tal com es pot veure a la taula 2.10, la quantitat d'Au(III) que adsorbeix la resina es va incrementant a mesura que avança el procés d'adsorció per a cada concentració inicial emprada. Aquesta concentració augmenta amb la concentració inicial i arriba fins a la quantitat de  $24.30 \text{ mg d'Au(III) / g XAD-2}$  per a la concentració inicial de  $196 \text{ mg d'Au(III) / l}$ . Per tant, es pot dir que la resina està pràcticament colmatada, ja que coincideix amb el valor màxim obtingut en els experiments en batch, indicat a la taula 2.8 ( $24.43 \text{ mg d'Au(III) / g XAD-2}$ ).

Per tal de visualitzar els resultats anteriors s'han representat a la figura 2.6. En tots els casos es pot apreciar en tots els casos que l'equilibri s'obté al voltant dels 50 minuts d'operació.

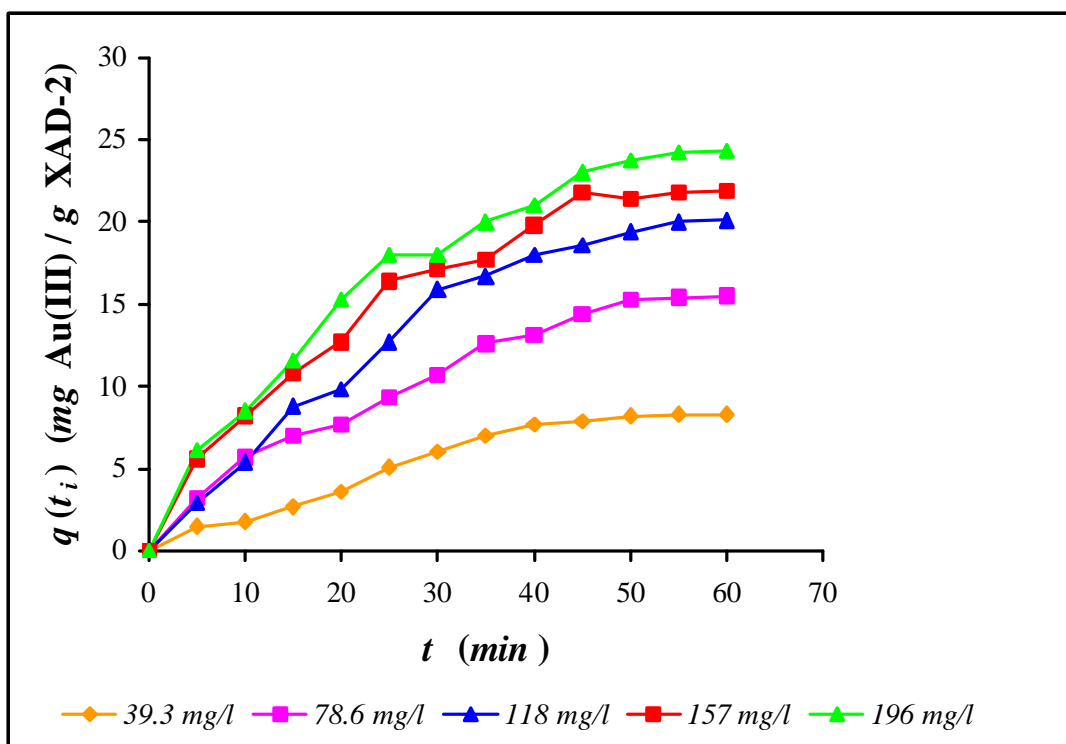


Figura 2.6 Concentració d'Au(III) en la resina en funció del temps

### 2.4.3 Tractament de les dades

Prenent els punts d'equilibri corresponents al primer contacte, tal com es fa usualment, s'ha procedit a l'obtenció de la isoterma d'adsorció, mirant a quin model d'isoterma dels esmentats en els apartats 2.2.1 i 2.2.2 s'ajustaven millor les dades.

Emprant el programa SPSS 7.5 per a Windows, els resultats es poden veure a la taula 2.11 on s'hi troben els paràmetres obtinguts per a les isoterms de Langmuir, BET, Freundlich i Zhou.

*Taula 2.11 Isotermes amb dos paràmetres corresponents a l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2*

|                     | <b>Langmuir</b>         |       | <b>BET</b>                                      |           | <b>Freundlich</b> |        | <b>Zhou</b>         |        |
|---------------------|-------------------------|-------|---|-----------|-------------------|--------|---------------------|--------|
| Equació d'equilibri | $q_e = \frac{AC}{1+bC}$ |       | $q_e = \frac{BCq_m}{(C_0 - C)[1+(B-1)(C/C_0)]}$ |           | $q_e = KC^{1/n}$  |        | $q_e = a + b \ln C$ |        |
| $R^2$               | 0.9954                  |       | 0.9486  |           | 0.8840            |        | 0.9700              |        |
| Constants           | $A$                     | 1.967 | $B$   | - 14.1642 | $K$               | 2.8554 | $a$                 | 2.7835 |
|                     | $b$                     | 0.172 | $q_m$   | 0.0491    | $n$               | 3.1776 | $b$                 | 1.7987 |

En el cas dels models d'isotermes amb tres paràmetres, Redlich i Jossens, els resultats obtinguts, emprant el mateix programa informàtic SPSS 7.5 per a Windows, es troben a la taula 2.12.

Taula 2.12 *Isotermes amb tres paràmetres corresponents a l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2*

|                     |     | <b>Redlich-Peterson</b>   | <b>Jossens-Myers</b>             |         |
|---------------------|-----|---------------------------|----------------------------------|---------|
| Equació d'equilibri |     | $q_e = \frac{AC}{1+BC^r}$ | $C = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p)$ |         |
| $R^2$               |     | 0.968                     | 0.716                            |         |
| Constants           | $A$ | 5.7698                    | $H$                              | 10.0861 |
|                     | $B$ | 1.0367                    | $F$                              | 3.0693  |
|                     | $r$ | 0.8466                    | $p$                              | 0.1446  |

Vistos els resultats, el model d'isoterma que millor ajusta les dades és el de Langmuir ( $R^2 = 0.9954$ ).

Així, l'equació de la isoterma de Langmuir obtinguda pels primers punts d'equilibri corresponents al primer contacte realitzat en batch, i que a partir d'ara s'anomenarà Isoterma Langmuir 1, és la següent:

$$q_e = \frac{1.967 C}{1+0.172 C} \quad (2.22)$$

A la figura 2.7 es representen els punts d'equilibri corresponents al primer contacte i la Isoterma Langmuir 1 on es pot veure que l'ajust és satisfactori.



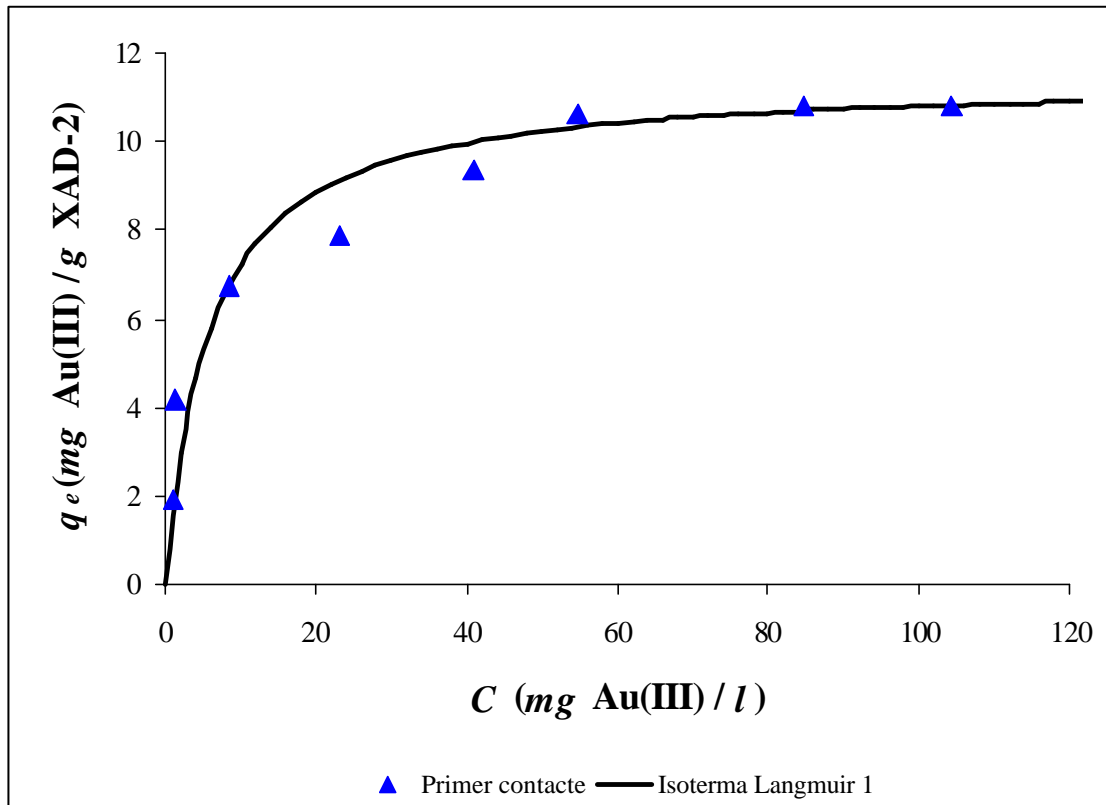


Figura 2.7 Isoterma Langmuir 1 calculada amb els punts d'equilibri del primer contacte en batch

Ara bé, nosaltres disposem de més punts d'equilibri. Si es representen en una mateixa figura juntament amb la Isoterma Langmuir 1 (figura 2.8), es pot veure que tots els punts cauen per damunt de la isoterma calculada, i per tant, aquesta només pot explicar els punts d'equilibri corresponents al primer contacte.

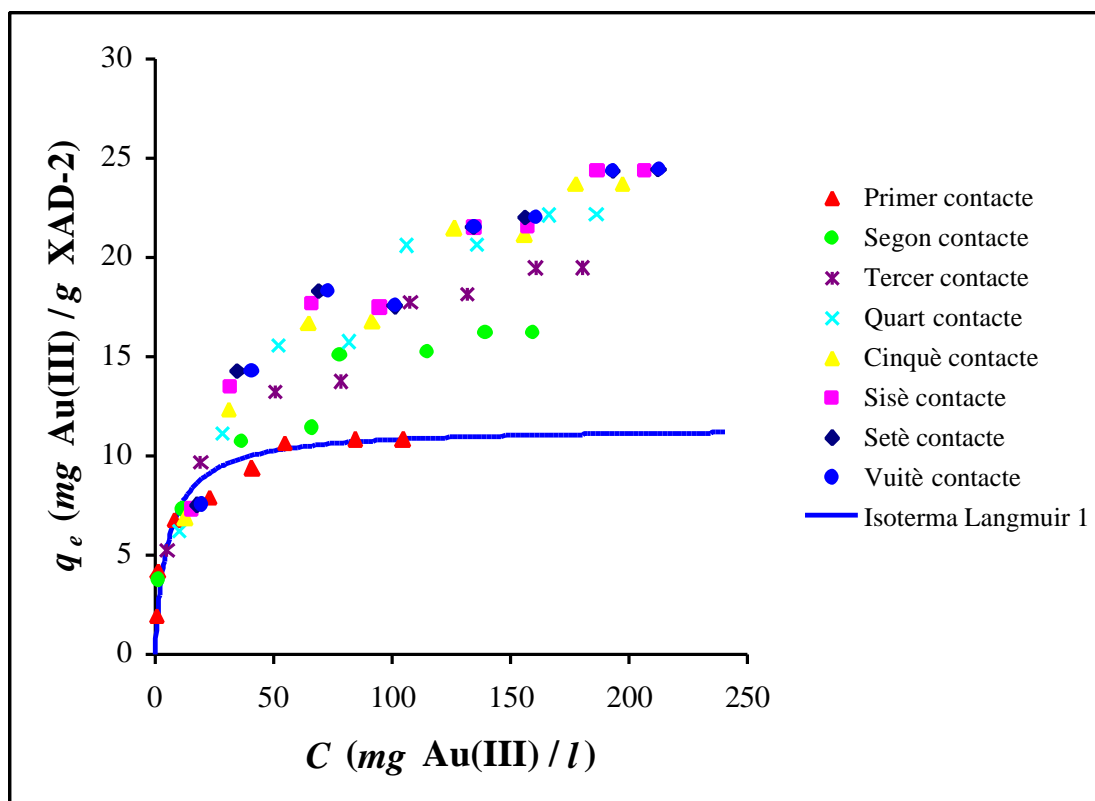


Figura 2.8 Tots els punts d'equilibri en batch i la Isoterma Langmuir1

Per tal d'esbrinar si hi ha una isoterma capaç d'explicar d'una manera global tots els punts d'equilibri obtinguts en els diferents contactes, s'ha procedit a calcular les isoterms corresponents a cada contacte i també la isoterma tenint en compte conjuntament tots els punts d'equilibri.

Si es consideren els punts d'equilibri corresponents al segon contacte (quan la resina ja té una certa precàrrega d'Au(III)), l'equació de la isoterma de Langmuir que s'obté per aquesta sèrie és:

$$q_e = \frac{0.9785 C}{1 + 0.0552 C} \quad (2.23)$$

amb una  $R^2 = 0.9757$ , i que s'anomena Isoterma Langmuir 2.

A la figura 2.9 es representen tots els punts d'equilibri en batch i les Isotermes Langmuir 1 i 2. Es pot veure, a l'igual que succeïa en el cas anterior, que aquesta isoterma ajusta satisfactòriament els punts d'equilibri del segon contacte, però no a tots els obtinguts.

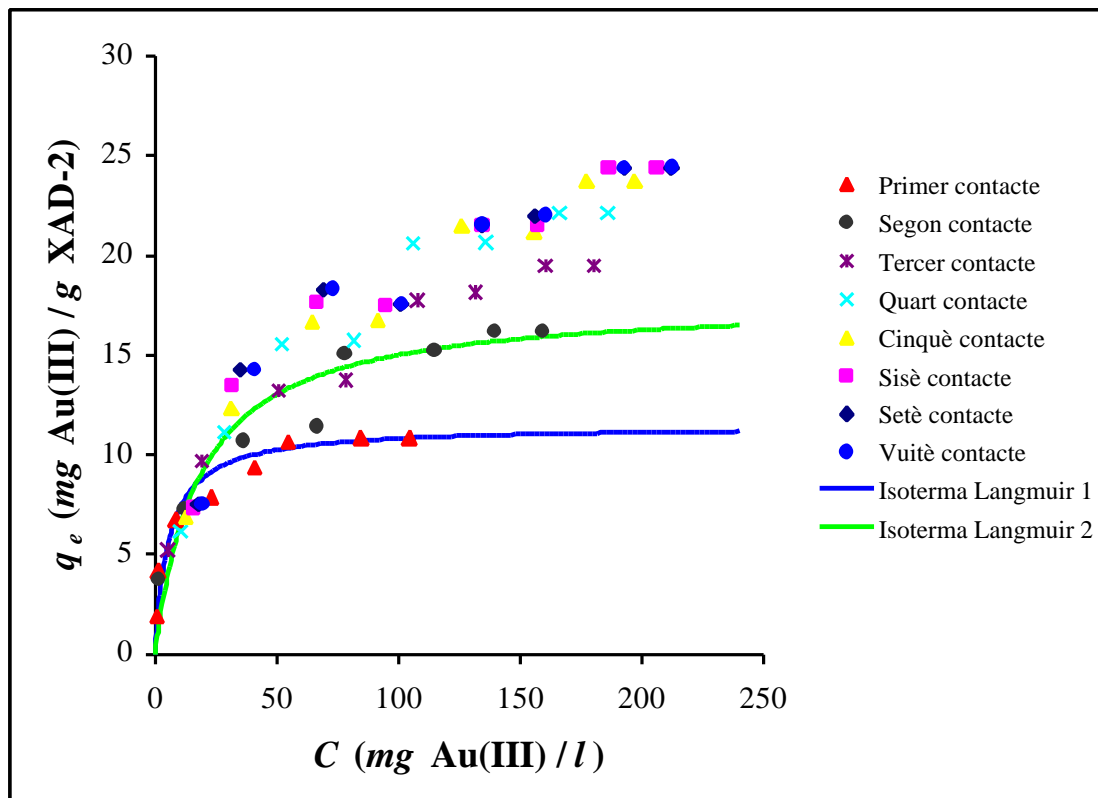


Figura 2.9 Isotermes 1er i 2on contacte amb tots els punts d'equilibri en batch

Si es continuen calculant la resta d'isotermes pels successius punts d'equilibri obtinguts en els contactes posteriors al segon, s'obté un feix de corbes, cada una per damunt de l'anterior (figura 2.10), cadascuna d'elles ajusta satisfactòriament els punts d'equilibri del contacte corresponent, però, tampoc cap d'elles pot explicar globalment l'equilibri del sistema.

A la figura 2.10 es poden veure totes les isoterms calculades pels diferents contactes realitzats. Per tal de visualitzar-les millor, només s'han dibuixat les corbes corresponents a cada contacte sense representar els punts d'equilibri obtinguts.

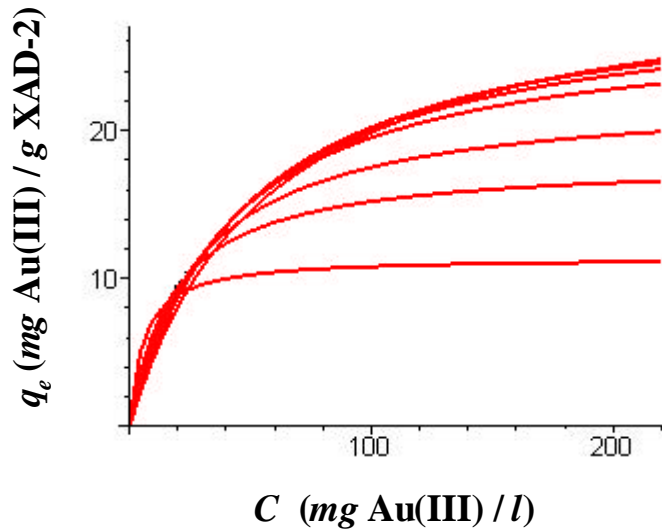


Figura 2.10 *Isoterms Langmuir de tots els contactes en batch*

Atés que contacte per contacte no s'ha obtingut una isoterma que expliqui satisfactòriament tots els punts d'equilibri, prenent conjuntament tots aquests punts s'han ajustat a la isoterma que s'anomena Isoterma Langmuir T, d'equació:

$$q_e = \frac{0.6006 C}{1 + 0.0231 C} \quad (2.24)$$

amb un coeficient de correlació  $R^2 = 0.8494$ , que indica que l'ajust no és del tot satisfactori.

A la figura 2.11 s'ha representat aquesta corba, conjuntament amb tots els punts d'equilibri obtinguts en els diferents experiments en batch. Tal i com es pot veure l'ajust que s'ha obtingut explica una mica millor el comportament però no del tot satisfactòriament.

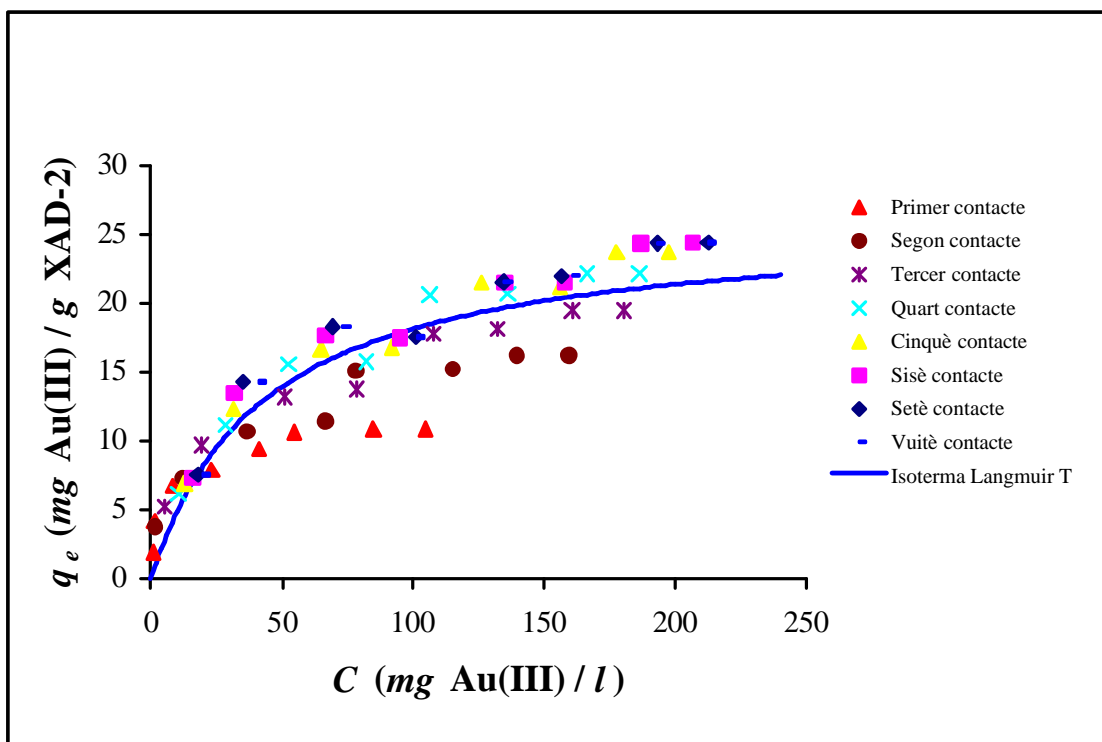


Figura 2.11 Isoterma Langmuir T amb totes les dades d'equilibri en batch

En representar els valors de  $q_e$  calculats mitjançant la Isoterma Langmuir T en front dels valors de  $q_e$  experimentals (figura 2.12) i en ajustar-los a una recta, s'observa una gran dispersió dels punts. Aquesta recta es desvia notablement de la bisectriu del primer quadrant, el que reafirma que la Isoterma Langmuir T tampoc explica satisfactòriament el fenomen global d'equilibri.

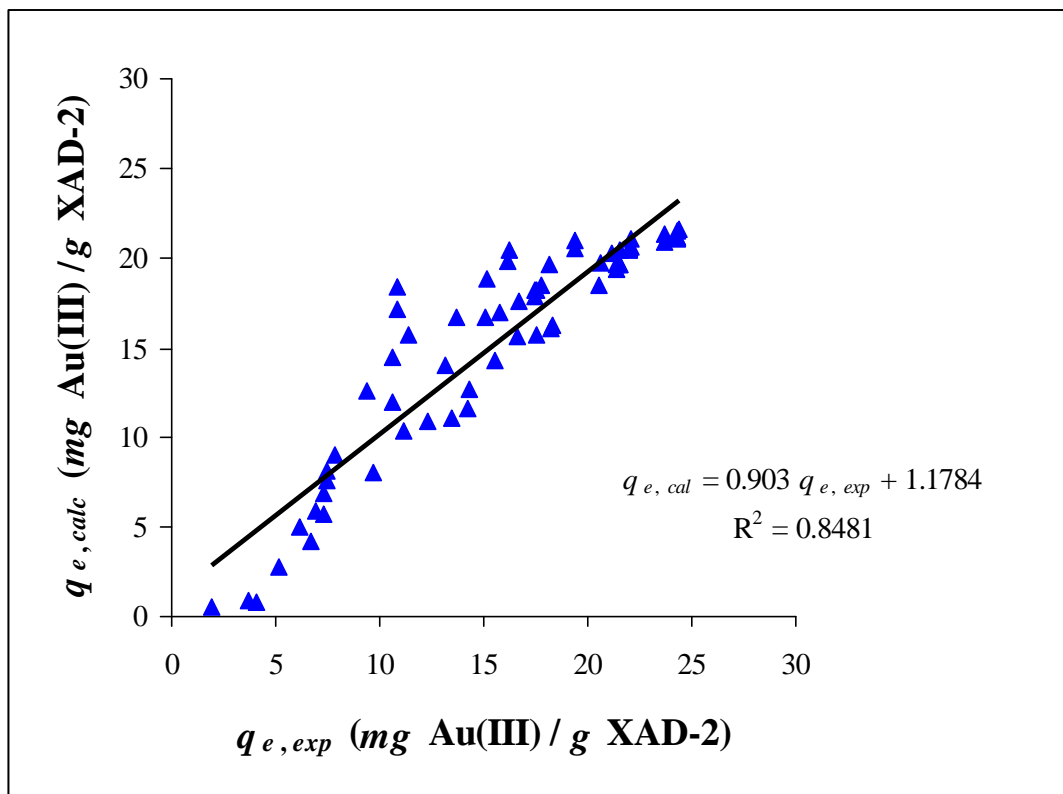


Figura 2.12 Valors calculats i valors experimentals en batch

Una de les altres tècniques experimentals emprada per obtenir les isotermes és mitjançant els experiments en columna.

Si es calcula la isoterma de Langmuir amb les dades d'equilibri obtingudes en columna, última fila de les taules 2.9 i 2.10, l'equació de la isoterma que s'obté és:

$$q_e = \frac{0.6645 C}{1 + 0.0205 C} \quad (2.25)$$

amb un coeficient de correlació  $R^2 = 0.9749$  i que s'anomena Isoterma Langmuir C.

Es pot veure a la figura 2.13, que quan es representen els punts d'equilibri i la Isoterma Langmuir C tampoc explica satisfactòriament l'equilibri que s'està estudiant. Aquesta isoterma, si bé ajusta els punts d'equilibri obtinguts en columna, cau per damunt de la resta de punts d'equilibri dels experiments en batch.

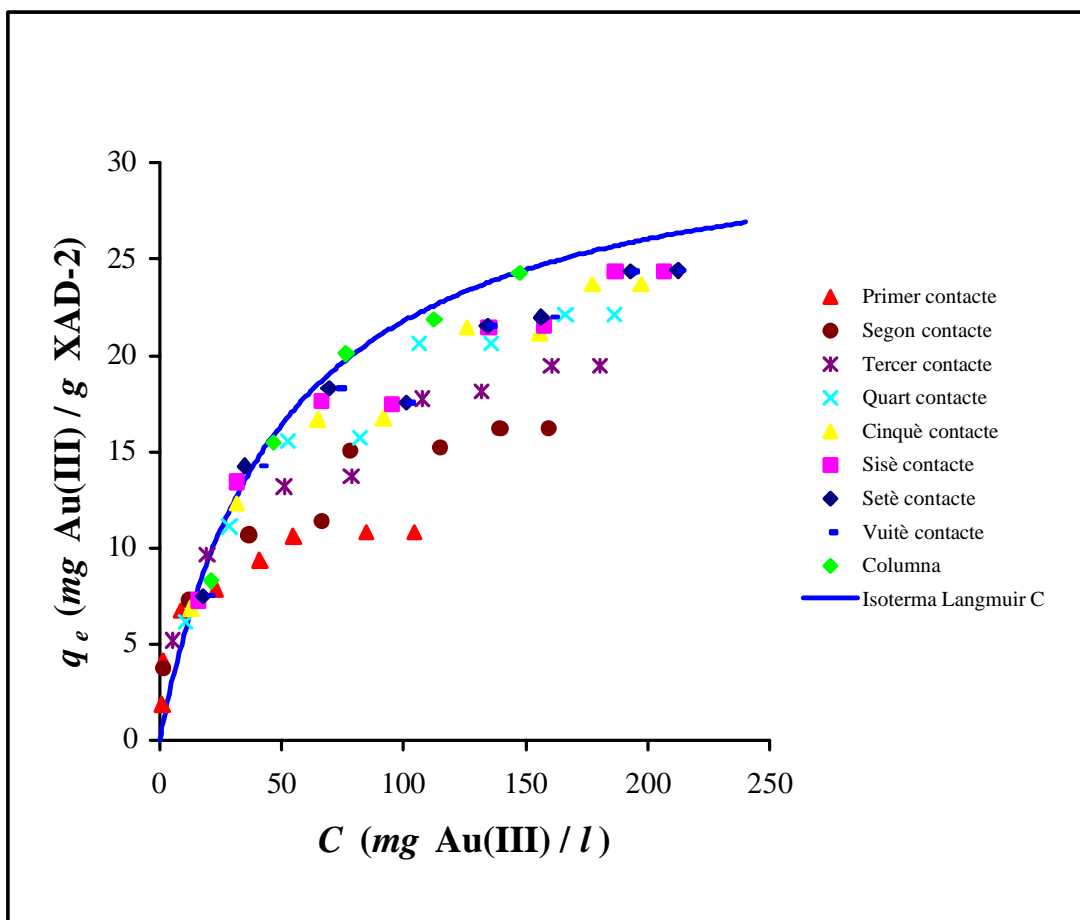


Figura 2.13 Isoterma Langmuir C amb totes les dades d'equilibri

Així, doncs, segons la tècnica experimental emprada s'obtenen isotermes diferents, però, cap d'elles és capaç de descriure el comportament global d'equilibri dels sistemes estudiats.

## 2.5 ISOTERMES ADSORCIÓ DE ZINC AMB EL SISTEMA DEHPA/XAD-2

### 2.5.1 Part Experimental

Pel zinc es va seguir una metodologia experimental similar a l'explicada anteriorment pel cas de l'or en l'apartat 2.4.1. En aquest cas però, l'extractant va ser DEHPA (àcid di-(2-etilhexil) fosfòric) i es van emprar dues mides de partícules de resina XAD-2, de diàmetres:  $d_1 = 840-630 \text{ }\mu\text{m}$  i  $d_2 = 630-400 \text{ }\mu\text{m}$ .

#### 2.5.1.1 Reactius i dissolucions

L'estoc de dissolucions de zinc van ser preparades a partir de  $\text{ZnCl}_2$  del 98% de la firma Panreac dissolt en aigua Mili-Q. El pH en totes les dissolucions va ser pH 6.

L'àcid di-(2-etilhexil)fosfòric (nom comercial DEHPA) provenia de la casa Laboratory Supplies Poole, BH15 1TD (England) i va ser utilitzat sense purificació prèvia.

Les resines Amberlite XAD-2 es varen comprar a Rohm and Haas i varen ser rentades tal i com està explicat en el treball de Villaescusa i col. (1992). La resina es va impregnar seguint el mètode emprat per en Call (1994) mantenint la següent proporció de reactius: 15 g de resina XAD-2 / 5 ml DEHPA / 40 ml d'acetona. L'acetona (Panreac) va ser utilitzada sense purificació prèvia. Aquest procediment es va utilitzar per a impregnar resina de les dues mides de partícula emprades en aquest estudi, 840-630 i 630-400  $\mu\text{m}$ .

Els patrons de Zn(II) per a Absorció Atòmica van ésser preparats a partir d'un dissolució patró de 1000 mg / l (Carlo Erba).



### 2.5.1.2 Aparells

Els aparells utilitzats van ser els mateixos que s'especifiquen en l'apartat 2.4.1.2.

### 2.5.1.3 Metodologia en batch

Es van posar en contacte 0.2 grams de resina impregnada dels dos diàmetres utilitzats ( $d_1 = 840\text{-}630 \text{ }\mu\text{m}$  i  $d_2 = 630\text{-}400 \text{ }\mu\text{m}$ ) amb  $20 \text{ cm}^3$  de dissolucions de Zn(II) de diferents concentracions: 10.25, 40.34, 71.59, 102.27, 132.95 i 162.50  $\text{mg} / \text{l}$ , pel diàmetre  $d_1$ , i de 10.25, 40.74, 71.92, 102.27, 133.50 i 164.50  $\text{mg} / \text{l}$  pel diàmetre  $d_2$  i es van agitar durant 24 hores, temps necessari per a que el sistema assolís l'equilibri.

Després de la filtració de la resina, el filtrat es guardava per a determinar per Absorció Atòmica la concentració de zinc residual en la dissolució. La resina del filtre es tornava a posar en contacte amb  $20 \text{ cm}^3$  de la dissolució inicial i es repetia l'operació fins que després de diversos contactes la resina ja no adsorbia més zinc. Per cada concentració inicial de zinc es varen fer un total de disset contactes.

La quantitat de zinc adsorbida per la resina es va determinar per diferència entre la concentració inicial i la concentració en el filtrat. En alguns casos, el zinc adsorbit en la resina (fase orgànica) es va desadsorbir amb dissolucions aquoses àcides per tal de verificar el balanç de matèria.

La mateixa metodologia es va emprar per a les dues mides de grandària de partícula estudiades.

Tots els experiments es van fer per duplicat i a una temperatura constant  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.5.1.4 Metodologia en columna

La metodologia seguida i la instal·lació experimental utilitzada en els experiments en columna va ser la mateixa que en el cas de l'Au(III) (veure apartat 2.4.1.4).

Les dissolucions inicials de Zn(II) utilitzades varen ser de 9.43, 36.96, 70.24, 97.62, 130.95, 158.33, 189.54, 218.45 i 248.21  $mg / l$  pel diàmetre  $d_1$ ; i de 9.43, 38.69, 65.48, 97.62, 130.95, 158.33, 188.81, 218.45 i 248.21  $mg / l$  pel diàmetre  $d_2$ . El volum de dissolució de Zn(II) que es va passar amb recirculació per la columna va ser de 100  $cm^3$ . L'operació va durar 80  $min$ . El mateix procediment es va utilitzar per a ambdós mides de partícula.

## 2.5.2 Resultats

Igual que en el cas de l'or, per tal de simplificar la nomenclatura en les taules i en les gràfiques de resultats experimentals, quan s'indica g de XAD-2 s'entendrà que és la quantitat de resina XAD-2 impregnada.

### 2.5.2.1 Resultats en batch

#### 2.5.2.1.1 Diàmetre 840-630 $mm$

Els resultats dels experiments en batch, pel diàmetre de partícula 840-630  $mm$ , corresponents a les sis diferents concentracions inicials de zinc es presenten en les taules 2.13-2.18. En aquestes taules s'hi troba: la concentració inicial de metall  $C_0$ , expressada en  $mg Zn(II) / l$ , el nombre de contacte  $i$ , la concentració final d'equilibri per cada contacte  $C_{fi}$ , expressada també en  $mg Zn(II) / l$ , la quantitat de Zn(II) adsorbit en cada contacte  $\Delta q$ , en  $mg Zn(II) / g XAD-2$ , i la quantitat total adsorbida al final del contacte tenint en compte la quantitat acumulada de l'etapa anterior,  $q_{e,i}$  expressada també en  $mg Zn(II) / g XAD-2$ .

Aquesta quantitat ( $q_{e,i}$ ) es calcula, igual que en el cas de l'or, mitjançant la expressió (2.20):

$$q_{e,i} = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n (C_0 - C_{f,i}) \right] \cdot V}{W_{XAD-2}}$$

essent, en aquest cas,  $V$  el volum de la dissolució de Zn(II) en litres i  $W_{XAD-2}$  la quantitat de resina impregnada en grams.

Taula 2.13 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 mm ( $C_0 = 10.25$  mg Zn(II)/l)

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 10.25                | 1   | 1.25                     | 0.90                      | 0.90                           |
|                      | 2   | 2.12                     | 0.81                      | 1.71                           |
|                      | 3   | 3.05                     | 0.72                      | 2.43                           |
|                      | 4   | 3.98                     | 0.63                      | 3.06                           |
|                      | 5   | 4.86                     | 0.54                      | 3.60                           |
|                      | 6   | 5.55                     | 0.47                      | 4.07                           |
|                      | 7   | 6.21                     | 0.40                      | 4.47                           |
|                      | 8   | 6.97                     | 0.33                      | 4.80                           |
|                      | 9   | 7.05                     | 0.32                      | 5.12                           |
|                      | 10  | 7.91                     | 0.23                      | 5.36                           |
|                      | 11  | 8.23                     | 0.20                      | 5.56                           |
|                      | 12  | 9.05                     | 0.12                      | 5.68                           |
|                      | 13  | 9.96                     | 0.03                      | 5.71                           |
|                      | 14  | 10.07                    | 0.02                      | 5.72                           |
|                      | 15  | 10.18                    | 0.01                      | 5.73                           |
|                      | 16  | 10.20                    | 0.00                      | 5.74                           |
|                      | 17  | 10.20                    | 0.00                      | 5.74                           |

Taula 2.14 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 mm ( $C_0 = 40.34$  mg Zn(II)/l)

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 40.34                | 1   | 9.00                     | 3.13                      | 3.13                           |
|                      | 2   | 19.00                    | 2.13                      | 5.27                           |
|                      | 3   | 22.16                    | 1.82                      | 7.09                           |
|                      | 4   | 29.51                    | 1.08                      | 8.17                           |
|                      | 5   | 31.94                    | 0.84                      | 9.01                           |
|                      | 6   | 33.68                    | 0.67                      | 9.68                           |
|                      | 7   | 35.42                    | 0.49                      | 10.17                          |
|                      | 8   | 34.72                    | 0.56                      | 10.73                          |
|                      | 9   | 36.11                    | 0.42                      | 11.15                          |
|                      | 10  | 37.64                    | 0.27                      | 11.42                          |
|                      | 11  | 38.19                    | 0.22                      | 11.64                          |
|                      | 12  | 38.89                    | 0.15                      | 11.78                          |
|                      | 13  | 39.72                    | 0.06                      | 11.84                          |
|                      | 14  | 40.15                    | 0.02                      | 11.86                          |
|                      | 15  | 40.25                    | 0.01                      | 11.87                          |
|                      | 16  | 40.30                    | 0.00                      | 11.88                          |
|                      | 17  | 40.32                    | 0.00                      | 11.88                          |

Taula 2.15 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 mm ( $C_0 = 71.59$  mg Zn(II)/l)

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 71.59                | 1   | 25.71                    | 4.59                      | 4.59                           |
|                      | 2   | 42.14                    | 2.95                      | 7.53                           |
|                      | 3   | 53.68                    | 1.79                      | 9.32                           |
|                      | 4   | 57.58                    | 1.40                      | 10.73                          |
|                      | 5   | 61.36                    | 1.02                      | 11.75                          |
|                      | 6   | 65.15                    | 0.64                      | 12.39                          |
|                      | 7   | 66.67                    | 0.49                      | 12.88                          |
|                      | 8   | 68.18                    | 0.34                      | 13.23                          |
|                      | 9   | 69.70                    | 0.19                      | 13.41                          |
|                      | 10  | 70.45                    | 0.11                      | 13.53                          |
|                      | 11  | 71.50                    | 0.01                      | 13.54                          |
|                      | 12  | 71.57                    | 0.00                      | 13.54                          |
|                      | 13  | 71.57                    | 0.00                      | 13.54                          |
|                      | 14  | 71.57                    | 0.00                      | 13.54                          |
|                      | 15  | 71.57                    | 0.00                      | 13.54                          |
|                      | 16  | 71.57                    | 0.00                      | 13.54                          |
|                      | 17  | 71.57                    | 0.00                      | 13.54                          |

Taula 2.16 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 mm ( $C_0 = 102.27$  mg Zn(II)/l)

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 102.27               | 1   | 47.22                    | 5.51                      | 5.51                           |
|                      | 2   | 74.32                    | 2.80                      | 8.30                           |
|                      | 3   | 85.14                    | 1.71                      | 10.01                          |
|                      | 4   | 89.19                    | 1.31                      | 11.32                          |
|                      | 5   | 92.78                    | 0.95                      | 12.27                          |
|                      | 6   | 94.44                    | 0.78                      | 13.05                          |
|                      | 7   | 96.11                    | 0.62                      | 13.67                          |
|                      | 8   | 100.00                   | 0.23                      | 13.90                          |
|                      | 9   | 101.71                   | 0.06                      | 13.95                          |
|                      | 10  | 102.20                   | 0.01                      | 13.96                          |
|                      | 11  | 102.23                   | 0.00                      | 13.96                          |
|                      | 12  | 102.23                   | 0.00                      | 13.96                          |
|                      | 13  | 102.23                   | 0.00                      | 13.96                          |
|                      | 14  | 102.23                   | 0.00                      | 13.96                          |
|                      | 15  | 102.23                   | 0.00                      | 13.96                          |
|                      | 16  | 102.23                   | 0.00                      | 13.96                          |
|                      | 17  | 102.23                   | 0.00                      | 13.96                          |

Taula 2.17 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 mm ( $C_0 = 132.95$  mg Zn(II)/l)

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 132.95               | 1   | 51.43                    | 8.15                      | 8.15                           |
|                      | 2   | 107.14                   | 2.58                      | 10.73                          |
|                      | 3   | 113.57                   | 1.94                      | 12.67                          |
|                      | 4   | 125.71                   | 0.72                      | 13.40                          |
|                      | 5   | 127.71                   | 0.52                      | 13.92                          |
|                      | 6   | 128.57                   | 0.44                      | 14.36                          |
|                      | 7   | 129.14                   | 0.38                      | 14.74                          |
|                      | 8   | 131.43                   | 0.15                      | 14.89                          |
|                      | 9   | 132.86                   | 0.01                      | 14.90                          |
|                      | 10  | 132.86                   | 0.00                      | 14.91                          |
|                      | 11  | 132.86                   | 0.00                      | 14.91                          |
|                      | 12  | 132.86                   | 0.00                      | 14.91                          |
|                      | 13  | 132.86                   | 0.00                      | 14.91                          |
|                      | 14  | 132.86                   | 0.00                      | 14.91                          |
|                      | 15  | 132.86                   | 0.00                      | 14.91                          |
|                      | 16  | 132.86                   | 0.00                      | 14.91                          |
|                      | 17  | 132.86                   | 0.00                      | 14.91                          |

Taula 2.18 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 mm ( $C_0 = 162.50$  mg Zn(II)/l)

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 162.50               | 1   | 80.11                    | 8.24                      | 8.24                           |
|                      | 2   | 139.77                   | 2.27                      | 10.51                          |
|                      | 3   | 143.18                   | 1.93                      | 12.44                          |
|                      | 4   | 146.59                   | 1.59                      | 14.04                          |
|                      | 5   | 151.14                   | 1.14                      | 15.17                          |
|                      | 6   | 153.41                   | 0.91                      | 16.08                          |
|                      | 7   | 158.64                   | 0.39                      | 16.47                          |
|                      | 8   | 160.23                   | 0.23                      | 16.69                          |
|                      | 9   | 160.68                   | 0.18                      | 16.88                          |
|                      | 10  | 162.50                   | 0.00                      | 16.88                          |
|                      | 11  | 161.36                   | 0.11                      | 16.99                          |
|                      | 12  | 162.50                   | 0.00                      | 16.99                          |
|                      | 13  | 162.50                   | 0.00                      | 16.99                          |
|                      | 14  | 162.50                   | 0.00                      | 16.99                          |
|                      | 15  | 162.50                   | 0.00                      | 16.99                          |
|                      | 16  | 162.50                   | 0.00                      | 16.99                          |
|                      | 17  | 162.50                   | 0.00                      | 16.99                          |

En general, com en el cas de l'or, en totes les taules s'observa que el major percentatge d'extracció té lloc en els primers contactes. Aquest fet es pot veure amb el valor de  $\Delta q$  que inicialment és important i va disminuint amb els successius contactes fins que arriba a ser nul·la i la concentració de la dissolució ( $C_{f,i}$ ) pràcticament coincideix amb la concentració inicial. Conseqüència d'això la quantitat de zinc adsorbit ( $q_{e,i}$ ) al començament augmenta, encara que no de forma proporcional, i a partir dels sisè contacte esdevé pràcticament constant. L'explicació d'aquest fet és que en el primer contacte la resina no conté metall i en els successius ja té inicialment una certa precàrrega fins que arriba un moment en que la resina no adsorbeix més metall.

A les taules 2.19 i 2.20, per a interpretar millor els resultats, es presenten les concentracions residuals al final de cada contacte ( $C_{f,i}$ ) i les quantitats de zinc adsorbides ( $q_e$ ) corresponents a cadascuna de les concentracions inicials obtingudes en els successius contactes.

Taula 2.19 Evolució de la concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del nombre de contactes pel diàmetre 840-630 mm

| $C_0$ (mg Zn(II)/l) | 10.25                | 40.34                | 71.59                | 102.27               | 132.95               | 162.50               |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $i$                 | $C_1$<br>mg Zn(II)/l | $C_2$<br>mg Zn(II)/l | $C_3$<br>mg Zn(II)/l | $C_4$<br>mg Zn(II)/l | $C_5$<br>mg Zn(II)/l | $C_6$<br>mg Zn(II)/l |
| 1                   | 1.25                 | 9.00                 | 25.71                | 47.22                | 51.43                | 80.11                |
| 2                   | 2.12                 | 19.00                | 42.14                | 74.32                | 107.14               | 139.77               |
| 3                   | 3.05                 | 22.16                | 53.68                | 85.14                | 113.57               | 143.18               |
| 4                   | 3.98                 | 29.51                | 57.58                | 89.19                | 125.71               | 146.59               |
| 5                   | 4.86                 | 31.94                | 61.36                | 92.78                | 127.71               | 151.14               |
| 6                   | 5.55                 | 33.68                | 65.15                | 94.44                | 128.57               | 153.41               |
| 7                   | 6.21                 | 35.42                | 66.67                | 96.11                | 129.14               | 158.64               |
| 8                   | 6.97                 | 34.72                | 68.18                | 100.00               | 131.43               | 160.23               |
| 9                   | 7.05                 | 36.11                | 69.70                | 101.71               | 132.86               | 160.68               |
| 10                  | 7.91                 | 37.64                | 70.45                | 102.20               | 132.86               | 162.50               |
| 11                  | 8.23                 | 38.19                | 71.50                | 102.23               | 132.86               | 161.36               |
| 12                  | 9.05                 | 38.89                | 71.57                | 102.23               | 132.86               | 162.50               |
| 13                  | 9.96                 | 39.72                | 71.57                | 102.23               | 132.86               | 162.50               |
| 14                  | 10.07                | 40.15                | 71.57                | 102.23               | 132.86               | 162.50               |
| 15                  | 10.18                | 40.25                | 71.57                | 102.23               | 132.86               | 162.50               |
| 16                  | 10.20                | 40.30                | 71.57                | 102.23               | 132.86               | 162.50               |
| 17                  | 10.20                | 40.32                | 71.57                | 102.23               | 132.86               | 162.50               |

Taula 2.20 Evolució de la concentració de Zn(II) en la resina en funció del nombre de contactes pel diàmetre 840-630 mm

| $C_0$ (mg Zn(II)/l) | 10.25                         | 40.34                         | 71.59                         | 102.27                        | 132.95                        | 162.50                        |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $i$                 | $q_1$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_2$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_3$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_4$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_5$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_6$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 |
| 1                   | 0.90                          | 3.13                          | 4.59                          | 5.51                          | 8.15                          | 8.24                          |
| 2                   | 1.71                          | 5.27                          | 7.53                          | 8.30                          | 10.73                         | 10.51                         |
| 3                   | 2.43                          | 7.09                          | 9.32                          | 10.01                         | 12.67                         | 12.44                         |
| 4                   | 3.06                          | 8.17                          | 10.73                         | 11.32                         | 13.40                         | 14.04                         |
| 5                   | 3.60                          | 9.01                          | 11.75                         | 12.27                         | 13.92                         | 15.17                         |
| 6                   | 4.07                          | 9.68                          | 12.39                         | 13.05                         | 14.36                         | 16.08                         |
| 7                   | 4.47                          | 10.17                         | 12.88                         | 13.67                         | 14.74                         | 16.47                         |
| 8                   | 4.80                          | 10.73                         | 13.23                         | 13.90                         | 14.89                         | 16.69                         |
| 9                   | 5.12                          | 11.15                         | 13.41                         | 13.95                         | 14.90                         | 16.88                         |
| 10                  | 5.36                          | 11.42                         | 13.53                         | 13.96                         | 14.91                         | 16.88                         |
| 11                  | 5.56                          | 11.64                         | 13.54                         | 13.96                         | 14.91                         | 16.99                         |
| 12                  | 5.68                          | 11.78                         | 13.54                         | 13.96                         | 14.91                         | 16.99                         |
| 13                  | 5.71                          | 11.84                         | 13.54                         | 13.96                         | 14.91                         | 16.99                         |
| 14                  | 5.72                          | 11.86                         | 13.54                         | 13.96                         | 14.91                         | 16.99                         |
| 15                  | 5.73                          | 11.87                         | 13.54                         | 13.96                         | 14.91                         | 16.99                         |
| 16                  | 5.74                          | 11.88                         | 13.54                         | 13.96                         | 14.91                         | 16.99                         |
| 17                  | 5.74                          | 11.88                         | 13.54                         | 13.96                         | 14.91                         | 16.99                         |

Els valors de  $C$  i de  $q$  de les taules 2.19 i 2.20, s'han representat a les figures 2.14 i 2.15 en funció del nombre de contactes efectuats. En aquestes figures es mostra les concentracions finals ( $C_{f,i}$ ) enfront els nombre de contactes i la concentració de zinc adsorbida en la resina ( $q_e$ ) corresponents a les diferents concentracions de zinc inicials, respectivament.

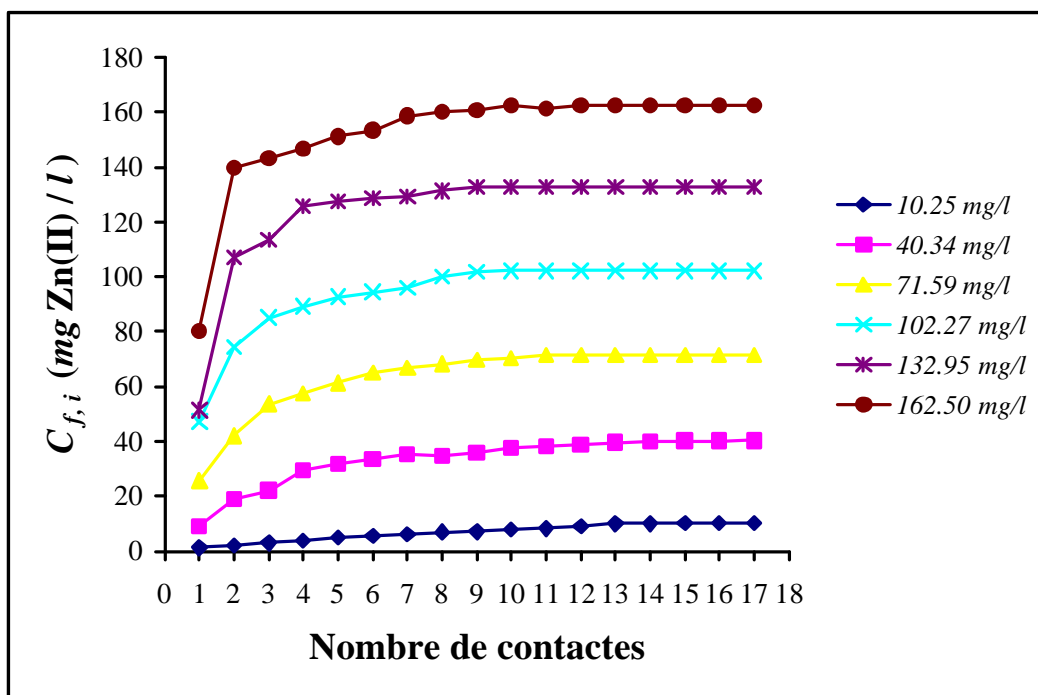


Figura 2.14 Concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del nombre de contactes pel diàmetre 840-630 mm

A la figura 2.14 es pot apreciar com en tots els casos la major extracció es presenta en els primers contactes, mentre que decreix ràpidament en els contactes successius fins que la concentració final és pràcticament la inicial, no hi ha més adsorció la resina està saturada.



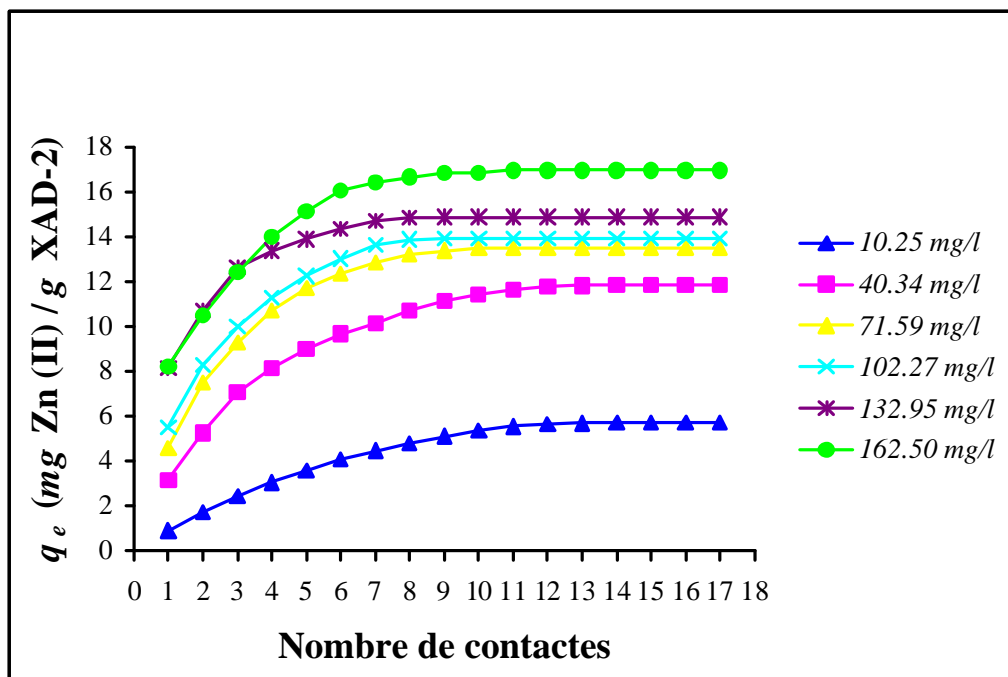


Figura 2.15 Quantitat de Zn(II) adsorbida en la resina en funció del nombre de contactes pel diàmetre 840-630 mm

A la figura 2.15 s'observa que la quantitat adsorbida de zinc augmenta amb el nombre de contactes i amb la concentració inicial, fins arribar a un màxim que depèn de la concentració inicial corresponent. És important remarcar que en el cas d'haver seguit la metodologia utilitzada per la majoria d'autors, que consisteix en efectuar un sol contacte, la màxima quantitat de Zn(II) adsorbida (taula 2.20) hauria estat de 8.24 mg Zn(II) / g XAD-2, mentre que en el nostre cas després dels 17 contactes és de 16.99 mg Zn(II) / g XAD-2, tal com es pot veure en la mateixa taula 2.20, i representa més del doble d'adsorció. Aquest important increment de la quantitat adsorbida en funció del nombre de contactes també s'havia observat en el cas de l'adsorció d'Au(III) amb el sistema TIBPS/XAD-2.

### 2.5.2.1.2 Diàmetre 630-400 $\mu\text{m}$

Els resultats dels experiments en batch, pel diàmetre de resina 630-400  $\mu\text{m}$ , corresponents a les sis diferents concentracions inicials de zinc es presenten a les taules 2.21-2.26. En aquestes taules, com en el cas anterior, s'hi troba: la concentració inicial de treball  $C_0$ , expressada en  $\text{mg Zn(II)} / \text{l}$ , el nombre de contacte  $i$ , la concentració final d'equilibri per cada contacte  $C_{f,i}$ , expressada en  $\text{mg Zn(II)} / \text{l}$ , la quantitat de Zn(II) adsorbit en cada contacte  $\Delta q$ , en  $\text{mg Zn(II)} / \text{g XAD-2}$ , i la quantitat total adsorbida al final del contacte tenint en compte la quantitat acumulada de l'etapa anterior,  $q_{e,i}$  expressada també en  $\text{mg Zn(II)/g XAD-2}$ . Aquesta quantitat ( $q_{e,i}$ ) es calcula també mitjançant la expressió (2.20).

Taula 2.21 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$  ( $C_0 = 10.25 \text{ mg Zn(II)/l}$ )

| $C_0$<br>$\text{mg Zn(II)/l}$ | $i$ | $C_{f,i}$<br>$\text{mg Zn(II)/l}$ | $\Delta q$<br>$\text{mg Zn(II)/g XAD-2}$ | $q_{e,i}$<br>$\text{mg Zn(II)/g XAD-2}$ |
|-------------------------------|-----|-----------------------------------|--|---|
| 10.25                         | 1   | 1.18                              | 0.91                                     | 0.91                                    |
|                               | 2   | 2.18                              | 0.81                                     | 1.71                                    |
|                               | 3   | 3.10                              | 0.72                                     | 2.43                                    |
|                               | 4   | 3.98                              | 0.63                                     | 3.06                                    |
|                               | 5   | 5.01                              | 0.52                                     | 3.58                                    |
|                               | 6   | 5.55                              | 0.47                                     | 4.05                                    |
|                               | 7   | 6.19                              | 0.41                                     | 4.46                                    |
|                               | 8   | 6.97                              | 0.33                                     | 4.78                                    |
|                               | 9   | 7.10                              | 0.32                                     | 5.10                                    |
|                               | 10  | 8.01                              | 0.22                                     | 5.32                                    |
|                               | 11  | 8.23                              | 0.20                                     | 5.53                                    |
|                               | 12  | 9.09                              | 0.12                                     | 5.64                                    |
|                               | 13  | 9.96                              | 0.03                                     | 5.67                                    |
|                               | 14  | 10.05                             | 0.02                                     | 5.69                                    |
|                               | 15  | 10.18                             | 0.01                                     | 5.70                                    |
|                               | 16  | 10.20                             | 0.00                                     | 5.70                                    |
|                               | 17  | 10.20                             | 0.00                                     | 5.71                                    |

Taula 2.22 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$  ( $C_0 = 40.74 \text{ mg Zn(II)/l}$ )

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 40.74                | 1   | 8.18                     | 3.26                      | 3.26                           |
|                      | 2   | 14.12                    | 2.66                      | 5.92                           |
|                      | 3   | 15.69                    | 2.51                      | 8.42                           |
|                      | 4   | 30.61                    | 1.01                      | 9.44                           |
|                      | 5   | 33.72                    | 0.70                      | 10.14                          |
|                      | 6   | 35.34                    | 0.54                      | 10.68                          |
|                      | 7   | 35.81                    | 0.49                      | 11.17                          |
|                      | 8   | 37.03                    | 0.37                      | 11.54                          |
|                      | 9   | 38.72                    | 0.20                      | 11.74                          |
|                      | 10  | 39.39                    | 0.14                      | 11.88                          |
|                      | 11  | 40.07                    | 0.07                      | 11.95                          |
|                      | 12  | 40.27                    | 0.05                      | 11.99                          |
|                      | 13  | 40.41                    | 0.03                      | 12.03                          |
|                      | 14  | 40.74                    | 0.00                      | 12.03                          |
|                      | 15  | 40.61                    | 0.01                      | 12.04                          |
|                      | 16  | 40.74                    | 0.00                      | 12.04                          |
|                      | 17  | 40.74                    | 0.00                      | 12.04                          |

Taula 2.23 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$  ( $C_0 = 71.92 \text{ mg Zn(II)/l}$ )

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 71.92                | 1   | 24.17                    | 4.78                      | 4.78                           |
|                      | 2   | 44.17                    | 2.78                      | 7.55                           |
|                      | 3   | 47.44                    | 2.45                      | 10.00                          |
|                      | 4   | 56.41                    | 1.55                      | 11.55                          |
|                      | 5   | 64.10                    | 0.78                      | 12.33                          |
|                      | 6   | 65.13                    | 0.68                      | 13.01                          |
|                      | 7   | 65.38                    | 0.65                      | 13.66                          |
|                      | 8   | 66.67                    | 0.53                      | 14.19                          |
|                      | 9   | 67.82                    | 0.41                      | 14.60                          |
|                      | 10  | 69.23                    | 0.27                      | 14.87                          |
|                      | 11  | 70.26                    | 0.17                      | 15.03                          |
|                      | 12  | 70.77                    | 0.12                      | 15.15                          |
|                      | 13  | 71.79                    | 0.01                      | 15.16                          |
|                      | 14  | 71.79                    | 0.01                      | 15.17                          |
|                      | 15  | 71.92                    | 0.00                      | 15.18                          |
|                      | 16  | 71.92                    | 0.00                      | 15.18                          |
|                      | 17  | 71.92                    | 0.00                      | 15.18                          |

Taula 2.24 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$  ( $C_0 = 102.27 \text{ mg Zn(II)/l}$ )

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 102.27               | 1   | 41.67                    | 6.06                      | 6.06                           |
|                      | 2   | 71.67                    | 3.06                      | 9.12                           |
|                      | 3   | 79.25                    | 2.30                      | 11.42                          |
|                      | 4   | 83.50                    | 1.88                      | 13.30                          |
|                      | 5   | 93.50                    | 0.88                      | 14.18                          |
|                      | 6   | 96.00                    | 0.63                      | 14.80                          |
|                      | 7   | 98.50                    | 0.38                      | 15.18                          |
|                      | 8   | 99.75                    | 0.25                      | 15.43                          |
|                      | 9   | 101.00                   | 0.13                      | 15.56                          |
|                      | 10  | 101.00                   | 0.13                      | 15.69                          |
|                      | 11  | 102.25                   | 0.00                      | 15.69                          |
|                      | 12  | 102.25                   | 0.00                      | 15.69                          |
|                      | 13  | 102.25                   | 0.00                      | 15.69                          |
|                      | 14  | 102.25                   | 0.00                      | 15.69                          |
|                      | 15  | 102.25                   | 0.00                      | 15.70                          |
|                      | 16  | 102.25                   | 0.00                      | 15.70                          |
|                      | 17  | 102.25                   | 0.00                      | 15.70                          |

Taula 2.25 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$  ( $C_0 = 133.50 \text{ mg Zn(II)/l}$ )

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 133.50               | 1   | 63.33                    | 7.02                      | 7.02                           |
|                      | 2   | 95.50                    | 3.80                      | 10.82                          |
|                      | 3   | 102.79                   | 3.07                      | 13.89                          |
|                      | 4   | 114.88                   | 1.86                      | 15.75                          |
|                      | 5   | 117.91                   | 1.56                      | 17.31                          |
|                      | 6   | 121.86                   | 1.16                      | 18.47                          |
|                      | 7   | 126.51                   | 0.70                      | 19.17                          |
|                      | 8   | 129.07                   | 0.44                      | 19.62                          |
|                      | 9   | 130.23                   | 0.33                      | 19.94                          |
|                      | 10  | 131.16                   | 0.23                      | 20.18                          |
|                      | 11  | 131.16                   | 0.23                      | 20.41                          |
|                      | 12  | 132.09                   | 0.14                      | 20.55                          |
|                      | 13  | 133.49                   | 0.00                      | 20.55                          |
|                      | 14  | 133.49                   | 0.00                      | 20.55                          |
|                      | 15  | 132.79                   | 0.07                      | 20.62                          |
|                      | 16  | 132.56                   | 0.09                      | 20.72                          |
|                      | 17  | 133.49                   | 0.00                      | 20.72                          |

Taula 2.26 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$  ( $C_0 = 164.50 \text{ mg Zn(II)/l}$ )

| $C_0$<br>mg Zn(II)/l | $i$ | $C_{f,i}$<br>mg Zn(II)/l | $Dq$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 | $q_{e,i}$<br>mg Zn(II)/g XAD-2 |
|----------------------|-----|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 164.50               | 1   | 74.33                    | 9.02                      | 9.02                           |
|                      | 2   | 113.33                   | 5.12                      | 14.13                          |
|                      | 3   | 136.05                   | 2.85                      | 16.98                          |
|                      | 4   | 145.35                   | 1.92                      | 18.89                          |
|                      | 5   | 154.65                   | 0.98                      | 19.88                          |
|                      | 6   | 159.30                   | 0.52                      | 20.40                          |
|                      | 7   | 161.63                   | 0.29                      | 20.69                          |
|                      | 8   | 163.95                   | 0.05                      | 20.74                          |
|                      | 9   | 163.72                   | 0.08                      | 20.82                          |
|                      | 10  | 163.02                   | 0.15                      | 20.97                          |
|                      | 11  | 164.42                   | 0.01                      | 20.98                          |
|                      | 12  | 163.95                   | 0.05                      | 21.03                          |
|                      | 13  | 163.95                   | 0.05                      | 21.09                          |
|                      | 14  | 163.95                   | 0.05                      | 21.14                          |
|                      | 15  | 163.95                   | 0.05                      | 21.20                          |
|                      | 16  | 163.95                   | 0.05                      | 21.25                          |
|                      | 17  | 163.95                   | 0.05                      | 21.31                          |

En aquestes taules, també s'observa, com en el cas del diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$ , que el major percentatge d'extracció té lloc en els primers contactes. Aquest fet es pot veure amb el valor de  $\Delta q$  que inicialment és important i va disminuint amb els successius contactes fins que arriba a ser nul·la i la concentració de la dissolució ( $C_{f,i}$ ) pràcticament coincideix amb la concentració inicial. Conseqüència d'això la quantitat de zinc adsorbit ( $q_{e,i}$ ) al començament augmenta, encara que no de forma proporcional, i a partir dels sisè contacte esdevé pràcticament constant. L'explicació d'aquest fet és que en el primer contacte la resina no conté metall i en els successius ja té inicialment una certa precàrrega fins que arriba un moment en que la resina no adsorbeix més metall.

També es pot observar que la quantitat total de Zn(II) adsorbit ( $q_{e,i}$ ) és més gran que en el cas d'emprar la resina de diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$ . Això és degut a que el diàmetre de la partícula és més petit i la superfície de contacte és més gran.

A les taules 2.27 i 2.28, s'ha fet un resum de les dades anteriors per interpretar millor els resultats, i en elles es presenten les concentracions residuals al final de cada contacte ( $C_{f,i}$ ) i les quantitats de zinc adsorbides ( $q_e$ ) corresponents a cadascuna de les concentracions inicials.

*Taula 2.27 Evolució de la concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del nombre de contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$*

| $C_0$ (mg Zn(II)/l) | 10.25                | 40.74                | 71.92                | 102.27               | 133.50               | 164.50               |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $i$                 | $C_1$<br>mg Zn(II)/l | $C_2$<br>mg Zn(II)/l | $C_3$<br>mg Zn(II)/l | $C_4$<br>mg Zn(II)/l | $C_5$<br>mg Zn(II)/l | $C_6$<br>mg Zn(II)/l |
| 1                   | 1.18                 | 8.18                 | 24.17                | 41.67                | 63.33                | 74.33                |
| 2                   | 2.18                 | 14.12                | 44.17                | 71.67                | 95.50                | 113.33               |
| 3                   | 3.10                 | 15.69                | 47.44                | 79.25                | 102.79               | 136.05               |
| 4                   | 3.98                 | 30.61                | 56.41                | 83.50                | 114.88               | 145.35               |
| 5                   | 5.01                 | 33.72                | 64.10                | 93.50                | 117.91               | 154.65               |
| 6                   | 5.55                 | 35.34                | 65.13                | 96.00                | 121.86               | 159.30               |
| 7                   | 6.19                 | 35.81                | 65.38                | 98.50                | 126.51               | 161.63               |
| 8                   | 6.97                 | 37.03                | 66.67                | 99.75                | 129.07               | 163.95               |
| 9                   | 7.10                 | 38.72                | 67.82                | 101.00               | 130.23               | 163.72               |
| 10                  | 8.01                 | 39.39                | 69.23                | 101.00               | 131.16               | 163.02               |
| 11                  | 8.23                 | 40.07                | 70.26                | 102.25               | 131.16               | 164.42               |
| 12                  | 9.09                 | 40.27                | 70.77                | 102.25               | 132.09               | 163.95               |
| 13                  | 9.96                 | 40.41                | 71.79                | 102.25               | 133.49               | 163.95               |
| 14                  | 10.05                | 40.74                | 71.79                | 102.25               | 133.49               | 163.95               |
| 15                  | 10.18                | 40.61                | 71.92                | 102.25               | 132.79               | 163.95               |
| 16                  | 10.20                | 40.74                | 71.92                | 102.25               | 132.56               | 163.95               |
| 17                  | 10.20                | 40.74                | 71.92                | 102.25               | 133.49               | 163.95               |

Taula 2.28 Evolució de la concentració de Zn(II) en la resina en funció del nombre de contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$

| $C_0$ (mg Zn(II)/l) | 10.25                         | 40.74                         | 71.92                         | 102.27                        | 133.50                        | 164.50                        |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $i$                 | $q_1$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_2$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_3$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_4$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_5$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 | $q_6$<br>mg Zn(II)/g<br>XAD-2 |
| 1                   | 0.91                          | 3.26                          | 4.78                          | 6.06                          | 7.02                          | 9.02                          |
| 2                   | 1.71                          | 5.92                          | 7.55                          | 9.12                          | 10.82                         | 14.13                         |
| 3                   | 2.43                          | 8.42                          | 10.00                         | 11.42                         | 13.89                         | 16.98                         |
| 4                   | 3.06                          | 9.44                          | 11.55                         | 13.30                         | 15.75                         | 18.89                         |
| 5                   | 3.58                          | 10.14                         | 12.33                         | 14.18                         | 17.31                         | 19.88                         |
| 6                   | 4.05                          | 10.68                         | 13.01                         | 14.80                         | 18.47                         | 20.40                         |
| 7                   | 4.46                          | 11.17                         | 13.66                         | 15.18                         | 19.17                         | 20.69                         |
| 8                   | 4.78                          | 11.54                         | 14.19                         | 15.43                         | 19.62                         | 20.74                         |
| 9                   | 5.10                          | 11.74                         | 14.60                         | 15.56                         | 19.94                         | 20.82                         |
| 10                  | 5.32                          | 11.88                         | 14.87                         | 15.69                         | 20.18                         | 20.97                         |
| 11                  | 5.53                          | 11.95                         | 15.03                         | 15.69                         | 20.41                         | 20.98                         |
| 12                  | 5.64                          | 11.99                         | 15.15                         | 15.69                         | 20.55                         | 21.03                         |
| 13                  | 5.67                          | 12.03                         | 15.16                         | 15.69                         | 20.55                         | 21.09                         |
| 14                  | 5.69                          | 12.03                         | 15.17                         | 15.69                         | 20.55                         | 21.14                         |
| 15                  | 5.70                          | 12.04                         | 15.18                         | 15.70                         | 20.62                         | 21.20                         |
| 16                  | 5.70                          | 12.04                         | 15.18                         | 15.70                         | 20.72                         | 21.25                         |
| 17                  | 5.71                          | 12.04                         | 15.18                         | 15.70                         | 20.72                         | 21.31                         |

Els valors de  $C$  i de  $q$  de les taules 2.27 i 2.28, s'han representat a les figures 2.16 i 2.17 en funció del nombre de contactes efectuats. En aquestes figures es mostra les concentracions finals ( $C_{fi}$ ) enfront els nombre de contactes i la concentració de zinc adsorbida en la resina ( $q_e$ ) corresponents a les diferents concentracions de zinc inicials, respectivament. A la figura 2.16 es pot veure que el major percentatge d'extracció es presenta en els primers contactes.

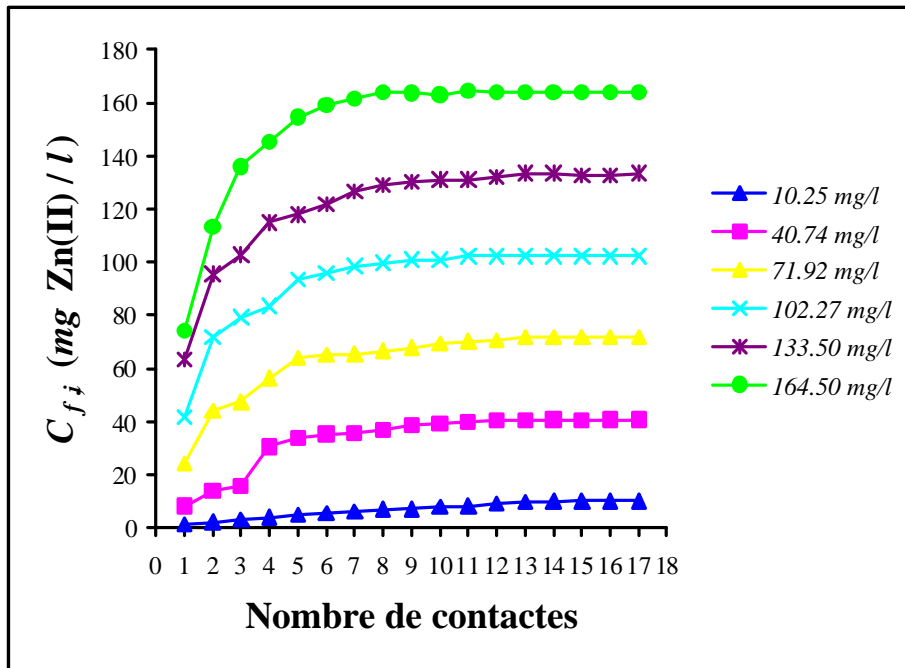


Figura 2.16 Concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del nombre de contactes pel diàmetre 630-400 mm

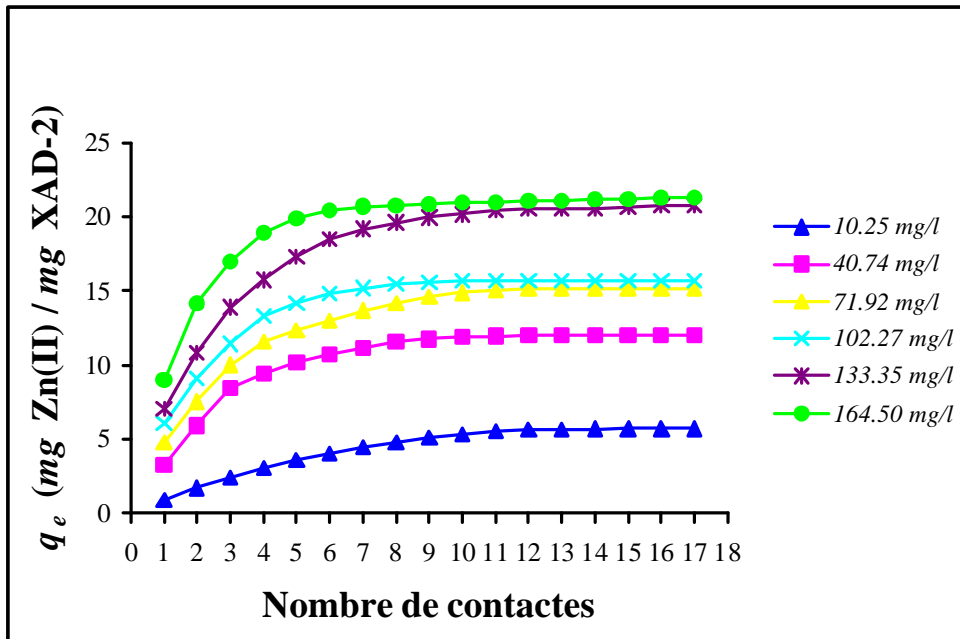


Figura 2.17 Quantitat de Zn(II) adsorbida en la resina en funció del nombre de contactes pel diàmetre 630-400 mm



A la figura 2.17 s'observa que la quantitat màxima de zinc que adsorbeix la resina de diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$ , és 21.31  $\text{mg Zn(II) / g XAD-2}$ , quantitat superior a l'obtinguda pel diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$  (16.99  $\text{mg Zn(II) / g XAD-2}$ , taula 2.20).

Com en el cas anterior, és important remarcar que en el cas d'haver seguit la metodologia utilitzada per la majoria d'autors (efectuant un sol contacte) la màxima quantitat de Zn(II) adsorbida (taula 2.28) hauria estat de 9.02  $\text{mg Zn(II) / g XAD-2}$ , mentre que en el nostre cas després dels 17 contactes és 21.31  $\text{mg Zn(II) / g XAD-2}$ , tal com es pot veure en la mateixa taula 2.28, i representa més del doble d'adsorció.

Si es comparen els resultats obtinguts en els tres sistemes estudiats: adsorció d'Au(III) amb TIBPS/XAD-2, i adsorció de Zn(II) amb DEHPA/XAD-2 per les dues mides de partícules (840-630  $\mu\text{m}$  i 630-400  $\mu\text{m}$ ), es pot veure que els resultats obtinguts es comporten qualitativament de la mateixa forma.

## 2.5.2.2 Resultats en columna

### 2.5.2.2.1 Diàmetre 840-630 $\mu\text{m}$

Els resultats corresponents als experiments en columna per la mida de partícula  $d_1 = 840-630 \mu\text{m}$ , es presenten a la taules 2.29 i 2.30. A la taula 2.29, a la primera columna hi figura el número d'ordre de les mesures (efectuades cada cinc minuts), a la segona el temps transcorregut des de l'inici de l'experiment, i les nou columnes restants ens mostren, en cada fila, la concentració de la dissolució de Zn(II) que tenim en el recipient de recirculació per cada concentració inicial de treball. Les concentracions inicials (9.43, 36.96, 70.24, 97.62, 130.95, 158.33, 189.54, 218.45, 248.21  $\text{mg Zn(II) / l}$ ) venen indicades a la primera fila de la taula.

Taula 2.29 Evolució de la concentració de Zn(II) amb el temps d'operació pel diàmetre 840-630 mm

| <i>i</i> | Temps $t_i$<br>(min) | Concentració de zinc $C(t_i)$ (mg Zn(II) / l) |       |       |       |        |        |        |        |        |  |
|----------|----------------------|---|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| 0        | 0                    | 9.43  | 36.96 | 70.24 | 97.62 | 130.95 | 158.33 | 189.54 | 218.45 | 248.21 |  |
| 1        | 5                    | 7.39  | 33.93 | 67.00 | 92.86 | 126.19 | 144.05 | 170.93 | 194.64 | 224.41 |  |
| 2        | 10                   | 5.94  | 31.96 | 65.48 | 90.48 | 120.24 | 140.48 | 161.63 | 191.67 | 218.45 |  |
| 3        | 15                   | 5.29  | 30.71 | 61.91 | 88.10 | 114.29 | 128.57 | 159.30 | 188.69 | 215.48 |  |
| 4        | 20                   | 4.79  | 28.57 | 57.86 | 85.71 | 107.14 | 126.19 | 154.65 | 182.74 | 212.50 |  |
| 5        | 25                   | 4.13  | 26.49 | 55.24 | 83.33 | 104.76 | 125.00 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 6        | 30                   | 3.00  | 24.58 | 52.38 | 78.57 | 102.38 | 125.00 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 7        | 35                   | 2.29  | 25.60 | 51.07 | 76.19 | 100.00 | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 8        | 40                   | 1.57  | 23.81 | 49.64 | 73.81 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 9        | 45                   | 1.57  | 21.07 | 47.00 | 71.43 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 10       | 50                   | 1.43  | 21.49 | 47.00 | 71.43 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 11       | 55                   | 1.43  | 20.83 | 47.00 | 71.43 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 12       | 60                   | 1.43  | 20.83 | 47.00 | 71.43 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 13       | 65                   | 1.43  | 20.83 | 47.00 | 71.43 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 14       | 70                   | 1.43  | 20.83 | 47.00 | 71.43 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 15       | 75                   | 1.43  | 20.83 | 47.00 | 71.43 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |
| 16       | 80                   | 1.43  | 20.83 | 47.00 | 71.43 | 97.62  | 124.29 | 152.33 | 180.95 | 210.12 |  |

En aquesta taula es pot veure el decreixement de la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, en funció del temps, a mesura que la resina va adsorbint el metall. S'observa que en tots els casos l'equilibri s'ha obtingut al voltant dels 45 minuts d'operació per concentracions petites i al voltant dels 30 minuts per a la resta. Després d'una hora i vint minuts s'arriba a les concentracions residuals indicades a l'última fila de la taula.

Per tal de visualitzar el decreixement de la concentració inicial de zinc en la dissolució es representa a la figura 2.18 l'evolució de la concentració ( $C(t_i)$ ) en funció del temps ( $t$ ) per a cada sèrie. En aquesta figura pot apreciar-se que durant els primers 20 minuts és quan s'adsorbeix la màxima quantitat de zinc, i a partir d'aquest temps, la concentració disminueix més lentament.

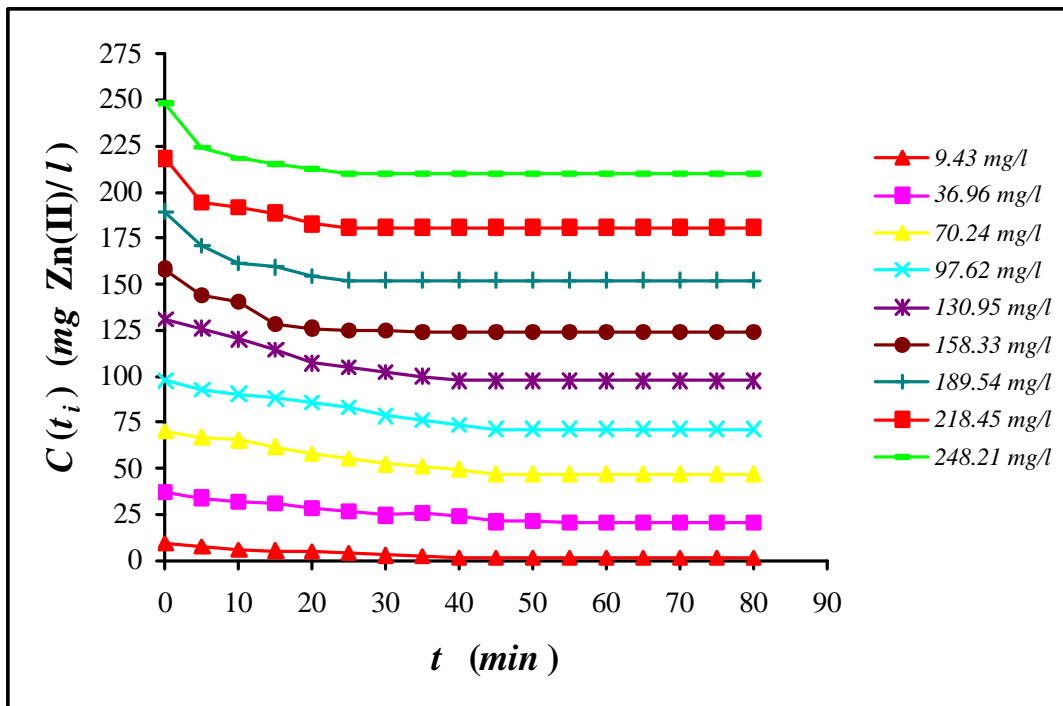


Figura 2.18 Concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del temps pel diàmetre 840-630 mm

A la taula 2.30, es presenta la concentració de zinc ( $q(t_i)$ ) en la resina XAD-2 impregnada amb DEHPA en el decurs del temps d'operació. En la primera columna hi figura el número d'ordre de les mesures, a la segona columna el temps transcorregut des de l'inici de l'experiment, i les nou columnes restants ens mostren la concentració de zinc en la resina per cada concentració inicial de treball. Inicialment la quantitat de zinc adsorbida en la resina és zero, tal com s'indica a la primera fila de la taula. En el balanç de matèria per calcular  $q(t_i)$ , s'ha considerat la pèrdua de volum en la dissolució deguda a l'extracció de mostres (2 ml per cada mostra). Així,  $q(t_i)$  es calcula mitjançant la mateixa expressió (2.21) indicada en el cas de l'or.

Taula 2.30 Evolució de la concentració de Zn(II) en la resina amb el temps d'operació per diferents concentracions inicials pel diàmetre 840-630 mm

| <i>i</i> | Temps $t_i$<br>(min) | Concentració inicial de zinc en la dissolució (mg Zn(II) / l)    |       |       |       |        |        |        |        |        |
|----------|----------------------|--|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          |                      | 9.43   | 36.96 | 70.24 | 97.62 | 130.95 | 158.33 | 189.53 | 218.45 | 248.21 |
|          |                      | Concentració de zinc en la resina $q(t_i)$ (mg Zn(II) / g XAD-2) |       |       |       |        |        |        |        |        |
| 0        | 0                    | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 1        | 5                    | 1.05   | 1.52  | 1.62  | 2.38  | 2.38   | 7.14   | 9.30   | 11.90  | 11.90  |
| 2        | 10                   | 1.76   | 2.48  | 2.37  | 3.55  | 5.30   | 8.89   | 13.86  | 13.36  | 14.82  |
| 3        | 15                   | 2.07   | 3.08  | 4.08  | 4.69  | 8.15   | 14.61  | 14.98  | 14.79  | 16.25  |
| 4        | 20                   | 2.31   | 4.09  | 5.98  | 5.81  | 11.51  | 15.72  | 17.16  | 17.59  | 17.65  |
| 5        | 25                   | 2.61   | 5.05  | 7.19  | 6.90  | 12.61  | 16.27  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 6        | 30                   | 3.12   | 5.90  | 8.47  | 9.05  | 13.68  | 16.27  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 7        | 35                   | 3.43   | 5.46  | 9.05  | 10.10 | 14.73  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 8        | 40                   | 3.74   | 6.23  | 9.66  | 11.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 9        | 45                   | 3.74   | 7.38  | 10.77 | 12.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 10       | 50                   | 3.80   | 7.20  | 10.77 | 12.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 11       | 55                   | 3.80   | 7.47  | 10.77 | 12.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 12       | 60                   | 3.80   | 7.47  | 10.77 | 12.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 13       | 65                   | 3.80   | 7.47  | 10.77 | 12.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 14       | 70                   | 3.80   | 7.47  | 10.77 | 12.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 15       | 75                   | 3.80   | 7.47  | 10.77 | 12.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |
| 16       | 80                   | 3.80   | 7.47  | 10.77 | 12.12 | 15.75  | 16.59  | 18.23  | 18.41  | 18.74  |

Tal i com es pot veure en aquesta taula, la quantitat de zinc que adsorbeix la resina es va incrementant a mesura que avança el procés d'adsorció per a cada concentració inicial emprada. Aquesta concentració augmenta amb la concentració inicial i arriba fins a la quantitat de 18.74 mg Zn(II) / g XAD-2 per a la concentració inicial de 248.21 mg Zn(II) / l pel diàmetre  $d_1$ . Aquesta quantitat és lleugerament superior a la obtinguda en els experiments en batch pel mateix diàmetre, indicada en la taula 2.19 (16.99 mg Zn(II) / g XAD-2).

Per tal de visualitzar millor els resultats anteriors aquests s'han representat a la figura 2.19. En tots els casos es pot apreciar que l'equilibri s'obté al voltant dels 45 minuts d'operació per les concentracions petites i al voltant dels 30 minuts per a la resta.

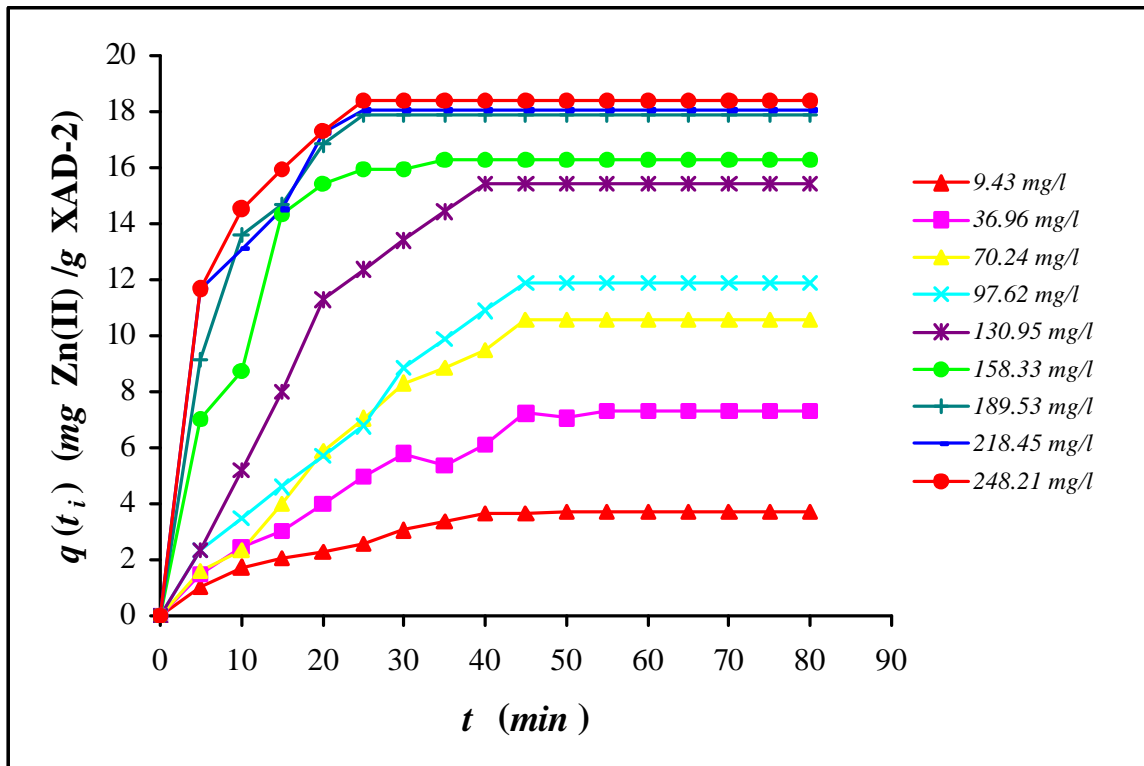


Figura 2.19 Concentració de Zn(II) en la resina en funció del temps pel diàmetre 840-630 mm

#### 2.5.2.2.2 Diàmetre 630-400 mm

Els resultats corresponents als experiments en columna per la mida de partícula  $d_2 = 630-400 \text{ mm}$ , es presenten en la taules 2.31 i 2.32. A la taula 2.31, a la primera columna hi figura el número d'ordre de les mesures (efectuades cada cinc minuts), a la segona el temps transcorregut des de l'inici de l'experiment, i les nou columnes restants ens mostren, en cada fila, la concentració de la dissolució de Zn(II) que tenim en el recipient de recirculació per cada concentració inicial de treball. Les

concentracions inicials (9.43, 38.69, 65.48, 97.62, 130.95, 158.33, 188.81, 218.45, 248.21 mg Zn(II) / l) venen indicades a la primera fila de la taula.

Taula 2.31 Evolució de la concentració de Zn(II) amb el temps d'operació pel diàmetre 630-400 mm

| <i>i</i> | Temps $t_i$<br>(min) | Concentració de zinc $C(t_i)$ (mg Zn(II) / l) |       |       |       |        |        |        |        |        |        |
|----------|----------------------|---|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          |                      | 0   | 0     | 9.43  | 38.69 | 65.48  | 97.62  | 130.95 | 158.33 | 188.81 | 218.45 |
| 1        | 5                    | 7.00  | 34.52 | 55.93 | 88.10 | 116.67 | 141.67 | 169.05 | 194.64 | 224.41 |        |
| 2        | 10                   | 7.00  | 29.17 | 52.38 | 83.33 | 109.52 | 134.52 | 157.14 | 182.74 | 212.50 |        |
| 3        | 15                   | 6.29  | 27.38 | 50.00 | 80.95 | 104.76 | 127.38 | 150.00 | 176.79 | 206.55 |        |
| 4        | 20                   | 6.14  | 23.81 | 48.81 | 78.57 | 102.38 | 121.43 | 147.62 | 173.81 | 204.17 |        |
| 5        | 25                   | 5.00  | 22.62 | 47.62 | 73.81 | 100.00 | 120.24 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 6        | 30                   | 4.29  | 21.43 | 46.43 | 72.62 | 97.62  | 119.05 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 7        | 35                   | 3.71  | 19.64 | 42.86 | 71.43 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 8        | 40                   | 3.14  | 19.64 | 40.48 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 9        | 45                   | 2.71  | 19.05 | 40.48 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 10       | 50                   | 2.71  | 17.86 | 40.48 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 11       | 55                   | 2.57  | 17.26 | 40.48 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 12       | 60                   | 2.14  | 17.26 | 40.48 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 13       | 65                   | 1.71  | 17.26 | 39.29 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 14       | 70                   | 1.14  | 17.26 | 39.29 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 15       | 75                   | 1.14  | 17.26 | 39.29 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |
| 16       | 80                   | 1.14  | 17.26 | 39.29 | 69.05 | 95.24  | 118.33 | 145.24 | 173.81 | 202.98 |        |

En aquesta taula, igual que en el cas anterior, es pot veure el decreixement de la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, en funció del temps, a mesura que la resina va adsorbint el metall. S'observa que en tots els casos l'equilibri s'ha obtingut al voltant dels 45 minuts d'operació per concentracions petites i al voltant dels 30 minuts per a la resta. Després d'una hora i vint minuts s'arriba a les concentracions residuals indicades a l'última fila de la taula.

Per tal de visualitzar el decreixement de la concentració inicial de zinc en la dissolució es representa a la figura 2.20 l'evolució de la concentració ( $C(t_i)$ ) en funció del temps ( $t$ ) per a cada sèrie. En aquesta figura pot apreciar-se que durant els

primers 20 minuts és quan s'adsorbeix la màxima quantitat de zinc, i a partir d'aquest temps, la concentració disminueix més lentament.

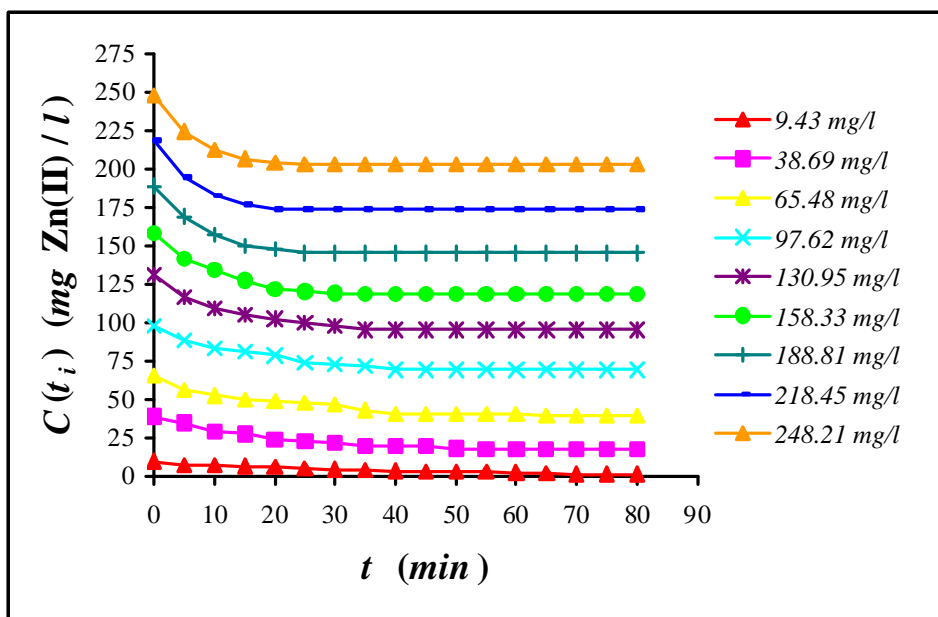


Figura 2.20 Concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del temps pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$

A la taula 2.32, es presenta la concentració de zinc ( $q(t_i)$ ) en la resina XAD-2 impregnada amb DEHPA en el decurs del temps d'operació. En la primera columna hi figura el número d'ordre de les mesures, a la segona columna el temps transcorregut des de l'inici de l'experiment, i les nou columnes restants ens mostren la concentració de zinc en la resina per cada concentració inicial de treball. Inicialment la quantitat de zinc adsorbida en la resina és zero, tal com s'indica a la primera fila de la taula. En el balanç de matèria per calcular  $q(t_i)$ , s'ha considerat la pèrdua de volum en la dissolució deguda a l'extracció de mostres (2 ml per cada mostra). Així,  $q(t_i)$  es calcula mitjançant la mateixa expressió (2.21) indicada en el cas de l'or.

Taula 2.32 Evolució de la concentració de Zn(II) en la resina amb el temps d'operació per diferents concentracions inicials pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$

| <i>i</i> | Temps $t_i$<br>(min) | Concentració inicial de zinc en la dissolució (mg Zn(II) / l)    |       |       |       |        |        |        |        |        |
|----------|----------------------|--|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          |                      | 9.43   | 38.69 | 65.48 | 97.62 | 130.95 | 158.33 | 188.81 | 218.45 | 248.21 |
|          |                      | Concentració de zinc en la resina $q(t_i)$ (mg Zn(II) / g XAD-2) |       |       |       |        |        |        |        |        |
| 0        | 0                    | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 1        | 5                    | 1.21   | 2.08  | 4.78  | 4.76  | 7.14   | 8.33   | 9.88   | 11.90  | 11.90  |
| 2        | 10                   | 1.21   | 4.71  | 6.51  | 7.10  | 10.64  | 11.83  | 15.71  | 17.74  | 17.74  |
| 3        | 15                   | 1.56   | 5.57  | 7.65  | 8.24  | 12.93  | 15.26  | 19.14  | 20.59  | 20.59  |
| 4        | 20                   | 1.62   | 7.24  | 8.21  | 9.36  | 14.05  | 18.06  | 20.26  | 21.99  | 21.71  |
| 5        | 25                   | 2.15   | 7.79  | 8.76  | 11.55 | 15.14  | 18.06  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 6        | 30                   | 2.47   | 8.33  | 9.30  | 12.08 | 16.21  | 18.60  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 7        | 35                   | 2.72   | 9.11  | 10.87 | 12.61 | 17.26  | 18.60  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 8        | 40                   | 2.97   | 9.11  | 11.89 | 13.63 | 17.26  | 19.11  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 9        | 45                   | 3.15   | 9.36  | 11.89 | 13.63 | 17.26  | 19.11  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 10       | 50                   | 3.15   | 9.85  | 11.89 | 13.63 | 17.26  | 19.11  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 11       | 55                   | 3.21   | 10.09 | 11.89 | 13.63 | 17.26  | 19.58  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 12       | 60                   | 3.37   | 10.09 | 11.89 | 13.63 | 17.26  | 19.58  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 13       | 65                   | 3.54   | 10.09 | 12.35 | 13.63 | 17.26  | 19.58  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 14       | 70                   | 3.75   | 10.09 | 12.35 | 13.63 | 17.26  | 19.58  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 15       | 75                   | 3.75   | 10.09 | 12.35 | 13.63 | 17.26  | 19.58  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |
| 16       | 80                   | 3.75   | 10.09 | 12.35 | 13.63 | 17.26  | 19.58  | 21.36  | 21.99  | 22.26  |

Tal i com es pot veure en aquesta taula, la quantitat de Zn(II) que adsorbeix la resina es va incrementant a mesura que avança el procés d'adsorció per cada concentració inicial emprada. Aquesta concentració augmenta amb la concentració inicial i arriba fins a la quantitat de 22.26 mg Zn(II) / g XAD-2 per a la concentració inicial de 248.21 mg Zn(II) / l pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$ . Aquesta quantitat és similar a l'obtinguda en els experiments en batch pel mateix diàmetre, indicada en la taula 2.28 (21.31 mg Zn(II) / g XAD-2) i superior a l'obtinguda en columna pel diàmetre de partícula 840-630  $\mu\text{m}$  (18.74 mg Zn(II) / g XAD-2) tal i com era d'esperar.



Per tal de visualitzar millor els resultats anteriors, aquests s'han representat a la figura 2.21. En tots els casos es pot apreciar que l'equilibri s'obté al voltant dels 45 minuts d'operació per les concentracions petites i al voltant dels 30 minuts per a la resta.

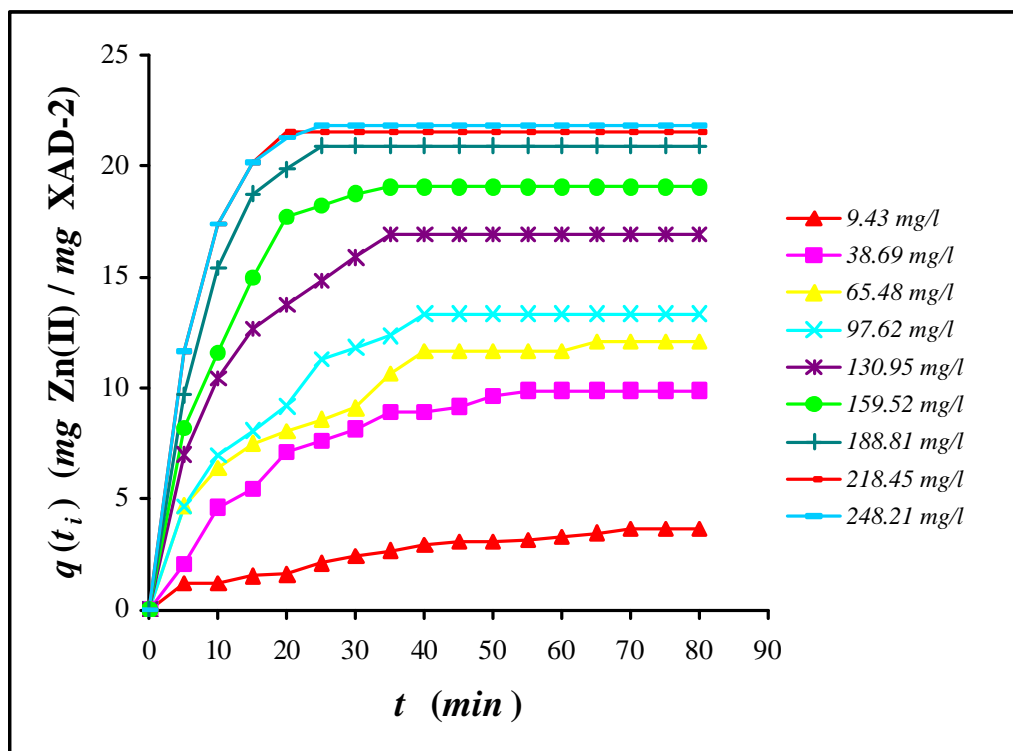


Figura 2.21 Concentració de Zn(II) en la resina en funció del temps pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$

En la figura anterior es pot veure que les concentracions de 218.45 i 248.21  $\text{mg} / \text{l}$  de Zn(II) quasi es superposen perquè els resultats obtinguts són similars i per més que s'augmenti la concentració inicial ( $C_0$ ) la resina no adsorbeix més zinc.

### 2.5.3 Tractament de les dades

Seguint el mateix procediment que s'ha fet per a l'adsorció d'or es tracten les dades que es disposen de l'adsorció de zinc. Prenent els punts d'equilibri corresponents al primer contacte, tal com es fa usualment, s'ha procedit a l'obtenció de la isoterma d'adsorció, mirant a quin model dels esmentats en els apartats 2.2.1 i 2.2.2 ajusta millor les dades.

S'ha fet l'estudi per a les dues mides de partícules emprades ( $d_1 = 840\text{-}630 \text{ }\mu\text{m}$  i  $d_2 = 630\text{-}400 \text{ }\mu\text{m}$ ), amb els resultats experimentals indicats a les taules 2.19, 2.20, 2.27 i 2.28. Cal tenir present que els processos d'extracció són diferents: solvatació per l'or i intercanvi iònic pel zinc.

Emprant el programa SPSS 7.5 per a Windows, els resultats es poden veure a les taules 2.33 i 2.34 on hi trobem els paràmetres obtinguts per a les isoterms de Langmuir, BET, Freundlich i Zhou, pels dos diàmetres de resina indicats.

Taula 2.33 *Isotermes amb dos paràmetres corresponents a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$*

|                     | <b>Langmuir</b>         |        | <b>BET</b>  |          | <b>Freundlich</b> |        | <b>Zhou</b>         |         |
|---------------------|-------------------------|--------|---|----------|-------------------|--------|---------------------|---------|
| Equació d'equilibri | $q_e = \frac{AC}{1+bC}$ |        | $q_e = \frac{BCq_m}{(C_0 - C)[1 + (B-1)(C/C_0)]}$ |          | $q_e = KC^{1/n}$  |        | $q_e = a + b \ln C$ |         |
| $R^2$               | 0.9919                  |        | 0.8480  |          | 0.9747            |        | 0.8711              |         |
| Constants           | A                       | 0.8203 | B   | - 5.4594 | K                 | 0.8505 | a                   | - 0.064 |
|                     | b                       | 0.1164 | $q_m$   | 0.0614   | n                 | 1.8896 | b                   | 1.7317  |

Taula 2.34 *Isotermes amb dos paràmetres corresponents a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre 630-400 mm*

|                     | <b>Langmuir</b>         |        | <b>BET</b>                                      |          | <b>Freundlich</b> |        | <b>Zhou</b>         |        |
|---------------------|-------------------------|--------|---|----------|-------------------|--------|---------------------|--------|
| Equació d'equilibri | $q_e = \frac{AC}{1+bC}$ |        | $q_e = \frac{BCq_m}{(C_0 - C)[1+(B-1)(C/C_0)]}$ |          | $q_e = KC^{1/n}$  |        | $q_e = a + b \ln C$ |        |
| $R^2$               | 0.9952                  |        | 0.8801  |          | 0.9828            |        | 0.9110              |        |
| Constants           | <i>A</i>                | 0.8760 | <i>B</i>  | - 5.8508 | <i>K</i>          | 0.9122 | <i>a</i>            | 0.0772 |
|                     | <i>b</i>                | 0.1195 | <i>q<sub>m</sub></i>                            | 0.0610   | <i>n</i>          | 1.9272 | <i>b</i>            | 1.7340 |

En el cas dels models d'isotermes amb tres paràmetres, Redlich i Jossens, els resultats obtinguts, pels dos diàmetres, venen indicats en les taules 2.35 i 2.36.

Taula 2.35 *Isotermes amb tres paràmetres corresponents a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre 840-630 mm*

|                     |          | <b>Redlich-Peterson</b>   | <b>Jossens-Myers</b>             |          |
|---------------------|----------|---------------------------|----------------------------------|----------|
| Equació d'equilibri |          | $q_e = \frac{AC}{1+BC^r}$ | $C = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p)$ |          |
| $R^2$               |          | 0.748                     | 0.716                            |          |
| Constants           | <i>A</i> | 5.7009                    | <i>H</i>                         | 147.0588 |
|                     | <i>B</i> | 1.9106                    | <i>F</i>                         | 5.6889   |
|                     | <i>r</i> | 0.7265                    | <i>p</i>                         | 0.0876   |

Taula 2.36 *Isotermes amb tres paràmetres corresponents a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$*

|                     |     | <b>Redlich-Peterson</b>   | <b>Jossens-Myers</b>             |          |
|---------------------|-----|---------------------------|----------------------------------|----------|
| Equació d'equilibri |     | $q_e = \frac{AC}{1+BC^r}$ | $C = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p)$ |          |
| $R^2$               |     | 0.759                     | 0.716                            |          |
| Constants           | $A$ | 6.8588                    | $H$                              | 323.8761 |
|                     | $B$ | 3.1359                    | $F$                              | 6.4692   |
|                     | $r$ | 0.6658                    | $p$                              | 0.0785   |

D'aquests resultats es dedueix que la isoterma que millor ajusta és la isoterma de Langmuir, amb uns coeficients de correlació de  $R^2 = 0.9919$  pel diàmetre de partícula  $d_1$  i  $R^2 = 0.9952$  pel diàmetre  $d_2$ , notablement bons.

Les equacions de les isotermes, que s'anomenen Isoterma Langmuir 1  $d_1$  i Isoterma Langmuir 1  $d_2$ , obtingudes pels primers punts de contacte, són:

$$q_e = \frac{0.8203 C}{1 + 0.1164 C} \quad \text{pel diàmetre de resina } d_1 \quad (2.27)$$

$$q_e = \frac{0.8760 C}{1 + 0.1195 C} \quad \text{pel diàmetre de resina } d_2 \quad (2.28)$$

A les figures 2.22 i 2.23 es representen els punts d'equilibri experimentals corresponents al primer contacte i també les corbes de les isotermes que s'han calculat anteriorment, on és pot veure que l'ajust és satisfactori.

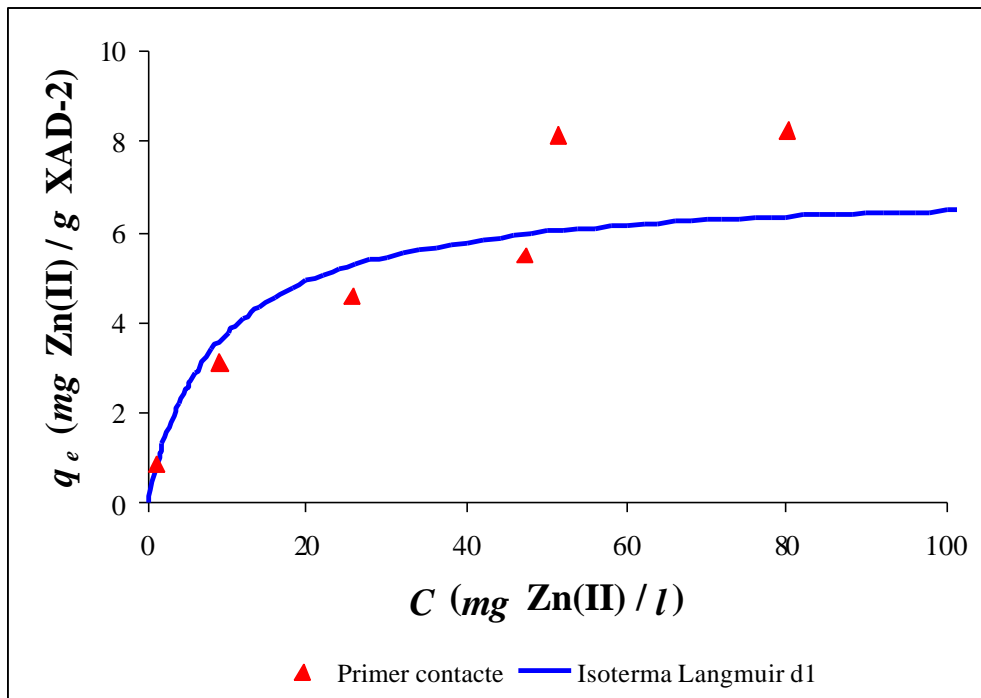


Figura 2.22 *Isoterma Langmuir 1  $d_1$  amb els primers contactes en batch pel diàmetre  $d_1 = 840-630$  mm*

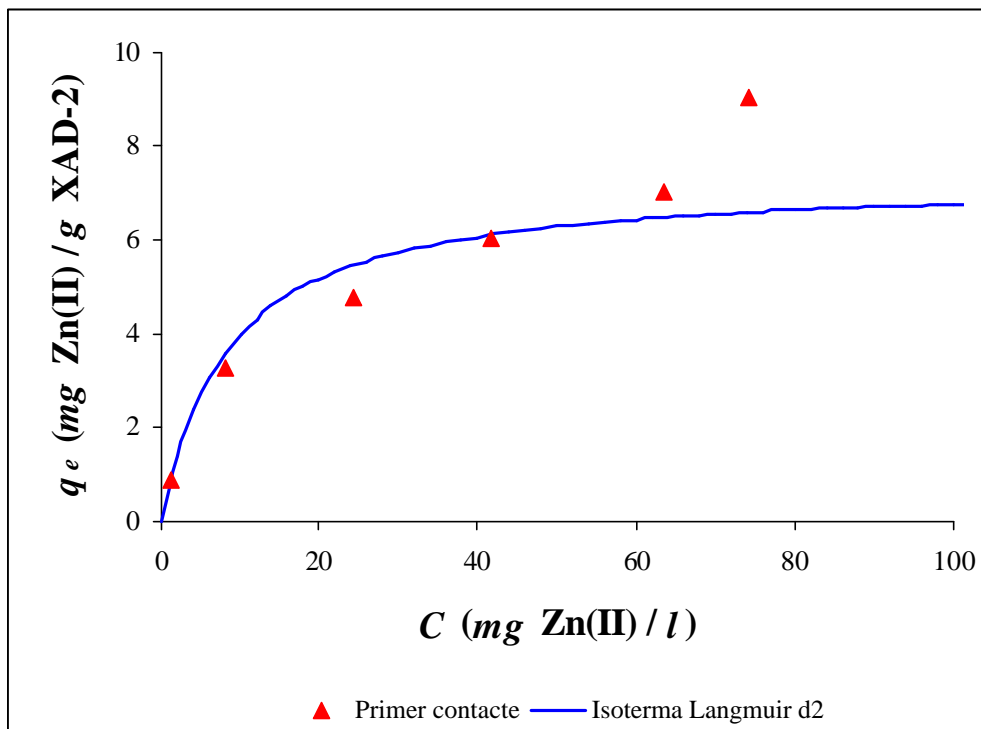


Figura 2.23 *Isoterma Langmuir 1  $d_2$  amb els primers contactes en batch pel diàmetre  $d_2 = 630-400$  mm*

A les figures 2.23 i 2.23, s'observa un ajust força acceptable, malgrat algunes discrepàncies es els dos últims punts.

Ara bé, es disposa de més punts d'equilibri. Si es representen en una mateixa figura, juntament amb la Isoterma Langmuir 1  $d_1$  i la Isoterma Langmuir 1  $d_2$  (figures 2.24 i 2.25), es pot veure que tots els punts d'equilibri cauen per damunt de les isoterme calculades, i per tant, aquestes isoterme només poden explicar l'equilibri corresponent al primer contacte.

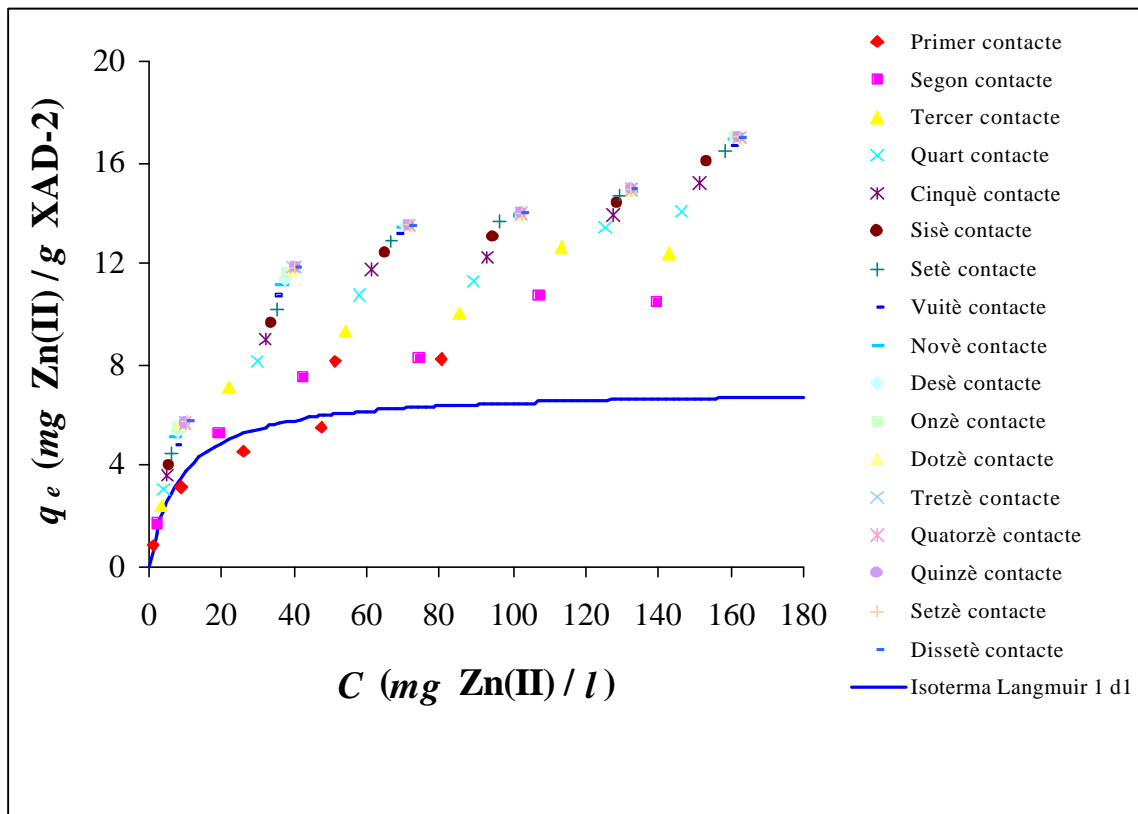


Figura 2.24 Punts d'equilibri en batch i la Isoterma Langmuir 1  $d_1$  dels primers contactes pel diàmetre 840-630 mm

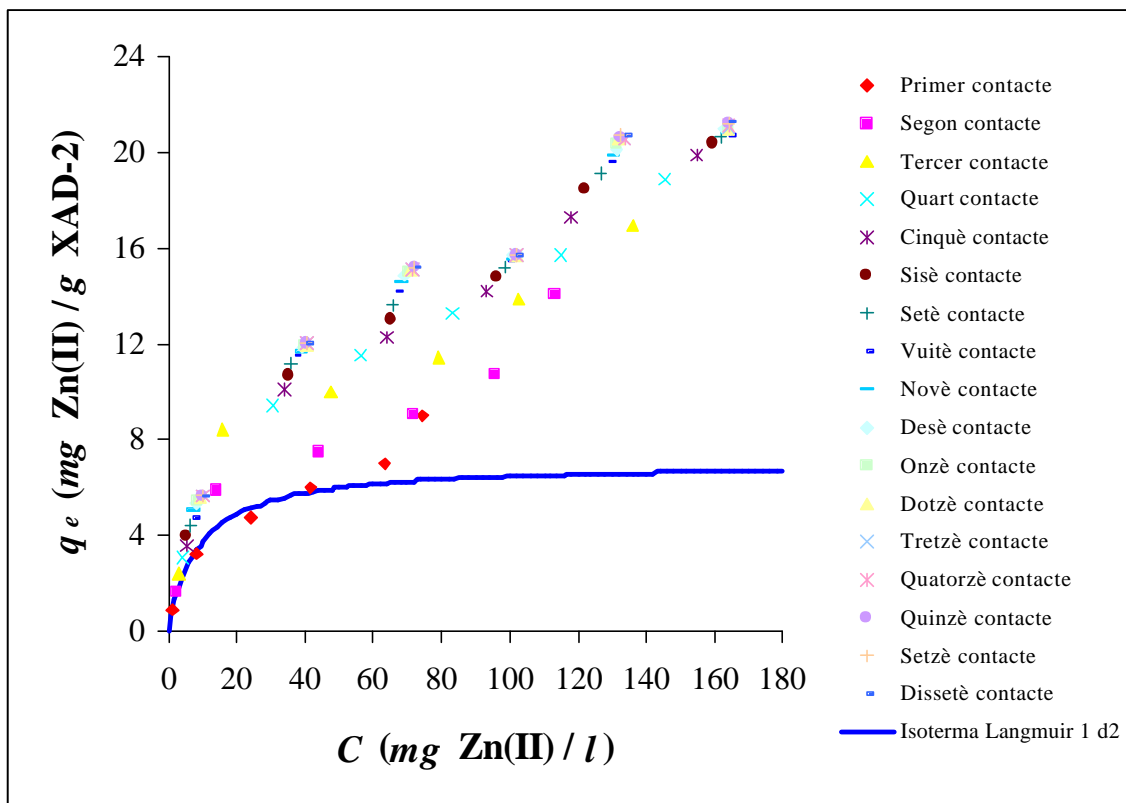


Figura 2.25 Punts d'equilibri en batch i la Isoterma Langmuir 1  $d_2$  dels primers contactes pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$

Per tal d'esbrinar si hi ha una isoterma capaç d'explicar d'una manera global tots els punts d'equilibri obtinguts en els diferents contactes, s'ha procedit a calcular les isotermes corresponents a cada contacte i també la isoterma tenint en compte conjuntament tots els punts d'equilibri.

Si es consideren els punts d'equilibri corresponents al segon contacte (quan la resina ja té una certa precàrrega de Zn(II)), les equacions de les isotermes de Langmuir que s'obtenen per aquestes sèries són

$$q_e = \frac{0.5582 C}{1 + 0.0463 C} \quad \text{pel diàmetre de resina } d_1 \quad (2.29)$$

$$q_e = \frac{0.5336 C}{1 + 0.0361 C} \quad \text{pel diàmetre de resina } d_2 \quad (2.30)$$

amb uns coeficients de correlació  $R^2 = 0.9781$  per a la mida de resina  $d_1$ , i  $R^2 = 0.8895$  per a la mida de resina  $d_2$ , que s'anomenen Isoterma Langmuir 2  $d_1$  i Isoterma Langmuir 2  $d_2$ .

En incloure aquestes isoterme a les figures 2.24 i 2.25, s'obtenen les figures 2.26 i 2.27. Es pot veure, a l'igual que succeïa en el cas de l'or, que aquestes isoterme ajusten satisfactòriament els punts d'equilibri dels segons contactes, però no a tots els punts obtinguts.

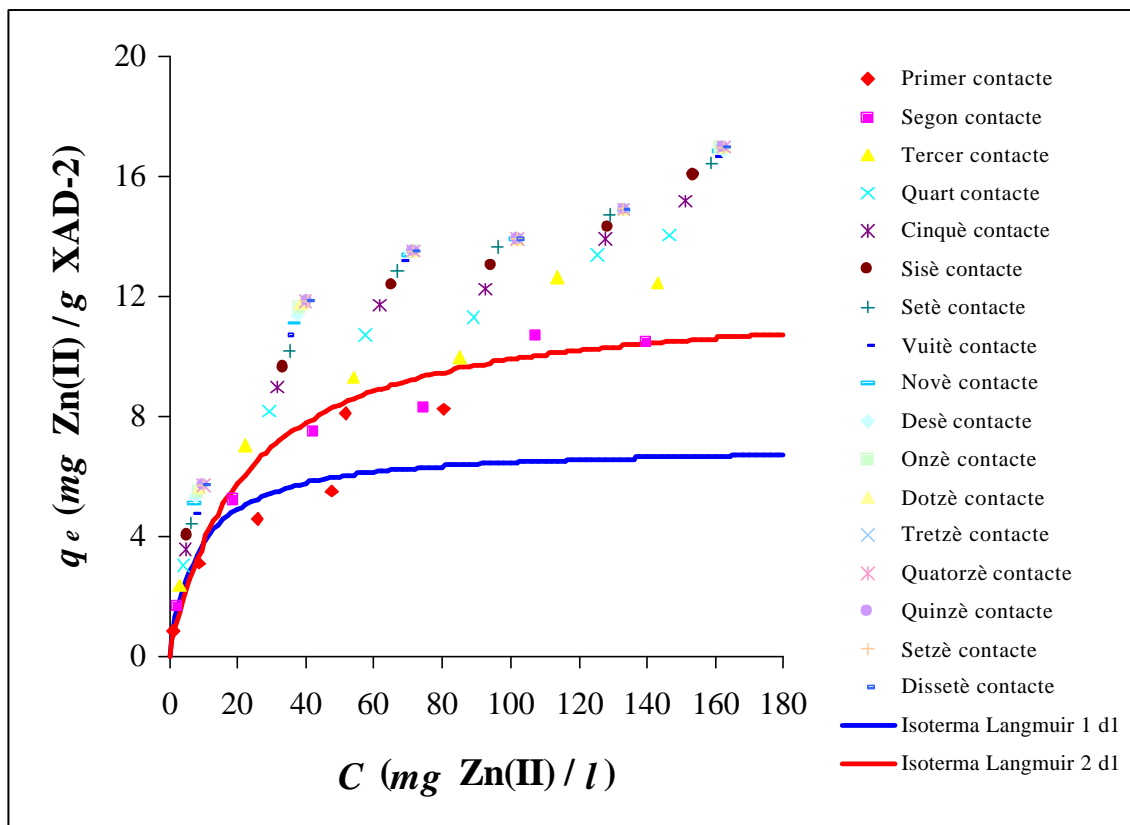


Figura 2.26 Isoterme Langmuir 1er i 2on contacte amb tots els punts d'equilibri en batch pel diàmetre 840-630 mm



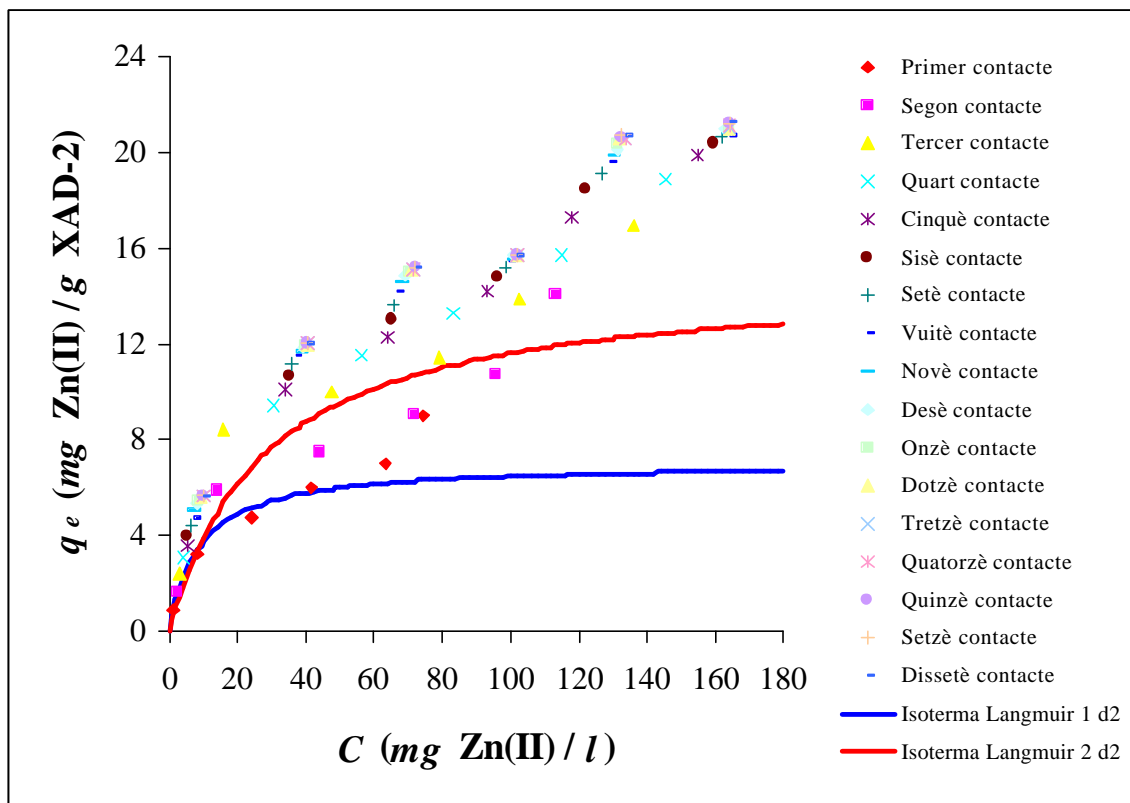


Figura 2.27 *Isotermes Langmuir 1er i 2on contacte amb tots els punts d'equilibri en batch pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$*

Si es continués calculant la resta d'isotermes pels successius punts d'equilibri obtinguts en els contactes posteriors al segon, s'obtindria un feix de corbes, cada una per damunt de l'anterior (com en el cas de l'or), cadascuna d'elles ajusta satisfactòriament els punts d'equilibri del contacte corresponent, però, tampoc cap d'elles pot explicar globalment l'equilibri dels sistemes.

Atès que contacte per contacte no s'ha obtingut una isoterma que expliqui satisfactòriament tots els punts d'equilibri, prenent conjuntament tots aquests punts s'han ajustat a les isotermes que s'anomenen Isoterma Langmuir  $T_1$  i Isoterma Langmuir  $T_2$ . Les equacions respectives d'aquestes isotermes són:

$$q_e = \frac{0.5697 C}{1 + 0.0313 C} \quad \text{pel diàmetre de resina } d_1 \quad (2.31)$$

$$q_e = \frac{0.4785 C}{1 + 0.0187 C} \quad \text{pel diàmetre de resina } d_2 \quad (2.32)$$

amb un coeficients de correlació  $R^2 = 0.883$  i  $R^2 = 0.797$  per a les respectives mides de partícules, que indiquen que l'ajust no és del tot satisfactori.

A les figures 2.28 i 2.29 s'han representat aquestes corbes, conjuntament amb tots els punts d'equilibri obtinguts en batch. Tal i com es pot veure en aquestes figures, l'ajust que s'ha obtingut explica una mica millor el comportament del sistema, però no del tot satisfactòriament.

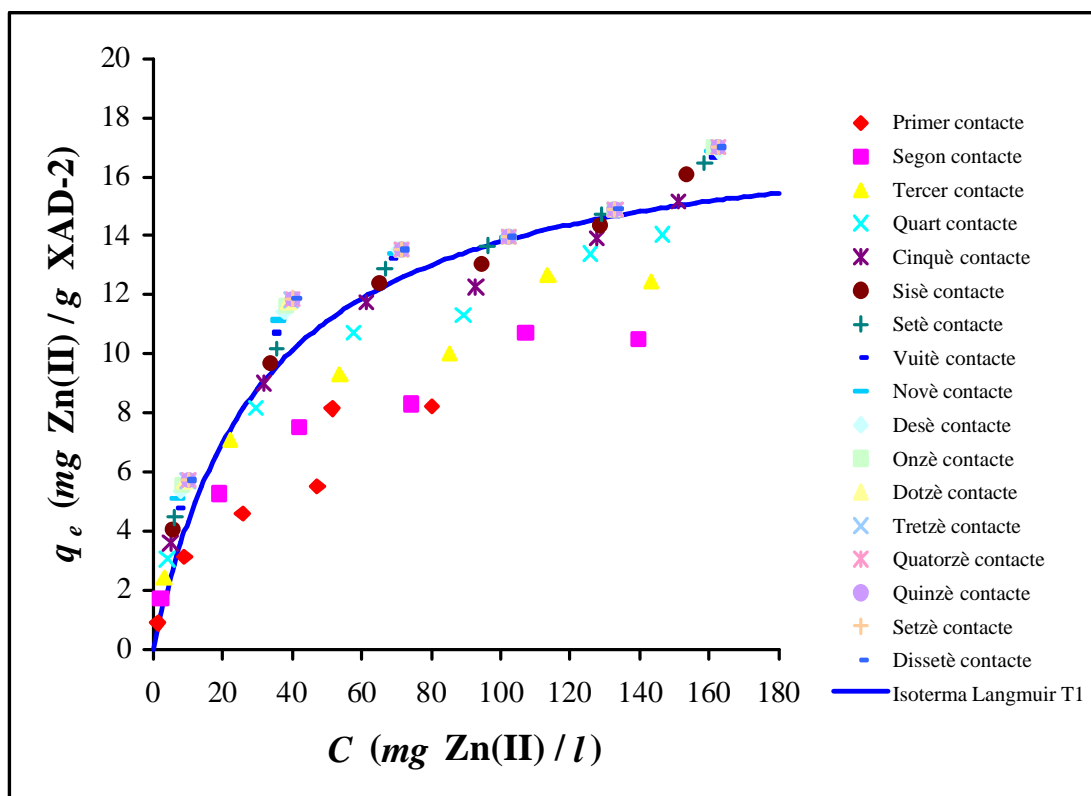


Figura 2.28 Isoterma Langmuir  $T_1$  amb totes les dades d'equilibri en batch pel diàmetre 840-630 mm

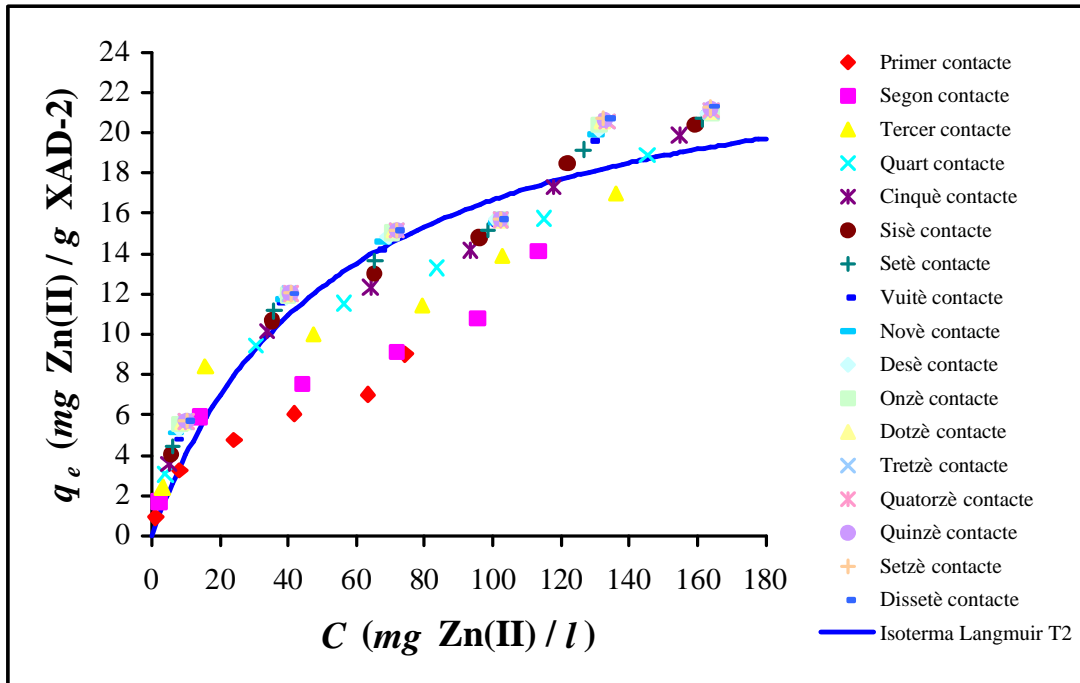


Figura 2.29 Isoterma Langmuir  $T_2$  amb totes les dades d'equilibri en batch pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$

En representar els valors de  $q_e$  calculats mitjançant la Isoterma Langmuir  $T_1$  i la Isoterma Langmuir  $T_2$  en front dels valors de  $q_e$  experimentals (figures 2.30 i 2.32) i en ajustar-los a una recta, s'observa una gran dispersió dels punts. Aquestes rectes es desvien notablement de la bisectriu del primer quadrant, el que reafirma que la Isoterma Langmuir  $T_1$  i la Isoterma Langmuir  $T_2$  tampoc expliquen satisfactòriament el fenomen global d'equilibri dels sistemes.

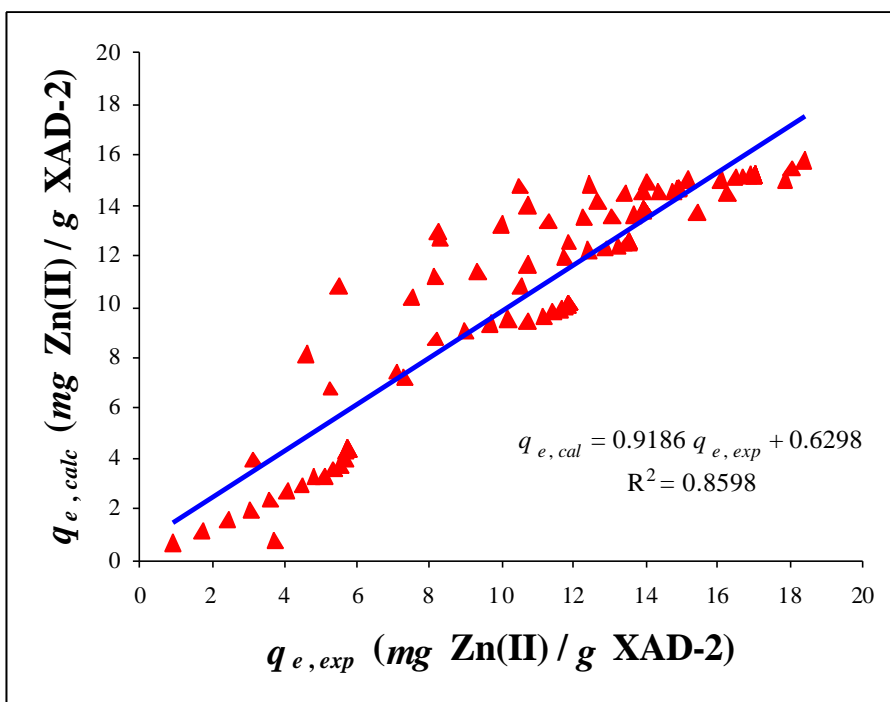


Figura 2.30 Valors calculats i valors experimentals en batch pel diàmetre 840-630 mm

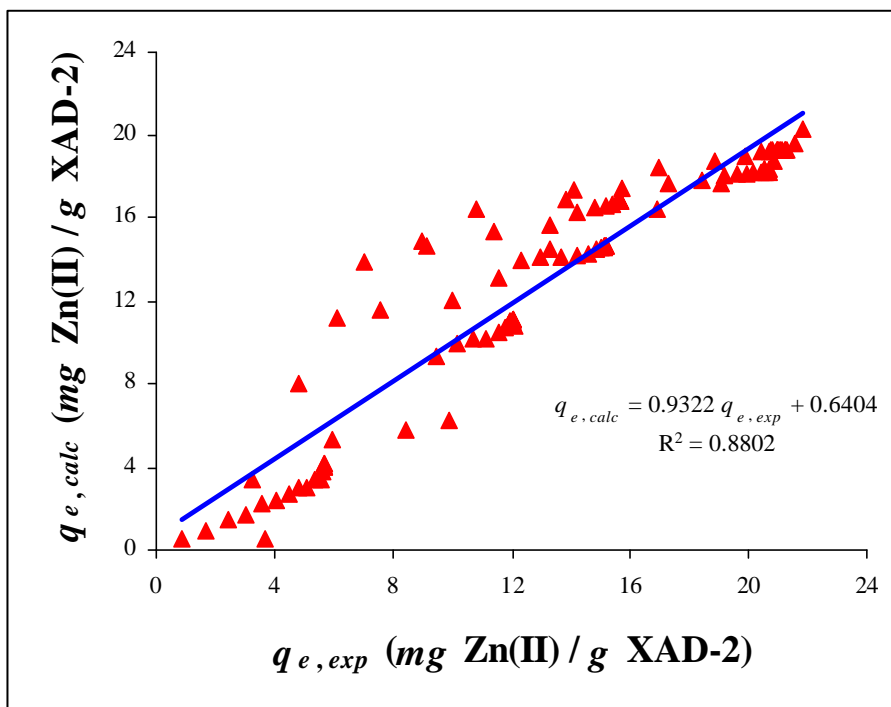


Figura 2.31 Valors calculats i valors experimentals en batch pel diàmetre 630-400 mm

A les dues figures anteriors (2.30 i 2.31) es poden observar seqüències de punts d'equilibri transversals a les rectes, cadascuna d'elles corresponents a un determinat contacte, i que aquestes rectes no són properes a la bisectriu del primer quadrant.

Una de les altres tècniques experimentals emprades per obtenir les isoterms és mitjançant els experiments en columna.

Si es calculen les isoterms de Langmuir amb les dades d'equilibri obtingudes en columna, última fila de les taules 2.29 a la 2.32, les equacions de les isoterms que s'obtenen són

$$q_e = \frac{0.6156 C}{1 + 0.0292 C} \quad \text{pel diàmetre de resina } d_1 \quad (2.33)$$

$$q_e = \frac{0.7895 C}{1 + 0.0323 C} \quad \text{pel diàmetre de resina } d_2 \quad (2.34)$$

amb uns coeficients de correlació  $R^2 = 0.9658$  i  $R^2 = 0.9589$ , i que s'anomenen Isoterma Langmuir  $C_1$  i Isoterma Langmuir  $C_2$ , respectivament.

Es pot veure a les figures 2.32 i 2.33, que quan representem els punts d'equilibri i les isoterms Langmuir  $C_1$  i Langmuir  $C_2$  tampoc expliquen satisfactòriament el fenomen global d'equilibri que s'està estudiant. Aquestes isoterms, si bé ajusten els punts obtinguts en columna per cada diàmetre de partícula, cauen per damunt de la resta de punts d'equilibri dels experiments en batch.

Aquest mateix fet s'havia observat en el cas d'adsorció d'Au(III) amb el sistema TIBPS/XAD-2 (figura 2.13).

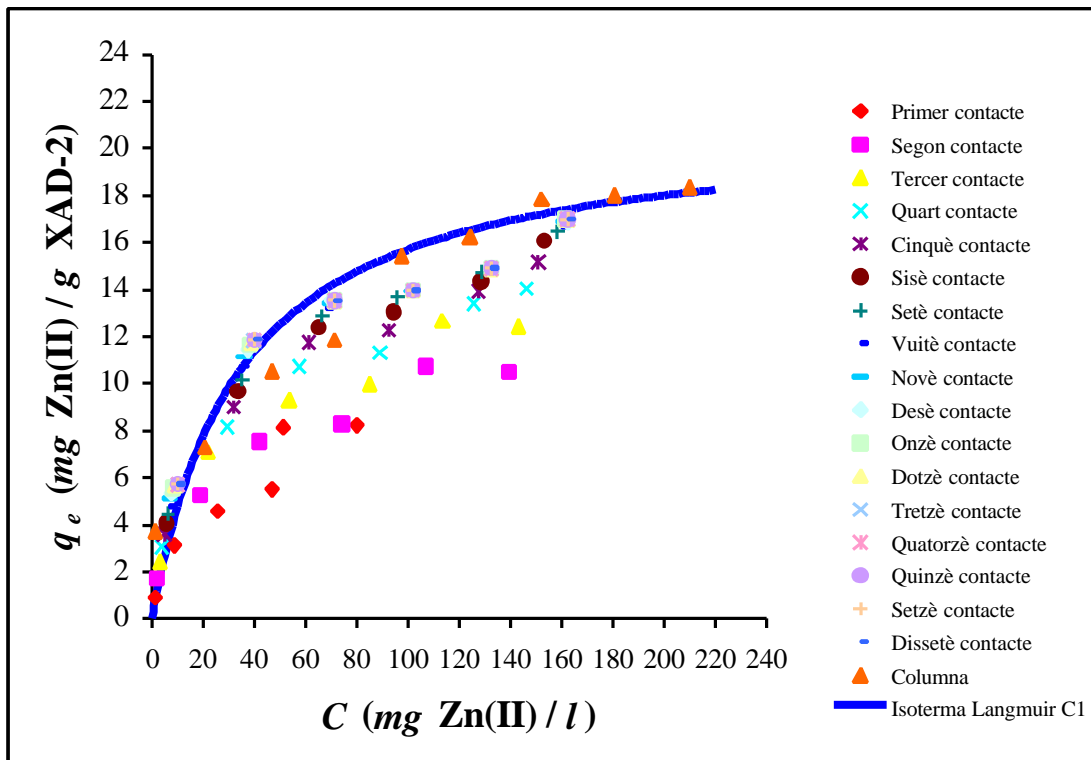


Figura 2.32 Isoterma Langmuir  $C_1$  amb totes les dades d'equilibri pel diàmetre 840-630 mm

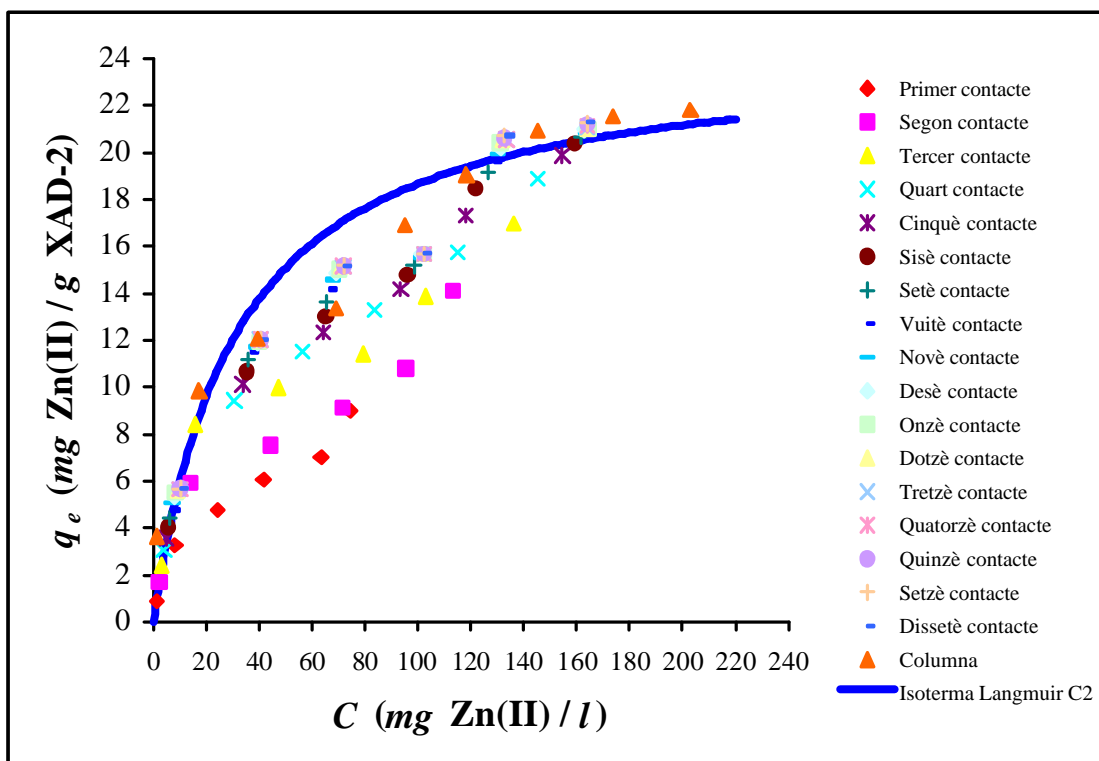


Figura 2.33 Isoterma Langmuir  $C_2$  amb totes les dades d'equilibri pel diàmetre 630-400 mm

Per acabar i a tall d'exemple, a la figura 2.34 es presenta la gràfica de les tres isoterme calculades amb els punts d'equilibri corresponents al primer i segon contacte en batch i en columna pel sistema DEHPA/XAD-2 i per la mida de partícula de 840-630  $\mu\text{m}$ .

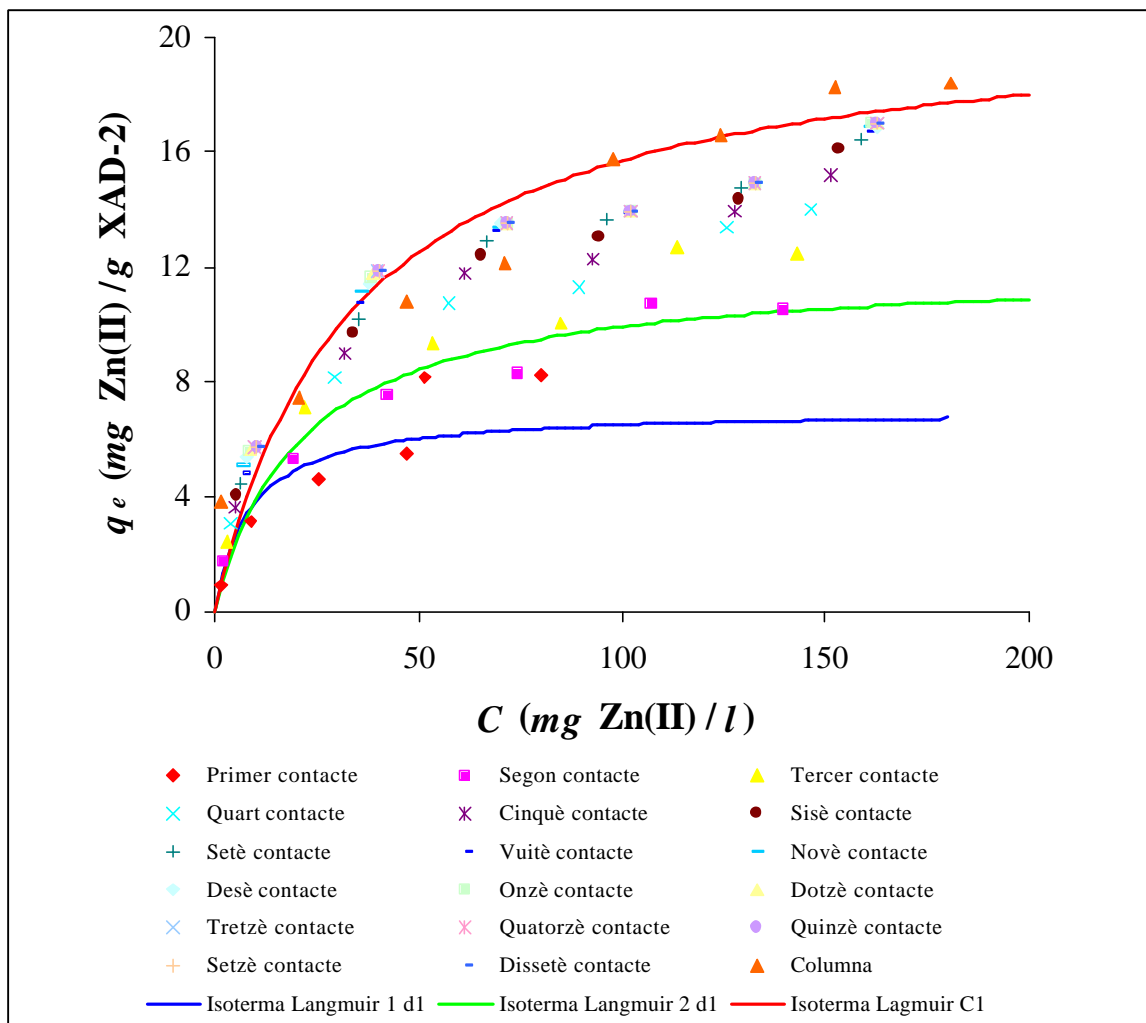


Figura 2.34 *Isoterme Langmuir 1er i 2on contacte en batch i en columna amb tots els punts d'equilibri pel diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$*

A la figura 2.34 es pot veure que tots els punts d'equilibri queden entre les isoterme de primer contacte i la de columna, i cap d'aquestes isoterme pot descriure el fenomen global d'equilibri. Per tant, la isoterma depèn del procés experimental emprat per obtenir els punts d'equilibri.

## 2.6 DISCUSSIÓ GENERAL

Els resultats obtinguts en aquest capítol mostren, que tot i tractar-se de sistemes diferents, els punts de discussió són molt similars.

En tots els casos la quantitat de metall adsorbit per la resina impregnada, augmenta amb la concentració inicial i amb el nombre de contactes, fins arribar a un valor màxim que indica que la resina està saturada. Per altra banda, la quantitat màxima adsorbida per la resina en els experiments en batch és similar a la quantitat adsorbida en els experiments en columna.

Ha quedat demostrat que un sol contacte no és suficient per a saturar la resina. En general els valors de saturació en batch són aproximadament un 50 % més grans que els que s'obtenen amb un sol contacte. Com era d'esperar, en el cas del zinc, els valors més elevats d'adsorció s'han obtingut per la mida més petita (630-400  $\mu\text{m}$ ), degut a la major superfície específica de contacte.

El tractament de les dades mostra que en tots els casos el model d'isoterma de Langmuir és el que millor ajusta les dades experimentals obtingudes. Les isotermes de Langmuir obtingudes pels diferents contactes realitzats en batch, s'ajusten als punts d'equilibri obtinguts per a cada contacte, però no s'ajusten, a tots els punts d'equilibri obtinguts experimentalment, i per tant, no poden descriure el fenomen global d'equilibri estudiat. El mateix resultat s'observa amb les isotermes obtingudes amb les dades dels experiments en columna.

En representar en una única gràfica totes aquestes isotermes, s'obté un feix de corbes disposades cada una per damunt de l'anterior, en funció del número de contacte que es representa, essent la isoterma de columna, Langmuir C, el límit superior d'aquest feix de corbes i la isoterma de primer contacte, Langmuir 1, el límit inferior. A més a més aquestes delimiten una regió del pla on es situen tots els punts d'equilibri.



Ha quedat palès que una única isoterma no és capaç d'explicar el fenomen d'equilibri, ja que depenent de la metodologia experimental emprada s'obtenen isotermes diferents. Atès que, el coneixement, la determinació i quantificació d'aquest equilibri és un element important per descriure el procés d'adsorció, cal aprofundir en aquests aspecte.

### **3 SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI**

## 3 SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI

### 3.1 INTRODUCCIÓ

Per tal d'aprofundir en la interpretació dels resultats experimentals obtinguts en els processos d'adsorció d'Au(III) i de Zn(II) en resines amberlite XAD-2 impregnades amb TIBPS i DEHPA, respectivament; es poden fer les següents consideracions:

- Les representacions de les isoterms calculades amb les dades dels diversos contactes realitzats en batch, donen un feix de corbes que es van obrint respecte a l'eix vertical i que cadascuna d'elles s'ajusta a una isoterma de Langmuir. A més a més, els punts d'equilibri obtinguts en columna, també s'ajusten a una isoterma de Langmuir que es situa per damunt de les isoterms obtingudes amb els punts d'equilibri dels experiments en batch (figures 2.13, 2.32 i 2.33).
- Tots els punts obtinguts experimentalment, des d'un punt de vista químic, són punts d'equilibri del sistema, i per tant és lògic pensar que tots ells s'haurien d'ajustar a una única corba o isoterma. No obstant en representar-los en una única gràfica observem que això no es correspon a la realitat (figures 2.11, 2.28 i 2.29).
- S'ha comprovat que la quantitat de metall que adsorbeix la resina ( $q_e$ ) depèn del número de contactes. Per a cada concentració inicial, a mesura que el procés avança, és a dir, al llarg dels successius contactes, l'increment de metall adsorbit en la resina ( $\Delta q$ ) va disminuint fins que la resina no pot adsorbir més metall. Per tant, la quantitat de metall que té la resina a l'inici de cada contacte (precàrrega) és un factor que influeix en la posterior adsorció de metall.

Aquestes observacions, posen en evidència que cap de les isoterms obtingudes no poden descriure l'equilibri global dels processos estudiats i que en aquests sistemes, la precàrrega que té la resina a l'inici de cada contacte juga un paper important en l'adsorció posterior del metall.

Les isoterms s'expressen mitjançant una funció d'una única variable independent,  $q_e = f(C)$ , i modelen la relació a temperatura constant que hi ha entre les variables quantitat de metall adsorbit en la resina ( $q_e$ ) i concentració ( $C$ ) a l'equilibri. La gràfica d'aquesta funció és una corba en el pla  $Cq_e$ .

Degut a la gran dispersió que s'observa quan es representen les dades d'equilibri dels experiments realitzats, sembla impossible que es pugui obtenir una funció que relacioni aquestes dues variables i ajusti tots els punts d'equilibri.

Tot això ens fa pensar que hi ha una altre variable que influeix en el sistema. Si s'introdueix aquesta nova variable, la funció resultant podria explicar les discrepàncies observades. Aquesta funció amb tres variables, no seria una corba, sinó que es representaria mitjançant una superfície.

La pregunta que hom es fa tot seguit és: quina hauria de ser aquesta tercera variable que intervé en els processos estudiats per tal de que l'equació d'equilibri que es proposi sigui capaç de descriure globalment el fenomen?

Del ventall de possibilitats que hi ha des d'un punt de vista físic-químic i d'acord amb la metodologia experimental emprada, podrien considerar-se:

- a) El temps de durada de l'experiment ( $t$ ).
  - b) La concentració inicial de treball ( $C_0$ ).
  - c) La precàrrega que té la resina a cada instant ( $q_p$ ).
- a) Tenint en compte, que tots els experiments s'han realitzat en el temps necessari ( $t$ ) per a assolir l'equilibri del procés (dues o vint-i-quatre hores per a l'adsorció d'or o de zinc), podem considerar que un cop el sistema assoleix l'equilibri, l'adsorció dels metalls en les resines impregnades és independent del temps que dura l'experiment.

- b) La concentració inicial ( $C_0$ ) no varia en funció del nombre de contactes que es realitzen i totes les dades d'equilibri obtingudes estan relacionades amb aquesta variable, si bé no figura de forma explícita en el model d'isoterma escollit.
- c) Només queda com a possible tercera variable la  $q_p$ , és a dir la precàrrega que té la resina a cada instant de l'experiment. Aquesta variable és factible de ser quantificada al llarg dels diversos contactes que es fan en el disseny experimental emprat, i a més a més, altres autors també l'han considerada: Zhou (1992) en estudiar la segona adsorció de fenol en carbó actiu i Veeraraghavan (1989b) precarregant el carbó actiu amb un 25 % d'adsorbat en el seus experiments d'adsorció de fenol.

Aquesta variable podria explicar la influència en l'adsorció del nombre de contactes, doncs, en els experiments realitzats en batch, ja s'ha indicat que per cada contacte posterior s'utilitzava la resina precarregada de l'etapa anterior. Això vol dir que la resina a l'inici dels contactes, posteriors al primer, ja tenia una certa quantitat de metall  $q_p$  (inicialment aquesta quantitat  $q_p$  era 0), i cada vegada adsorbia menys metall fins que s'arribava a la saturació.

### 3.2 SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI

Si hom considera que la tercera variable que intervé en el fenomen d'equilibri és la precàrrega ( $q_p$ ), aleshores, l'equació d'equilibri del sistema a temperatura constant ha de ser una funció que relacioni les variables  $C$ ,  $q_e$  i  $q_p$ , i la gràfica d'aquesta funció és una superfície a l'espai. L'existència d'aquesta superfície comportaria, que tots els punts d'equilibri dels experiments realitzats estiguessin continguts en la superfície. A més a més, s'hauria d'esperar que qualsevol punt d'equilibri obtingut amb altres dissenys experimentals, diferents al nostre, hauria d'estar també contingut en la superfície.

Per tant, per explicar globalment l'equilibri dels sistemes estudiats cal cercar l'equació d'una superfície que relacioni les tres variables indicades i que

s'anomenarà *SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI*. La definició d'aquesta superfície i la determinació de la seva equació matemàtica, és realitzada en els següents apartats.

### 3.2.1 Definició

La Superfície d'Equilibri d'un procés d'adsorció de metalls amb resines impregnades, és aquella superfície que conté a tots els possibles punts d'equilibri, a temperatura constant, que s'obtenen en els experiments tant en batch com en columna, independentment de la metodologia experimental emprada.

Aquesta Superfície d'Equilibri ha de ser una funció de la forma:

$$q_e = F(C, q_p) \quad (3.1)$$

que ens permeti calcular la quantitat d'adsorbat per pes d'adsorbent  $q_e$  (mg/g) en funció de la concentració de l'adsorbat en la fase líquida  $C$  (mg/l) i la quantitat de precàrrega d'adsorbat per pes d'adsorbent  $q_p$  (mg/g).

Cal remarcar que una característica fonamental d'aquesta superfície és que tots els punts d'equilibri obtinguts per qualsevol tipus de protocol experimental han de verificar l'equació. Per tant, amb la introducció d'aquest nou concepte no tindrem cap tipus de dependència en funció del disseny experimental emprat.

### 3.2.2 Equació general

Per a determinar una expressió empírica de l'equació (3.1) cal tenir en compte les següents hipòtesis:

- Hom considera que en el procés no hi ha desadsorció, per tant, si la quantitat de precàrrega en la resina,  $q_p$ , és més gran que un determinat valor que depèn de la concentració  $C$  de la dissolució,  $h(C)$ , i que determina el màxim que es pot

adsorbir per a una concentració de treball a partir de la qual no hi ha adsorció, aleshores, la quantitat d'adsorbat per pes d'adsorbent ha de ser igual a la precàrrega ( $q_e = q_p$ ). En particular, si la concentració és nul·la ( $C = 0$ ), la quantitat de metall adsorbida ha de coincidir amb la precàrrega que té en aquell instant la resina ( $q_e = q_p$ ).

- Quan la resina no està precarregada ( $q_p = 0$ ), el valor de la quantitat de metall adsorbit a l'equilibri ( $q_e$ ) ha de coincidir amb el valor que s'obté a partir de la intersecció de la funció (3.1) amb el pla  $C q_e$ , que pot assimilar-se a la isoterma dels primers contactes en batch.

En considerar aquestes hipòtesis, l'equació de la superfície ha de ser una funció del tipus:

$$q_e = F(C, q_p) = \begin{cases} q_p + f(C, q_p) & \text{si } q_p < h(C) \\ q_p & \text{si } q_p \geq h(C) \end{cases} \quad (3.2)$$

amb la condició que  $f(C, q_p) = 0$  per  $q_p = h(C)$ .

En els sistemes que s'ha estudiat, la isoterma dels primers contactes s'ajusta a una corba de Langmuir, per tant, l'equació de la superfície d'equilibri (3.2) quan  $q_p = 0$  ha de ser de la forma següent:

$$q_e = F(C, 0) = \frac{AC}{1 + bC} \quad (3.3)$$

és a dir, la intersecció de la superfície d'equilibri amb el pla  $C q_e$  ha de ser una corba tipus Langmuir.

Per altres sistemes i en el cas de que els punts d'equilibri obtinguts s'ajustessin a isoterms diferents de Langmuir (BET, Freundlich, Redlich, etc...), l'equació (3.3) adoptaria l'expressió de la isoterma corresponent.

Tenint en compte que en els nostres experiments els punts d'equilibri obtinguts en els diferents contactes, s'ajusten tots ells a una isoterma de Langmuir, es considera que la funció  $h(C)$ , definida anteriorment i que determina el màxim que es pot adsorbir per a una determinada concentració, és de la forma:

$$h(C) = \frac{k_5 C}{1 + k_6 C} \quad (3.4)$$

i la funció  $f(C, q_p)$  també serà una Langmuir amb factors de correcció pels sistemes estudiats, de la següent expressió:

$$f(C, q_p) = \frac{A(q_p)(C - C^*)}{1 + B(q_p)(C - C^*)} \quad (3.5)$$

on  $C^*$  és el valor de la concentració de la dissolució determinada per l'equació  $q_p = h(C^*)$ .

Per altra banda, atès que d'un contacte al següent la quantitat de metall adsorbit en la resina disminueix fins que no n'adsorbeix més, al final del procés estudiat es verifica que  $q_e = q_p$  quan  $\Delta q = 0$ . Per tant, es considera que els coeficients  $A(q_p)$  i  $B(q_p)$  de l'expressió (3.5) han de ser de la forma:

$$A(q_p) = k_1 e^{-k_3 q_p} \quad (3.6)$$

$$B(q_p) = k_2 e^{-k_4 q_p} \quad (3.7)$$

Aïllant  $C$  de l'expressió (3.4) es pot calcular el valor de la concentració de saturació de la dissolució  $C^*$  pel sistema en estudi:

$$h(C) = \frac{k_5 C}{1 + k_6 C} \quad \Rightarrow \quad C^* = \frac{q_p}{k_5 - k_6 q_p} \quad (3.8)$$



això sempre és possible si  $q_p < h(C)$ .

Per tant, considerant tot el que s'ha indicat anteriorment, hom proposa com equació empírica per a la Superfície d'Equilibri la següent expressió:

$$q_e = F(C, q_p) = \begin{cases} q_p + \frac{k_1 e^{-k_3 q_p} (C - \frac{q_p}{k_5 - k_6 q_p})}{1 + k_2 e^{-k_4 q_p} (C - \frac{q_p}{k_5 - k_6 q_p})} & \text{si } q_p < \frac{k_5 C}{1 + k_6 C} \\ q_p & \text{si } q_p \geq \frac{k_5 C}{1 + k_6 C} \end{cases} \quad (3.9)$$

Essent, pel cas particular del nostre estudi:

$q_e$                       quantitat de metall adsorbit en la resina a l'equilibri, *mg* d'Au(III) o de Zn(II) / *g* de XAD-2.

$q_p$                       quantitat de metall precarregat en la resina, *mg* d'Au(III) o de Zn(II) / *g* de XAD-2.

$C$                          concentració de la dissolució a l'equilibri, *mg* d'Au(III) o de Zn(II) / *l*.

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$  i  $k_6$     paràmetres a determinar.

L'equació de la Superfície d'Equilibri (3.9) que s'acaba de proposar compleix les hipòtesis abans esmentades:

- Quan  $q_p \geq h(C) = \frac{k_5 C}{1 + k_6 C}$  i  $C \rightarrow 0$ , precàrrega elevada i concentració de treball petita, aleshores  $q_e = F(C, q_p) = q_p$ , i en particular si la concentració  $C = 0$ ,  $q_e = F(0, q_p) = q_p$ . En aquest cas la quantitat de metall que té la resina és igual a la precàrrega ( $q_p$ ), i la intersecció de la superfície d'equilibri és la bisectriu del primer quadrant del pla  $q_e q_p$ .
- Si la precàrrega de metall en la resina és nul·la ( $q_p = 0$ ) l'equació de la superfície d'equilibri és la isoterma de Langmuir obtinguda amb els primers contactes:

$$q_e = F(C, 0) = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C} \quad (3.10)$$

- Per a una determinada quantitat de precàrrega en la resina ( $q_p = \text{ct.}$ ) i per a concentracions elevades ( $C \rightarrow \infty$ ), s'obté l'equació:

$$(q_e)_{C \rightarrow \infty} = q_p + \frac{k_1}{k_2} e^{-(k_3 + k_4) q_p} = q_p + q_{\text{màx}} \quad (3.11)$$

$$\text{essent} \quad q_{\text{màx}} = \frac{k_1}{k_2} e^{-(k_3 + k_4) q_p}$$

L'expressió (3.11) ens indica que la màxima quantitat de metall (or o zinc) que pot adsorbir la resina depèn dels paràmetres  $k_1, k_2, k_3, k_4$  i de la precàrrega ( $q_p$ ) que tingui inicialment. En particular si  $q_p = 0$ , s'obtidria la màxima capacitat d'adsorció pel primer contacte:

$$(q_e)_{\substack{C \rightarrow \infty \\ q_p = 0}} = \frac{k_1}{k_2} = q_{\text{màx}}, 0 \quad (3.12)$$

En l'expressió anterior s'observa que la quantitat màxima de metall adsorbida per la resina, sense precàrrega i en el primer contacte, ens ve donada pel quocient dels paràmetres  $k_1$  i  $k_2$  de l'equació de la superfície d'equilibri proposada.

Per tant, en aquest cas, els coeficients  $k_1$  i  $k_2$  tenen el mateix sentit que els paràmetres  $A$  i  $b$  de l'equació de la isoterma de Langmuir.

Els sis paràmetres  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  i  $k_6$  que intervenen en l'expressió (3.9) han de ser sempre positius per tal d'evitar discontinuïtats en la superfície, i des d'un punt de vista químic representen:

$k_1/k_2$       quantitat màxima de metall que pot adsorbir la resina en el primer contacte (3.12).

$k_2$             afinitat d'adsorció que té la resina, similar al corresponent paràmetre que intervé en l'equació de l'isoterma de Langmuir (3.10).

$k_3$  i  $k_4$       actuen com a correctors de l'increment màxim de l'adsorció i de l'afinitat a mesura que creix la precàrrega (3.11).

$k_5$  i  $k_6$       donen conjuntament, per a una determinada concentració, la precàrrega màxima a partir de la qual no hi haurà adsorció (3.4).

### 3.2.3 Gràfica

A la figura 3.1 s'ha representat, a tall d'exemple, la forma general que té la Superfície d'Equilibri que acabem de proposar, equació (3.9), per a uns valors determinats dels paràmetres, que en aquest cas s'han escollit els resultats del sistema d'adsorció d'or (veure pàgina 125):

$$k_1 = 1.31, k_2 = 0.11, k_3 = 0.21, k_4 = 0.17, k_5 = 0.93 \text{ i } k_6 = 0.03.$$

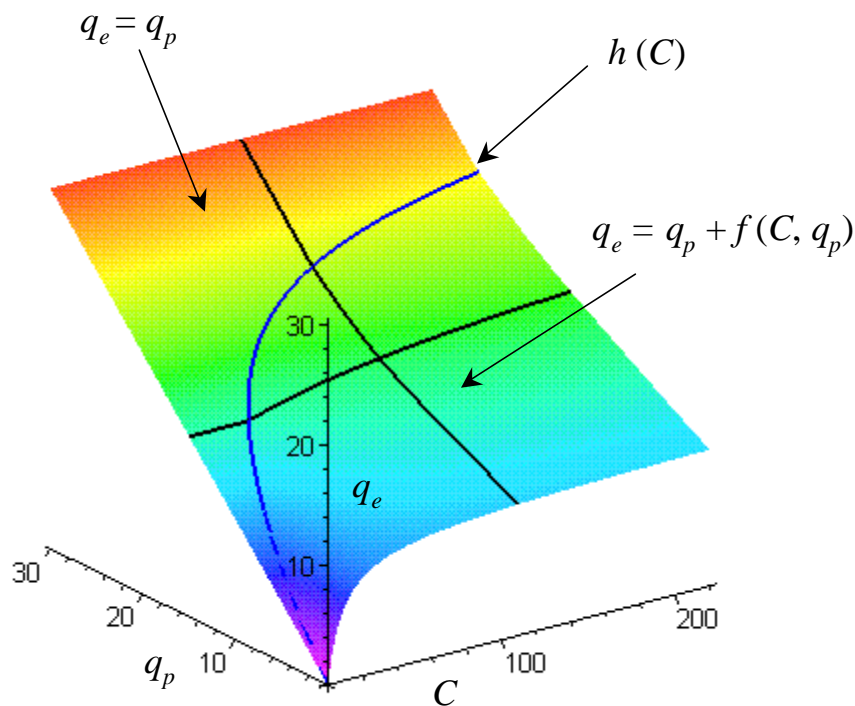


Figura 3.1 Superfície d'Equilibri

A la figura 3.1 es poden veure clarament les dues regions de l'equació proposada per a la superfície d'equilibri. La funció  $h(C)$ , tal com s'ha indicat abans, determina la màxima quantitat de metall que pot adsorbir la resina per a una determinada concentració. Per tant, és el límit a partir del qual la resina deixa d'adsorbir metall. Si la precàrrega ( $q_p$ ) és igual o més gran que el valor  $h(C)$  aleshores  $q_e = q_p$  i en aquest cas particular la superfície d'equilibri serà el pla bisector del primer quadrant  $q_e = q_p$ .

La línia negra transversal (intersecció del pla  $q_p = \text{ct.}$  amb la superfície) mostra que per una determinada precàrrega ( $q_p$ ) i concentracions petites no hi ha adsorció. Comença a haver adsorció a partir d'una concentració mínima just quan coincideix amb la intersecció de la corba  $h(C)$  (corba blava). A partir d'aquí hi ha un increment de  $q_e$  cada vegada més petit a mesura que augmenta la concentració de la dissolució de treball. La línia negra en sentit perpendicular a l'anterior (intersecció del pla  $C = \text{ct.}$  amb la superfície), mostra que per una determinada concentració de treball

(C), per precàrreges elevades la  $q_e$  coincideix amb la  $q_p$  fins al punt d'intersecció amb la corba  $h(C)$ , mentre que per sota d'aquest valor, quan més petita és la precàrrega més adsorció hi ha.

### 3.3 SUPERFÍCIES D'EQUILIBRI DELS SISTEMES ESTUDIATS

#### 3.3.1 Representació dels punts d'equilibri

En els experiments realitzats en batch els punts a representar són els valors ( $C$ ,  $q_p$ ,  $q_e$ ), que per a cada contacte  $i$  es considera com a concentració d'equilibri  $C = C_{e,i}$ , com a quantitat de metall adsorbit en la resina  $q_e = q_{e,i}$ , i com a quantitat de precàrrega en la resina a l'inici de cada contacte posterior al primer a l'equilibri  $q_p = q_{e,i-1}$ . Per tant en aquests experiments està clar quin és el valor de la precàrrega.

A les taules 2.1-2.8, 2.13-2.18 i 2.21-2.26 del capítol anterior, hi figuren els valors del metall adsorbit ( $q_{e,i}$ ) per l'Au(III) i pel Zn(II) en cada contacte pels tres sistemes d'adsorció estudiats.

Pel cas dels experiments en columna, els punts d'equilibri que es consideren són els corresponents a l'última fila de les taules 2.9-2.10 per l'Au(III) i 2.29-2.32 pel Zn(II). Per tal de representar-los sobre les superfícies d'equilibri, cal determinar la precàrrega corresponent a cada punt. Per fer això, es considera que en un procés amb recirculació per a un temps  $t$  la concentració en la fase líquida és  $C(t)$  i la quantitat de metall adsorbit és  $q(t)$ , que es considera com la precàrrega de la resina en el instant  $t+\Delta t$ . Quan el temps creix,  $C(t)$  s'apropa a  $C_e$ , i la  $q(t)$  a  $q_e$ . Per tant, al final del procés, la precàrrega ( $q_p$ ) coincideix amb la quantitat de metall adsorbida a l'equilibri ( $q_e$ ).

### 3.3.2 Determinació dels paràmetres

Per a determinar els paràmetres de les equacions de les superfícies d'equilibri pels tres sistemes estudiats (adsorció d'Au(III) amb TIBPS/XAD-2 i adsorció de Zn(II) amb DEHPA/XAD-2 pels dos diàmetres de partícula  $d_1 = 840-630 \text{ }\mu\text{m}$  i  $d_2 = 630-400 \text{ }\mu\text{m}$ ), només s'han considerat les dades d'equilibri obtingudes en els experiments en batch de les taules 2.1-2.8, 2.13-2.18, i 2.21-2.26. Per tant, els punts emprats són els valors  $(C, q_p, q_e)$  explicats anteriorment ( $C = C_{e,i}$ ,  $q_p = q_{e,i-1}$ , i  $q_e = q_{e,i}$ ).

Les dades d'equilibri obtingudes en els experiments en columna s'empraran per a validar els resultats.

Els valors dels paràmetres s'han calculat minimitzant la suma dels errors al quadrat, és a dir, fent mínima l'expressió:

$$SSE = \sum_{j=1}^N (q_{e,j} - F(C_j, q_{p,j}))^2 \quad (3.13)$$

on

|                   |  |
|-------------------|--|
| $q_{e,j}$         | resultats experimentals.                               |
| $F(C_j, q_{p,j})$ | valors calculats mitjançant la superfície d'equilibri. |
| $N$               | número de dades experimentals.                         |

Amb les dades indicades a les taules 2.1-2.8, 2.13-2.18, i 2.21-2.26, s'ha fet un ajust no lineal mitjançant el programa SPSS 7.5 per a Windows per tal d'obtenir els valors dels esmentats paràmetres.

La taula 3.1 ens mostra els resultats dels paràmetres obtinguts pels tres sistemes estudiats i els corresponents coeficients de correlació, i la taula 3.2 els errors residuals de l'ajust.

Taula 3.1 Paràmetres de les Superfícies d'Equilibri pels tres sistemes estudiats

| Metall       | $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ | $k_4$ | $k_5$ | $k_6$ | $R^2$ |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Au(III)      | 1.311 | 0.111 | 0.217 | 0.177 | 0.932 | 0.033 | 0.982 |
| Zn(II) $d_1$ | 0.464 | 0.047 | 0.300 | 0.241 | 1.152 | 0.062 | 0.994 |
| Zn(II) $d_2$ | 0.439 | 0.042 | 0.229 | 0.235 | 0.870 | 0.035 | 0.992 |

Taula 3.2 Errors residuals

| Metall       | SSE (Suma d'errors al quadrat) |
|--------------|--------------------------------|
| Au(III)      | 44.553                         |
| Zn(II) $d_1$ | 10.411                         |
| Zn(II) $d_2$ | 24.580                         |

A la taula 3.1 s'observa una bona correlació pels valors dels paràmetres obtinguts en els tres sistemes estudiats. Pel cas del zinc es pot veure que els coeficients de correlació (0.994 i 0.992) són millors que per l'or (0.982). També es pot observar que tots ells són positius per tal d'evitar discontinuïtats en la superfície d'equilibri (apartat 3.2.2).

A la taula 3.2 s'observa que el millor resultat, en quan als errors residuals, també correspon a l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$  (10.411). Aquest fet s'observarà més endavant quan es representen els valors calculats en front dels valors experimentals.

### 3.3.3 Superfície d'Equilibri per a l'adsorció d'Au(III)

L'equació de la Superfície d'Equilibri per a l'adsorció d'Au(III) amb resines amberlite XAD-2 impregnades amb TIBPS tenint en compte els valors dels paràmetres calculats en l'apartat anterior indicats a la taula 3.1 és:

$$q_e = F(C, q_p) = \begin{cases} q_p + \frac{1.311e^{-0.217q_p} \left(C - \frac{q_p}{0.932 - 0.033q_p}\right)}{1 + 0.111e^{-0.177q_p} \left(C - \frac{q_p}{0.932 - 0.033q_p}\right)} & \text{si } q_p < \frac{0.932C}{1 + 0.033C} \\ q_p & \text{si } q_p \geq \frac{0.932C}{1 + 0.033C} \end{cases} \quad (3.14)$$

La representació gràfica d'aquesta superfície s'ha fet emprant el programa Maple V Release 5.1 per a Windows i es pot veure a la figura 3.2.

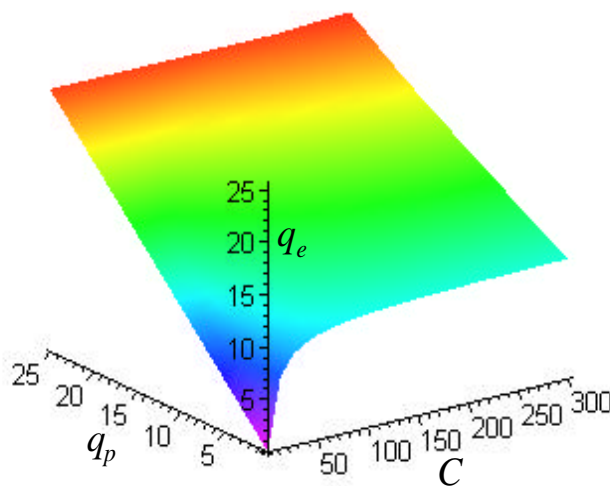


Figura 3.2 Superfície d'Equilibri de l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2



A les figures 3.3 i 3.4 s'han representat dues vistes, des d'angles diferents, de la Superfície d'Equilibri de l'Au(III), que s'obtenen girant un determinat angle els corresponents eixos de referència, conjuntament amb tots els punts d'equilibri obtinguts en els experiments en batch i en columna.

Els punts en columna, que es dibuixen en color negre, s'han obtingut seguint la metodologia explicada en l'apartat 3.3.1 i la representació gràfica s'ha fet emprant el programa informàtic Maple V Release 5.1 per a Windows.

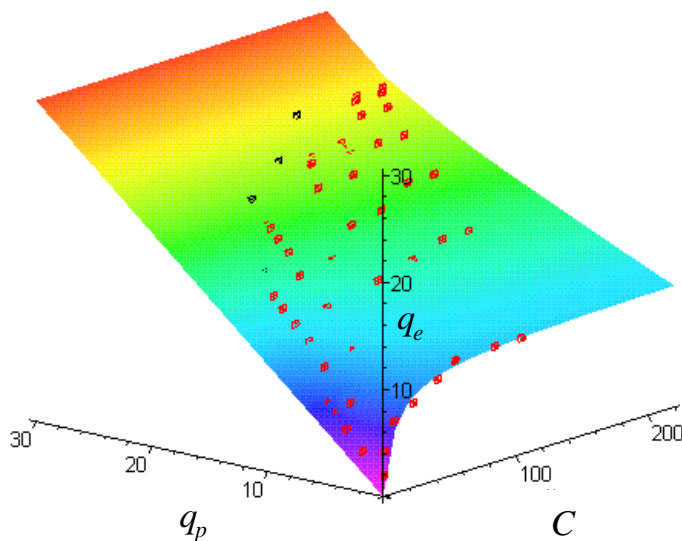


Figura 3.3 Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2

◆ Punts d'equilibri batch   ◆ Punts d'equilibri columna

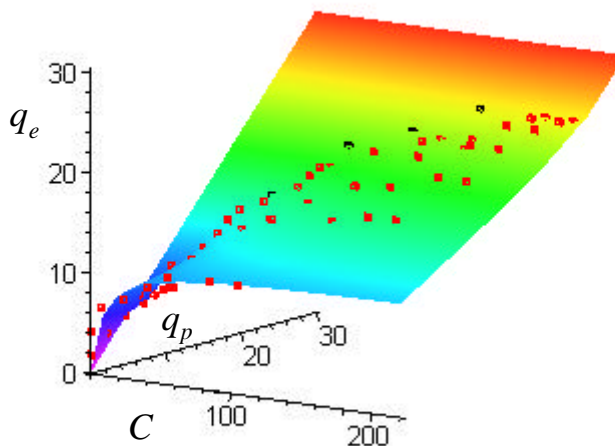


Figura 3.4 Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2  
 ◆ Punts d'equilibri batch ◆ Punts d'equilibri columna

Pot observar-se a les figures 3.3 i 3.4 que la intersecció de la superfície amb el pla  $C q_e$  és una corba de Langmuir i que la intersecció de la superfície d'equilibri amb el pla  $C = 0$  és la recta bisectriu del primer quadrant.

A més a més, els punts d'equilibri obtinguts en els experiments (batch i columna) es situen de forma raonable sobre la superfície d'equilibri tenint en compte que l'ajust només s'ha fet amb els punts de batch i que tots ells són dades experimentals.

Per tal de corroborar que aquesta superfície descriu acuradament l'equilibri del sistema estudiat, s'han a representat els valors  $q_{e,cal}$  calculats mitjançant la superfície d'equilibri en front dels valors experimentals  $q_{e,exp}$  i la bisectriu del primer quadrat.

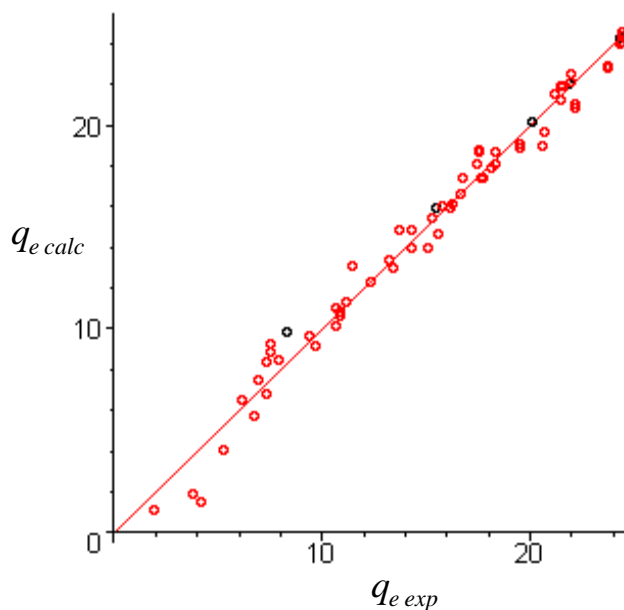


Figura 3.5 Valors calculats i valors experimentals per l'adsorció d' Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2  
● Punts batch ● Punts columna

A la figura 3.5 es pot veure que els punts es distribueixen al voltant de la bisectriu del primer quadrant, la qual cosa indica un bon ajust. També es pot observar que els punts d'equilibri obtinguts en columna, que no s'han tingut en compte per a determinar l'equació de la superfície d'equilibri, s'ajusten adequadament. Per tal de corroborar aquestes observacions s'ha calculat la recta de regressió corresponent, essent la seva equació:

$$q_{e,cal} = 0.9982 q_{e,exp} + 0.0016 \quad (3.15)$$

amb un coeficient de correlació  $R^2 = 0.9916$ . Tal i com es pot veure pràcticament coincideix amb la bisectriu del primer quadrant.

### 3.3.4 Superfície d'Equilibri per a l'adsorció de Zn(II)

Tal com s'ha explicat anteriorment, pel cas del zinc els experiments (batch i columna) es van realitzar amb dos diàmetres de partícula diferents,  $d_1 = 840\text{-}630 \text{ }\mu\text{m}$  i  $d_2 = 630\text{-}400 \text{ }\mu\text{m}$ . Considerant els valors dels paràmetres obtinguts corresponents a la taula 3.1 es poden expressar les equacions de les respectives superfícies d'equilibri.

#### 3.3.4.1 Diàmetre 840-630 $\mu\text{m}$

En considerar només els resultats experimentals en batch de les taules 2.13 a 2.18 del capítol anterior, i repetint el mateix procés fet per l'or, l'equació de la Superfície d'Equilibri per a l'adsorció de Zn(II) en el sistema DEHPA/XAD-2 pel diàmetre de partícula 840-630  $\mu\text{m}$  és:

$$q_e = F(C, q_p) = \begin{cases} q_p + \frac{0.464e^{-0.300q_p} \left( C - \frac{q_p}{1.152 - 0.062q_p} \right)}{1 + 0.047e^{-0.241q_p} \left( C - \frac{q_p}{1.152 - 0.062q_p} \right)} & \text{si } q_p < \frac{1.152C}{1 + 0.062C} \\ q_p & \text{si } q_p \geq \frac{1.152C}{1 + 0.062C} \end{cases} \quad (3.16)$$

La representació gràfica de la superfície d'equilibri s'ha fet també emprant el programa Maple V Release 5.1 per a Windows, i es pot veure a la figura 3.6, com en el cas de l'or, que la intersecció en el pla  $q_e C$  és també una isoterma de Langmuir.

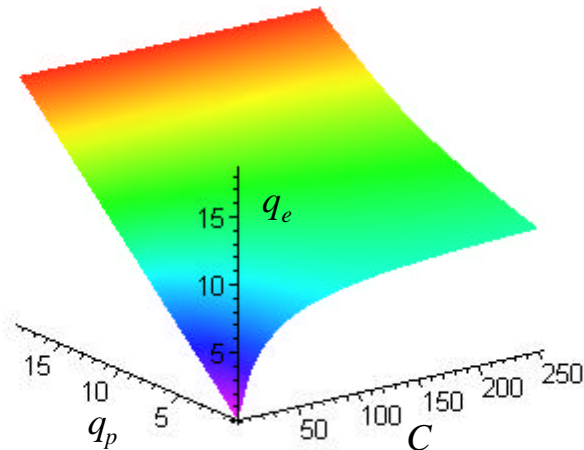


Figura 3.6 Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 corresponent al diàmetre de partícula  $d_1$

A les figures 3.7 i 3.8 s'han representat dues vistes, des d'angles diferents, de la superfície d'equilibri per a l'adsorció de Zn(II) conjuntament amb tots els punts d'equilibri, seguint la mateixa metodologia de representació indicada en l'apartat 3.3.1.

Com en el cas anterior, els punts dibuixats de color vermell corresponen a les dades en batch i els punts de color negre a les dades en columna.

Cal recordar que aquests últims punts no s'han tingut en compte per fer l'ajust de la superfície d'equilibri.

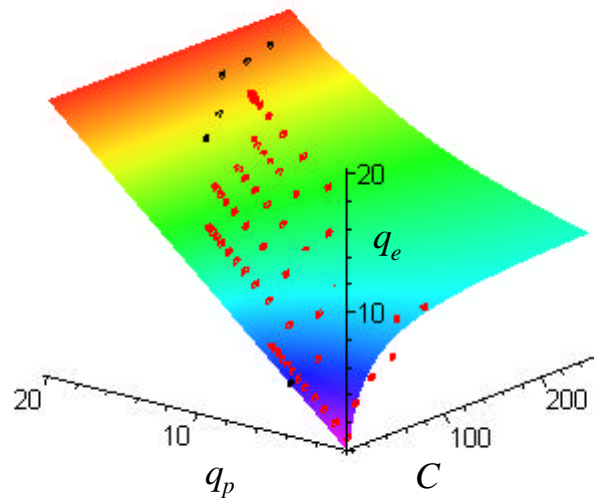


Figura 3.7 Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre  $d_1$  ♦ Punts d'equilibri batch ♦ Punts d'equilibri columna

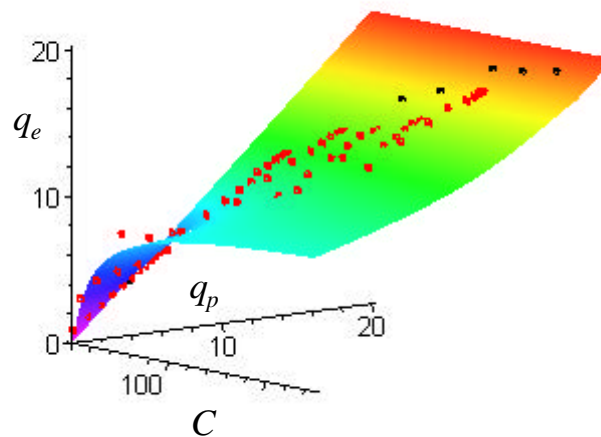


Figura 3.8 Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre  $d_1$  ♦ Punts d'equilibri batch ♦ Punts d'equilibri columna

S'observa a les figures 3.7 i 3.8 que tots els punts d'equilibri obtinguts en els experiments tant en batch com en columna es situen amb força bona precisió sobre la superfície d'equilibri determinada.

Per tal de corroborar que aquesta superfície descriu acuradament l'equilibri del sistema estudiat, s'han representat els valors  $q_{e,cal}$  calculats mitjançant la superfície d'equilibri en front dels valors experimentals  $q_{e,exp}$  i la bisectriu del primer quadrant.

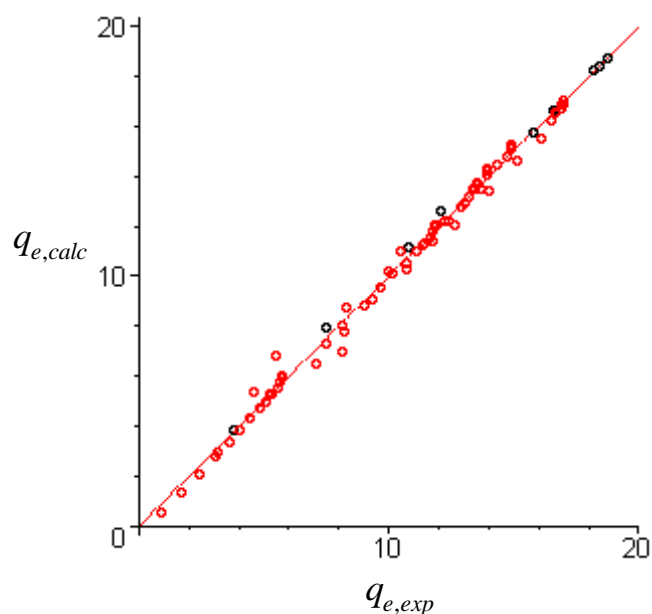


Figura 3.9 Valors calculats i valors experimentals per l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre  $d_1$   
● Punts batch ● Punts columna

A la figura 3.9 es pot veure que aquests punts es distribueixen al voltant de la bisectriu del primer quadrant, essent l'equació de la recta de regressió

$$q_{e,cal} = 1.0095 q_{e,exp} - 0.0826, \text{ pel diàmetre de partícula } d_1. \quad (3.17)$$

amb un coeficient de correlació  $R^2 = 0.9974$ , el que indica un bon ajust dels punts del sistema estudiat.

### 3.3.4.2 Diàmetre 630-400 $\mu\text{m}$

Pel diàmetre de partícula  $d_2 = 630-400 \mu\text{m}$  s'ha repetit el mateix procés de l'apartat 3.3.4.1, considerant també només els resultats dels experiments en batch reflectits a les taules 2.21 a 2.26.

S'ha fet també l'ajust no lineal de les dades mitjançant el programa SPSS 7.5 per a Windows per tal de calcular els valors dels paràmetres que intervenen en l'equació proposada. Els resultats són els de la taula 3.1.

Per tant, l'equació obtinguda de la Superfície d'Equilibri per a l'adsorció de Zn(II) i pel diàmetre  $d_2$  en el sistema DEHPA/XAD-2 és:

$$q_e = F(C, q_p) = \begin{cases} q_p + \frac{0.439e^{-0.230q_p} \left( C - \frac{q_p}{0.870 - 0.035q_p} \right)}{1 + 0.042e^{-0.235q_p} \left( C - \frac{q_p}{0.870 - 0.035q_p} \right)} & \text{si } q_p < \frac{0.870C}{1 + 0.035C} \\ q_p & \text{si } q_p \geq \frac{0.870C}{1 + 0.035C} \end{cases} \quad (3.18)$$

La representació gràfica d'aquesta superfície, al igual que en els casos anteriors, s'ha fet emprant també el programa Maple V Release 5.1 per a Windows i es pot veure a la figura 3.10.



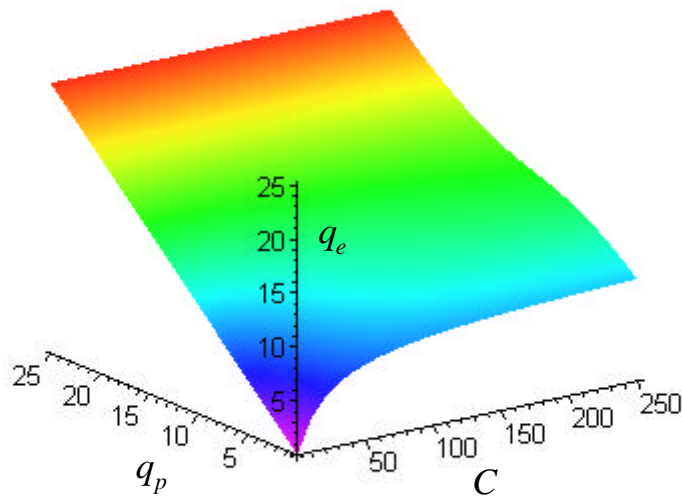


Figura 3.10 Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 corresponent al diàmetre de partícula  $d_2$

A les figures 3.11 i 3.12 s'han representat dues vistes des d'angles diferents de la superfície d'equilibri per a l'adsorcció de Zn(II), que s'obtenen també girant un determinat angle els corresponents eixos de referència, conjuntament amb tots els punts d'equilibri obtinguts en els experiments en batch i en columna.

Com en els casos anteriors, els punts que s'observen sobre la superfície són els de les taules 2.21 a la 2.26, indicades anteriorment, i per representar-los s'ha seguit la metodologia explicada en l'apartat 3.3.1.

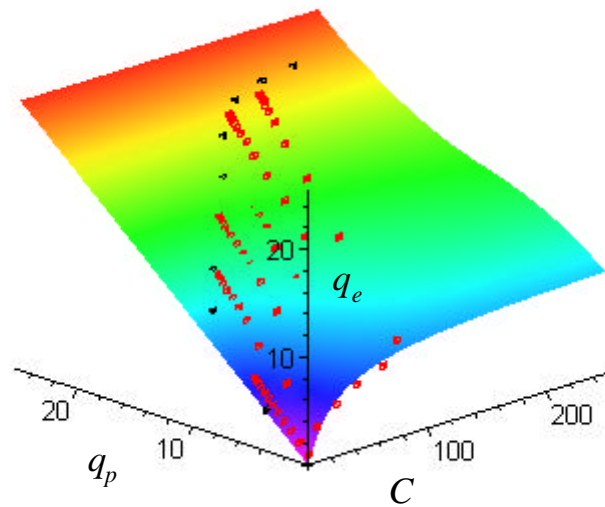


Figura 3.11 Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre  $d_2$  ♦ Punts d'equilibri batch ◆ Punts d'equilibri columna

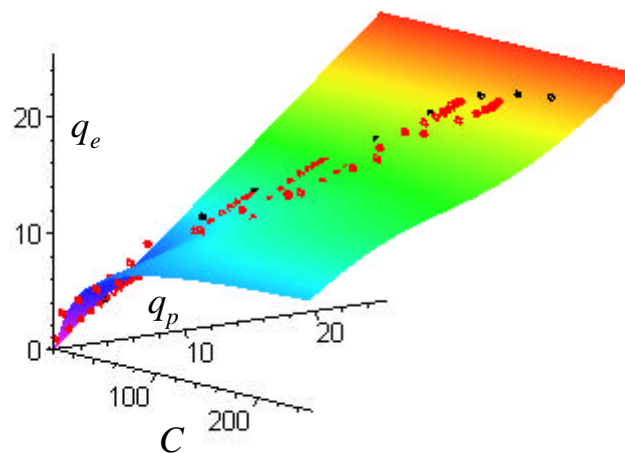


Figura 3.12 Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre  $d_2$  ♦ Punts d'equilibri batch ◆ Punts d'equilibri columna

Pot observar-se a les figures 3.10 i 3.11 que els punts d'equilibri obtinguts en els experiments (batch i columna), igual que en els casos anteriors, es situen de forma raonable sobre la superfície d'equilibri calculada per a aquest sistema.

Com en l'apartat anterior i per tal de corroborar que aquesta superfície descriu acuradament l'equilibri del sistema estudiat, s'han representat els valors  $q_{e,cal}$  calculats mitjançant l'equació de la superfície d'equilibri en front dels valors experimentals  $q_{e,exp}$  obtinguts i la bisectriu del primer quadrant.

A la figura 3.13 es pot veure que aquests punts es distribueixen al voltant de la bisectriu del primer quadrant, el que indica un bon ajust també en aquest cas.

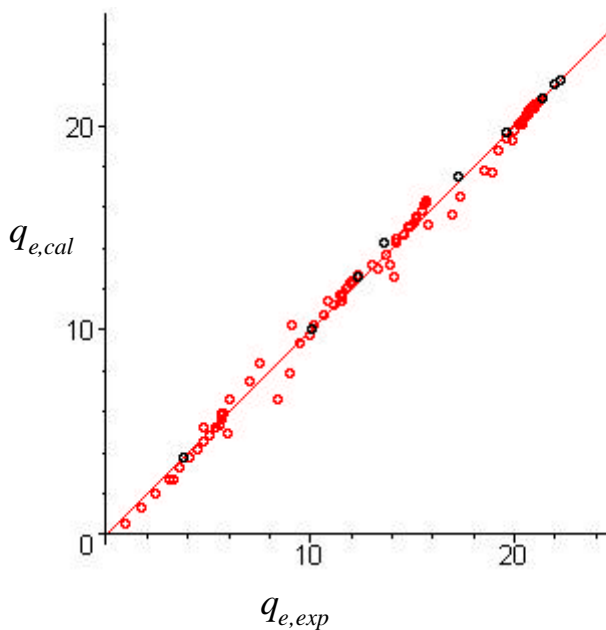


Figura 3.13 Valors calculats i valors experimentals per l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre  $d_2$   
● Punts batch ● Punts columna

L'equació de la recta de regressió per aquest sistema és:

$$q_{e,cal} = 1.0023 q_{e,exp} - 0.0206, \text{ pel diàmetre de partícula } d_2. \quad (3.19)$$

amb un coeficient de correlació  $R^2 = 0.9966$  i que també s'apropa a la bisectriu del primer quadrant, el que confirma el bon ajust dels resultats.

### 3.4 ISOTERMES SOBRE LES SUPERFÍCIES D'EQUILIBRI

En els apartats anteriors s'han calculat les superfícies d'equilibri pels sistemes d'adsorció d'Au(III) i de Zn(II) en resines amberlite XAD-2 impregnades amb sulfur de tri-isobutil fosfina (TIBPS) i amb àcid di-(2-etilhexil) fosfòric (DEHPA), respectivament.

D'acord amb la definició que s'ha donat de la superfície d'equilibri, aquesta ha de contenir tots els punts d'equilibri que hom obtingui en qualsevol disseny experimental. Això ens porta a estudiar la relació que hi ha entre la superfície d'equilibri i les isoterms obtingudes en el capítol 2.

Hi ha dues maneres de fer-ho:

- a) Considerant les isoterms obtingudes en el capítol anterior i amb la introducció de la nova variable ( $q_p$ , precàrrega) obtenir una corba a l'espai ( $C$ ,  $q_p$ ,  $q_e$ ) tal que la seva projecció en el pla  $C$   $q_e$  sigui la isoterma corresponent.
- b) A partir de la superfície d'equilibri obtenir la corba sobre ella que correspongui a un procés experimental determinat (p.e., la corba corresponent al 3er contacte en batch), i projectar-la sobre el pla  $C$   $q_e$  per a comparar-la amb la isoterma obtinguda amb les dades experimentals.

A continuació es procedeix a obtenir aquestes corbes i a comparar-les amb les isoterms per a cadascun dels sistemes estudiats.

### 3.4.1 Corbes d'equilibri a l'espai

La isoterma d'equilibri, tal com s'ha dit anteriorment, representa una corba en el pla  $C q_e$  perquè és una funció del tipus  $q_e = f(C)$ . A l'apartat 3.3.1 s'ha explicat com es representen els punts d'equilibri sobre la superfície, per tant, cal veure, tenint en compte la precàrrega, com representar les corbes d'equilibri a l'espai corresponents a un determinat contacte en batch o amb les dades de columna, i com es col·loquen aquestes corbes sobre la superfície d'equilibri. La metodologia emprada s'explica a continuació.

Si hom prenen les dades per a un contacte  $i$  en batch, els punts  $(C_i, q_{p,i}, q_{e,i})$  continguts en la superfície d'equilibri s'ajusten a l'equació d'una corba a l'espai de forma paramètrica:

$$\mathbf{s}_i(C) = (C, q_{p,i}(C), q_{e,i}(C)) \quad (3.20)$$

essent:

$$q_{p,i}(C) = \frac{a'_i C}{1 + b'_i C} \quad \text{la corba de Langmuir que ajusta els punts de la forma } (C, q_{p,i}).$$

$$q_{e,i}(C) = \frac{a_i C}{1 + b_i C} \quad \text{la isoterma obtinguda en batch pel contacte } i.$$

Pels experiments en columna el procediment és similar. Els punts d'equilibri  $(C, q_e, q_p)$  també s'ajusten a una corba a l'espai similar a l'anterior d'equació paramètrica:

$$\mathbf{s}_c(C) = (C, q_{p,c}(C), q_{e,c}(C)) \quad (3.21)$$

$$\text{on } q_{e,c}(C) = q_{p,c}(C) = \frac{a C}{1 + b C} \quad \text{són les isoterms de columna.}$$

Cal indicar, que d'acord amb la metodologia experimental emprada, la corba a l'espai (3.21) ha de situar-se en el pla bisector i alhora en la superfície, i per tant, ha

de coincidir amb la funció  $h(C)$  que marca el límit a partir del qual no hi ha adsorció i la superfície d'equilibri es converteix en el pla bisector ( $q_e = q_p$ ) del primer quadrant.

En aquest sentit, es considera que la corba a l'espai  $s_i(C)$  és la gràfica de la isoterma del contacte  $i$  en batch sobre la superfície d'equilibri, i la  $s_c(C)$  és la isoterma de columna.

A tall d'exemple, i emprant el programa Maple V Release 5.1 per a Windows, a la figura 3.14, s'han dibuixat aquestes corbes pel cas d'adsorció d'Au(III) i pel sistema TIBPS/XAD-2.

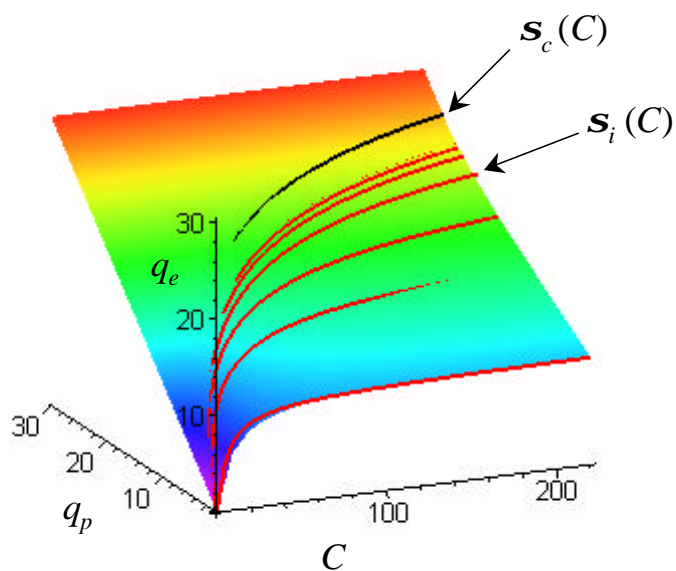


Figura 3.14 *Isotermes sobre la Superfície d'Equilibri d'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2*

A la figura 3.14, es pot veure que el conjunt de les corbes d'equilibri a l'espai es col·loquen raonablement bé sobre la superfície d'equilibri tal com era d'esperar, tot i tenint en compte, que aquestes corbes i la superfície s'han ajustat amb dades experimentals.

### 3.4.2 Projecció de corbes contingudes en la superfície d'equilibri sobre el pla $C q_e$

A partir d'una superfície d'equilibri, es determina la corba que descriu un determinat contacte en batch o un experiment en columna.

Per a obtenir la isoterma corresponent al contacte  $i$  en batch es considera que:

$$\begin{array}{lll}
 \text{per } i = 1 & q_{p,1}(C) = 0 & q_{e,1}(C) = F(C, 0) \\
 i = 2 & q_{p,2}(C) = q_{e,1}(C) & q_{e,2}(C) = F(C, q_{p,2}) \\
 i = 3 & q_{p,3}(C) = q_{e,2}(C) & q_{e,3}(C) = F(C, q_{p,3}) \\
 & \text{-----} & \\
 i = n & q_{p,n}(C) = q_{e,n-1}(C) & q_{e,n}(C) = F(C, q_{p,n})
 \end{array}$$

Aleshores, la corba a l'espai continguda en la superfície d'equilibri corresponent a un contacte  $i$ , és:

$$\mathbf{s}_i(C) = (C, q_{p,i}(C), q_{e,i}(C))$$

on  $q_{p,i}(C) = q_{e,i-1}(C)$  i  $q_{e,i}(C) = F(C, q_{p,i})$ , que s'anomena isoterma teòrica.

Si es projecte aquesta corba  $\mathbf{s}_i(C)$  sobre el pla  $C q_e$ , s'obté una corba continguda en aquest pla d'equació:

$$\mathbf{d}_i(C) = (C, q_{e,i}(C)) \quad (3.22)$$

que cal interpretar com la isoterma del contacte  $i$  que s'obté a partir de l'equació de la superfície d'equilibri.

Pel cas dels experiments en columna, tenint en compte que  $q_{e,c} = q_{p,c}$ , la corba a l'espai continguda en la superfície d'equilibri és:

$$\mathbf{s}_c(C) = (C, q_{p,c}(C), q_{e,c}(C))$$

on  $q_{e,c}(C) = q_{p,c}(C) = h(C)$ .

En projectar la corba  $s_c(C)$  sobre el pla  $C q_e$ , s'obté una corba continguda en aquest pla d'equació:

$$d_c(C) = (C, h(C)) \quad (3.23)$$

que cal interpretar com la isoterma de columna que s'obté a partir de l'equació de la superfície d'equilibri.

A tall d'exemple i per poder fer la comparació, s'ha projectat en el pla  $C q_e$ , la isoterma teòrica calculada mitjançant l'equació de la superfície d'equilibri d'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2. En aquest pla també s'han representat les isotermes obtingudes amb les dades experimentals.

Les figures 3.15 i 3.16 mostren les corbes corresponents al tercer contacte en batch i a la columna pel cas d'adsorció d'or.

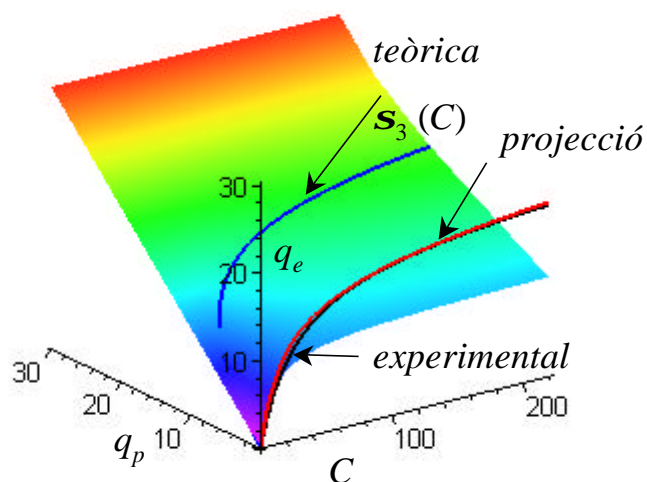


Figura 3.15 *Isoterma 3er contacte teòrica i experimental sobre el pla  $C q_e$  per l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2*



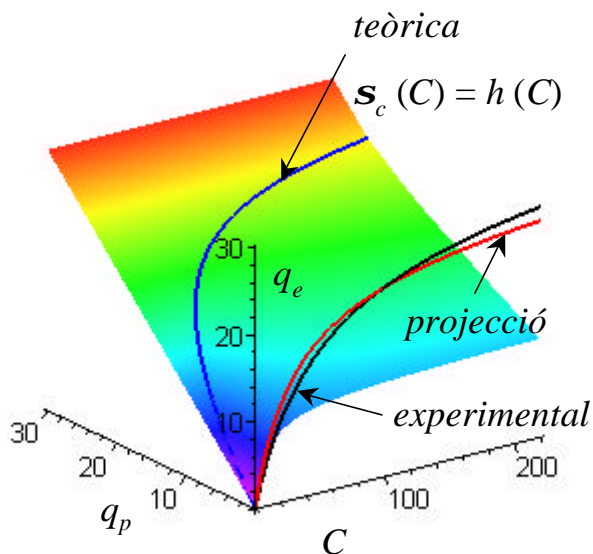


Figura 3.16 Isotherma de columna teòrica i experimental sobre el pla  $C q_e$  per l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2

Es pot observar a les figures 3.15 i 3.16, que les projeccions de les esmentades isoterms sobre el pla  $C q_e$  pràcticament coincideixen amb les isoterms experimentals, tot i tenint en compte que les dades de columna no han sigut emprades per obtenir els paràmetres de la superfície d'equilibri.

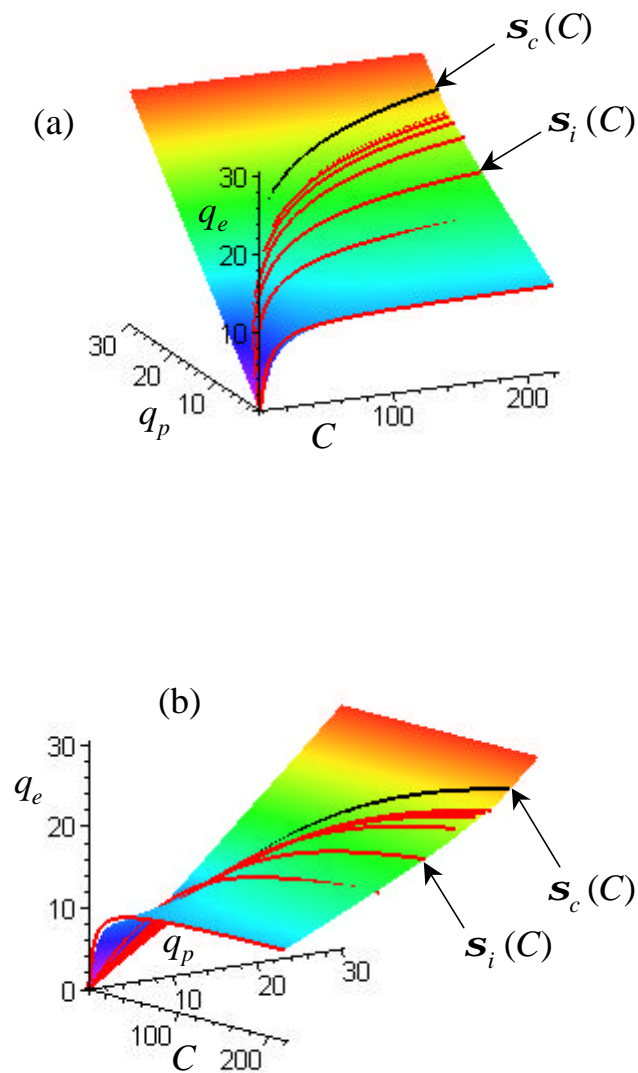
### 3.4.3 Adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2

Seguint la metodologia indicada anteriorment, s'ha procedit a representar les isoterms corresponents a tots els contactes realitzats en batch i en columna sobre la superfície d'equilibri d'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2. A continuació, aquestes isoterms s'han projectat en el pla  $C q_e$  per tal de comparar-les amb les isoterms obtingudes amb les dades experimentals. Els resultats es mostren a continuació.

Representació de les corbes d'equilibri a l'espai i comparació amb la superfície d'equilibri

A la figura 3.17 es presenten les corbes d'equilibri a l'espai de l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 pels experiments en batch i en columna, conjuntament amb la superfície d'equilibri, seguint la metodologia de l'apartat 3.4.1.

Les quatre figures (a), (b), (c) i (d) corresponen a la mateixa gràfica però vista des de diferents orientacions que s'obtenen girant un determinat angle els corresponents eixos de referència.



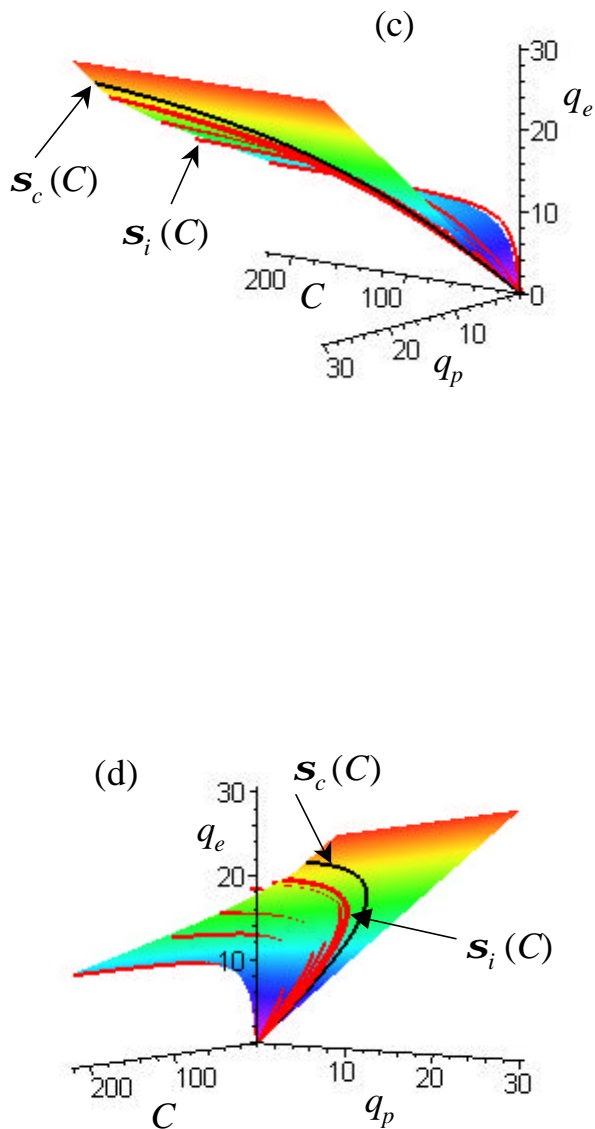


Figura 3.17 Diferents vistes (a), (b), (c) i (d) de les corbes d'equilibri a l'espai d'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 sobre la superfície d'equilibri

En aquestes figures es pot veure que les corbes d'equilibri a l'espai s'ajusten amb bona precisió sobre la superfície tal com era d'esperar. A la figura 3.17 s'observa que la corba d'equilibri a l'espai del primer contacte, que no és altre cosa que la isoterma

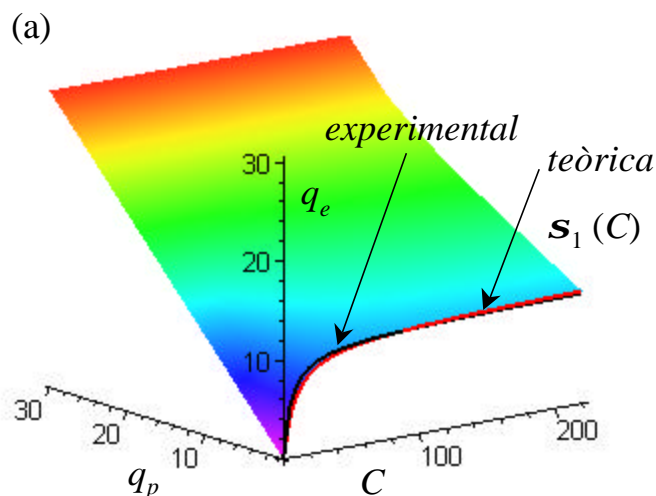
de primer contacte en batch, coincideix pràcticament amb la intersecció de la superfície amb el pla  $C q_e$ , tal com s'ha explicat en l'apartat 3.2.2 i d'acord amb la hipòtesi emprada per a la determinació de la superfície d'equilibri.

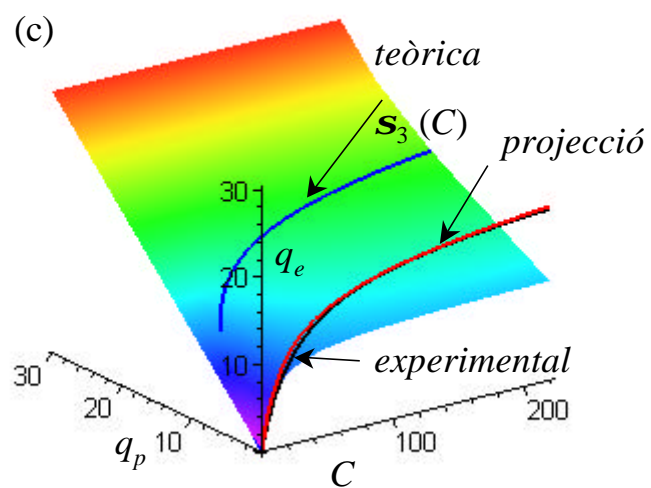
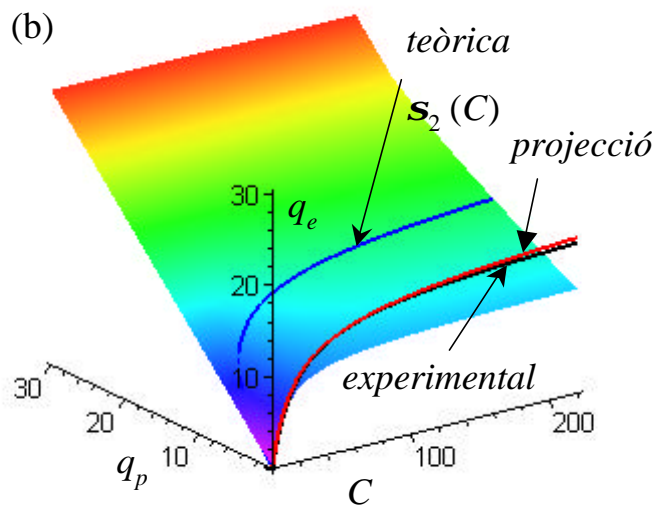
De la mateixa manera s'observa que la corba corresponent a les dades experimentals en columna, es situa també adequadament sobre la superfície, tot i no haver emprat aquestes dades pel seu ajust.

Les petites discrepàncies que s'observen (per sota o per sobre la superfície) poden atribuir-se a errors en les dades experimentals.

Comparació de la projecció de les isoterms teòriques per a l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 amb les isoterms experimentals

A la figura 3.18 (a), (b), (c) i (d), es presenten les projeccions de les isoterms teòriques calculades a partir de la superfície d'equilibri i les obtingudes mitjançant les dades experimentals del 1er, 2on i 3er contacte en batch i de la isoterma en columna sobre el pla  $C q_e$ .





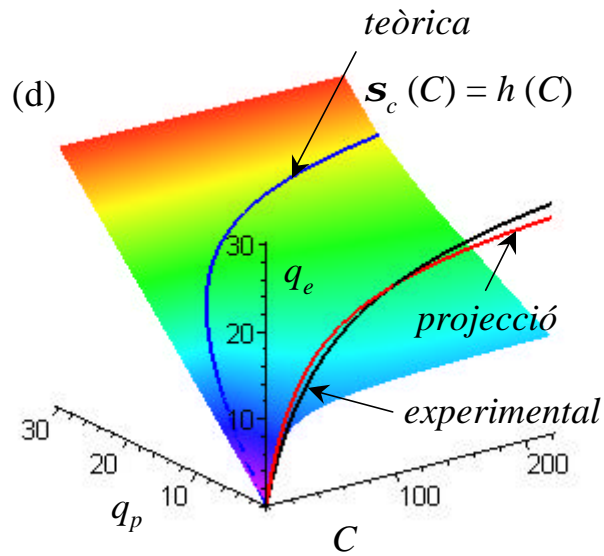


Figura 3.18 (a) *Isotherma 1er contacte per l'or, experimental i teòrica*  
 (b) *Isotherma 2on contacte per l'or, experimental, teòrica i projecció*  
 (c) *Isotherma 3er contacte per l'or, experimental, teòrica i projecció*  
 (d) *Isotherma columna per l'or, experimental, teòrica i projecció*

A les figures (a), (b) i (c) es pot observar que la projecció de la isoterma teòrica sobre el pla  $C$   $q_e$  i l'experimental coincideixen. El grau de coincidència en el cas de la isoterma corresponent al tercer contacte és notable, per contra, s'observa a la figura (d) petites discrepàncies en la projecció de la isoterma teòrica de columna en front de l'experimental per a concentracions de la dissolució baixes i elevades.

Aquest fet pot ser degut a dues causes:

- a) Errors comesos en les mesures experimentals.
- b) En ajustar l'equació de la superfície d'equilibri només s'han considerat les dades experimentals en batch, prescindint dels resultats en columna.

Per a la resta de contactes s'obtenen resultats similars.

### 3.4.4 Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2

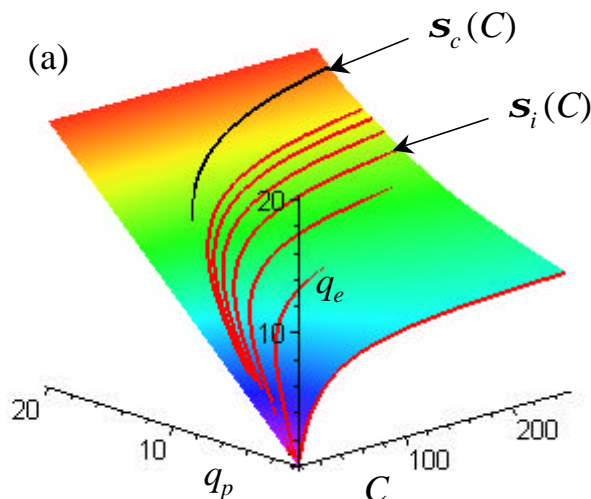
Per a l'adsorció de Zn(II) amb el sistema DEHPA/XAD-2, es repeteix el mateix procés explicat en l'apartat anterior per tal verificar el comportament de les isoterms sobre la superfície d'equilibri i les respectives projeccions sobre el pla  $C q_e$ , pels dos diàmetres de partícula estudiats ( $d_1 = 840-630 \text{ nm}$  i  $d_2 = 630-400 \text{ nm}$ ).

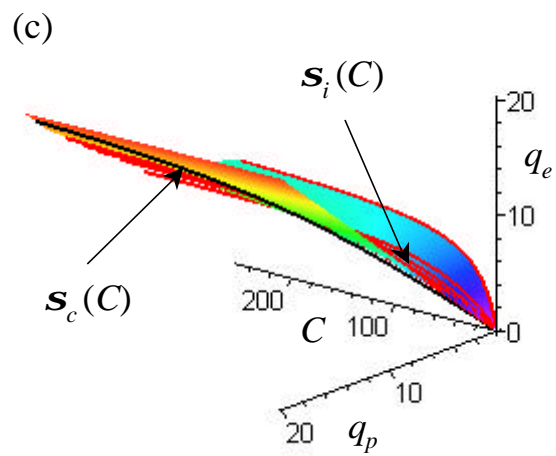
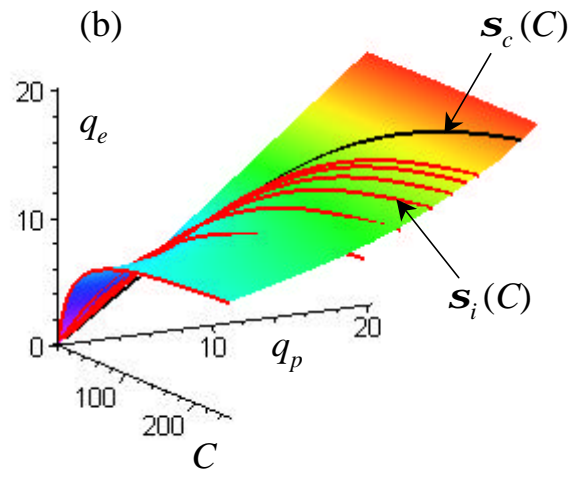
#### 3.4.4.1 Diàmetre 840-630 nm

Seguint la mateixa metodologia de representació explicada pel cas de l'or, els resultats obtinguts es mostren a continuació.

#### Representació de les corbes d'equilibri a l'espai i comparació amb la superfície d'equilibri

A la figura 3.19 es presenten les corbes d'equilibri a l'espai d'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 pels experiments en batch i en columna, conjuntament amb la superfície d'equilibri, seguint la metodologia de l'apartat 3.4.1. Les quatre figures (a), (b), (c) i (d) corresponen a la mateixa gràfica però vista des de diferents orientacions que s'obtenen girant un determinat angle els corresponents eixos de referència.







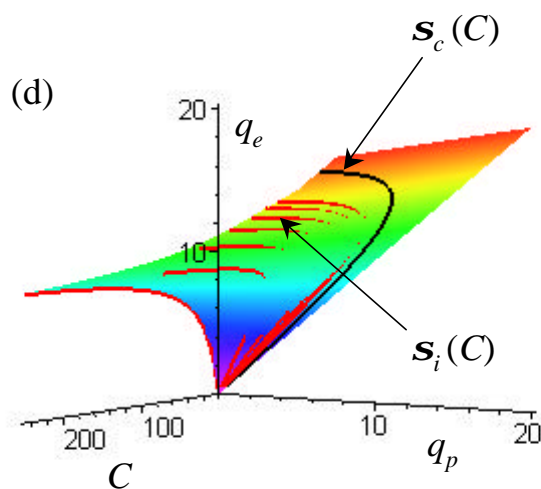


Figura 3.19 Diferents vistes (a), (b), (c) i (d) de les corbes d'equilibri a l'espai d'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 sobre la superfície d'equilibri, pel diàmetre de partícula 840-630  $\mu\text{m}$

Es pot veure en aquestes figures que les corbes d'equilibri a l'espai s'ajusten amb bona precisió sobre la superfície d'equilibri del zinc, si bé s'observa que la isoterma del 2on. contacte en travessar la superfície presenta més desviació que les altres.

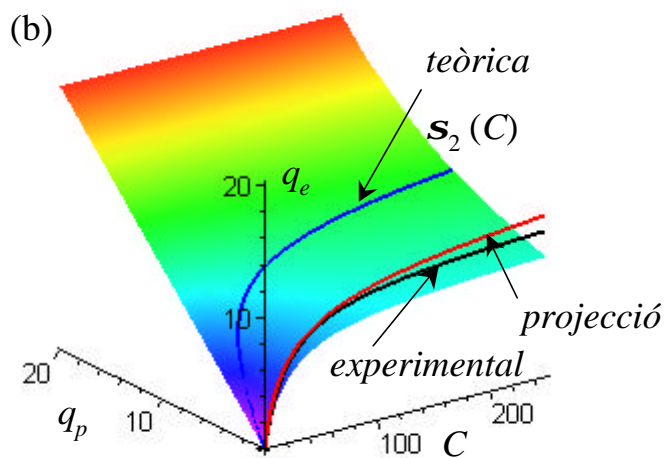
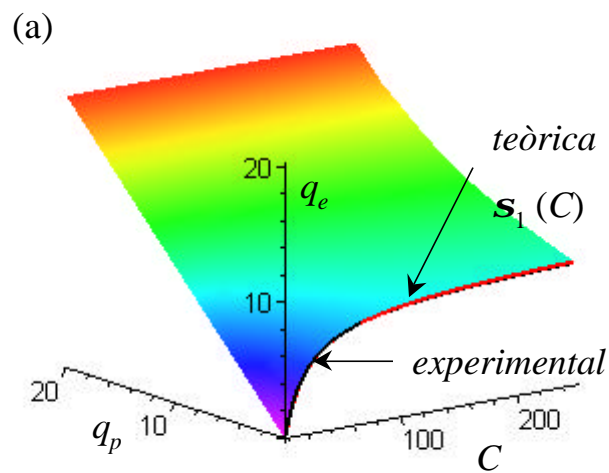
També, com en el cas de l'or, s'observa que la corba d'equilibri a l'espai del 1er contacte pràcticament coincideix amb la intersecció de la superfície amb el pla  $C q_e$ , tal com s'ha explicat anteriorment.

Cal remarcar, que la corba corresponent a les dades experimentals en columna, es situa també adequadament sobre la superfície, tot i no haver emprat aquestes dades en l'ajust.

Les petites discrepàncies que s'observen (per sota o per sobre la superfície) també són atribuïbles als errors en les dades experimentals.

Comparació de la projecció de les isoterms teòriques per a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 amb les isoterms experimentals

A la figura 3.20 (a), (b), (c) i (d), es presenten les projeccions de les isoterms teòriques calculades amb la superfície d'equilibri i les obtingudes mitjançant les dades experimentals del 1er, 2on i 3er contacte en batch i de la isoterma en columna sobre el pla  $C q_e$ .



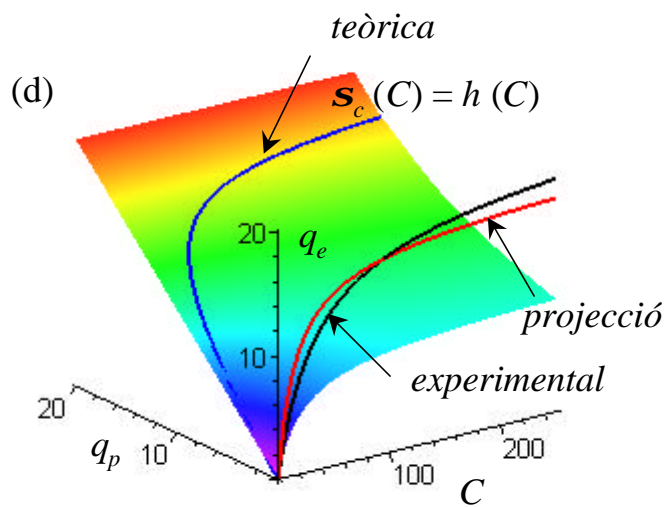
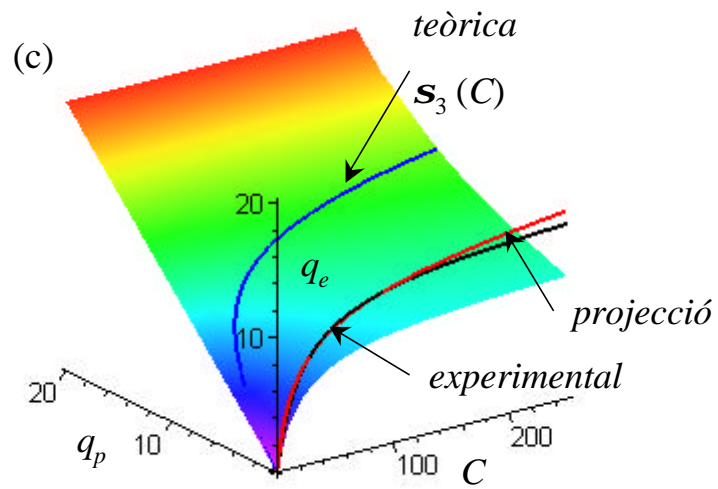


Figura 3.20 (a) *Isoterma 1er contacte pel zinc, experimental i teòrica*  
 (b) *Isoterma 2on contacte pel zinc, experimental, teòrica i projecció*  
 (c) *Isoterma 3er contacte pel zinc, experimental, teòrica i projecció*  
 (d) *Isoterma columna pel zinc, experimental, teòrica i projecció*

A les figures (b) i (c) es pot observar, que si bé ambdues isoterms pràcticament coincideixen, hi ha lleugeres discrepàncies per a concentracions elevades de la dissolució. En el cas de la isoterma de columna, figura (d), les discrepàncies que s'observen afecten tant a les baixes com a les altes concentracions de la dissolució.

Com s'ha indicat anteriorment, aquests fets són deguts probablement als errors comesos en les mesures experimentals i en el cas de la isoterma de columna per no considerar-les en fer l'ajust per a determinar l'equació de la superfície d'equilibri.

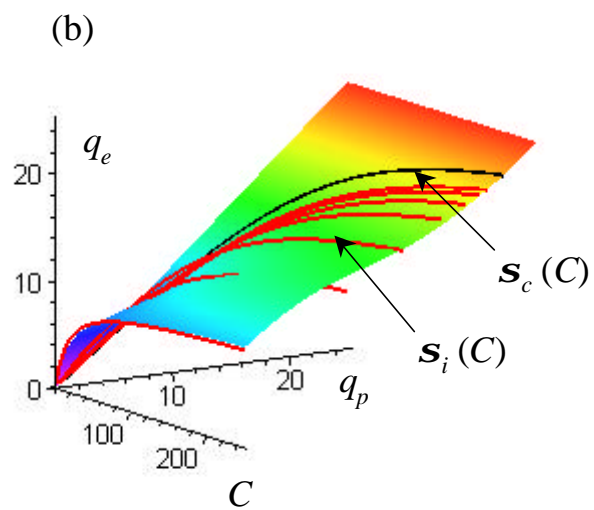
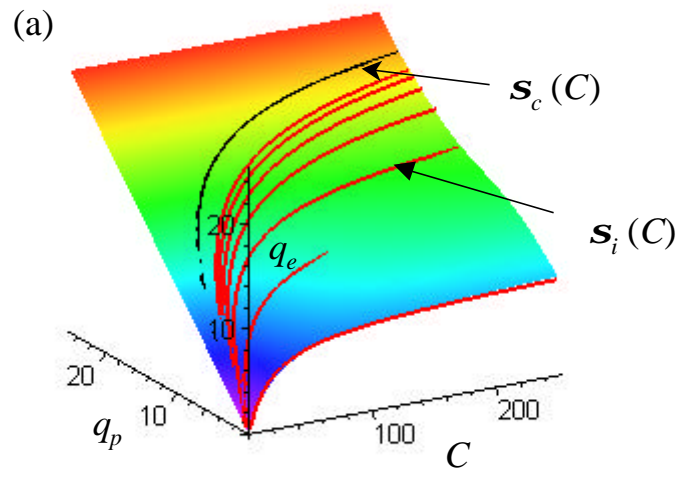
#### **3.4.4.2 Diàmetre 630-400 *mm***

Finalment, el mateix procés de l'apartat anterior s'ha aplicat pel cas d'adsorció de Zn(II) amb el sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula 630-400 *mm*.

#### *Representació de les corbes d'equilibri a l'espai i comparació amb la superfície d'equilibri*

A la figura 3.21 es presenten les corbes d'equilibri a l'espai de l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pels experiments en batch i en columna, conjuntament amb la superfície d'equilibri, seguint la metodologia del cas anterior.

Les quatre figures (a), (b), (c) i (d) corresponen també a la mateixa gràfica però vista des de diferents orientacions que s'obtenen, al igual que en els casos anteriors, girant un determinat angle els corresponents eixos de referència.



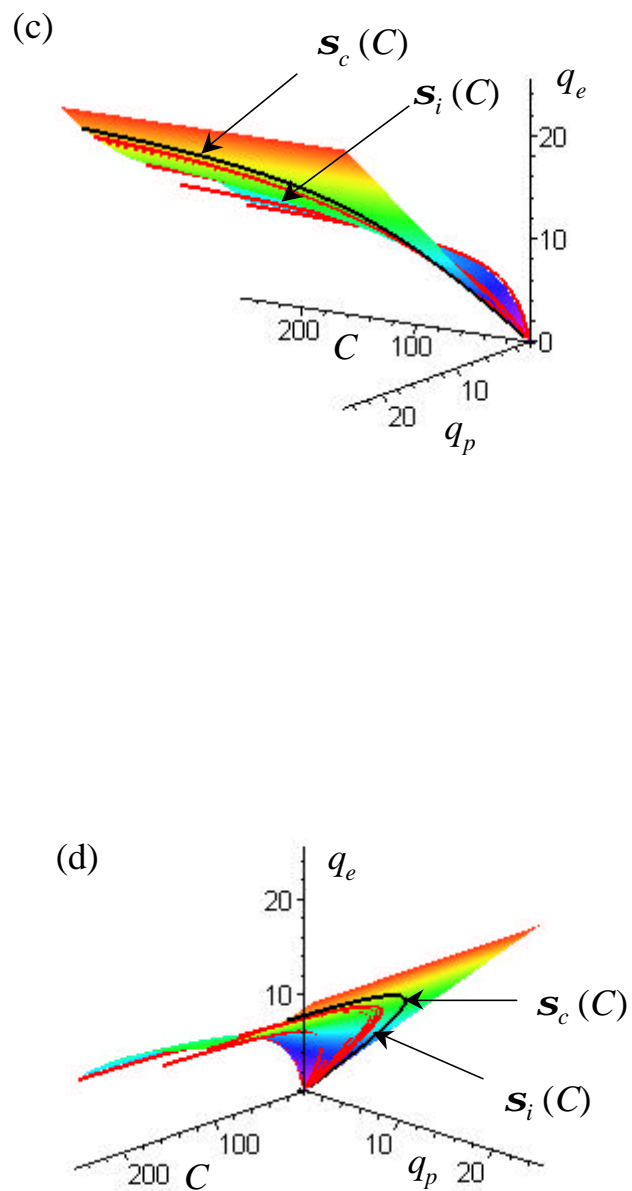


Figura 3.21 Diferents vistes (a), (b), (c) i (d) de les corbes d'equilibri a l'espai d'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 sobre la superfície d'equilibri, pel diàmetre de partícula 630-400  $\mu\text{m}$

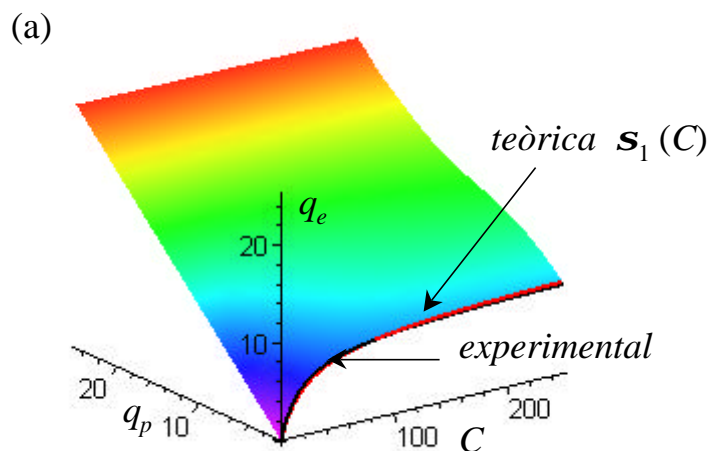
S'observa, també a la figura 3.21, que les corbes d'equilibri a l'espai s'ajusten en bona precisió sobre la superfície d'equilibri del zinc, si bé es veu que la isoterma del 2on. contacte en travessar la superfície presenta més desviació que les altres.

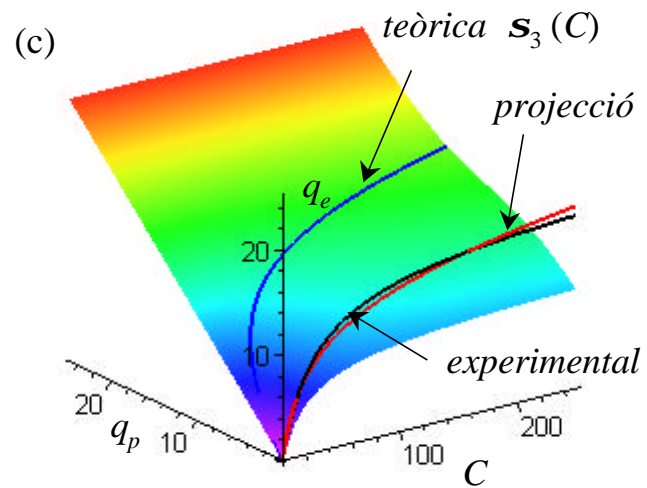
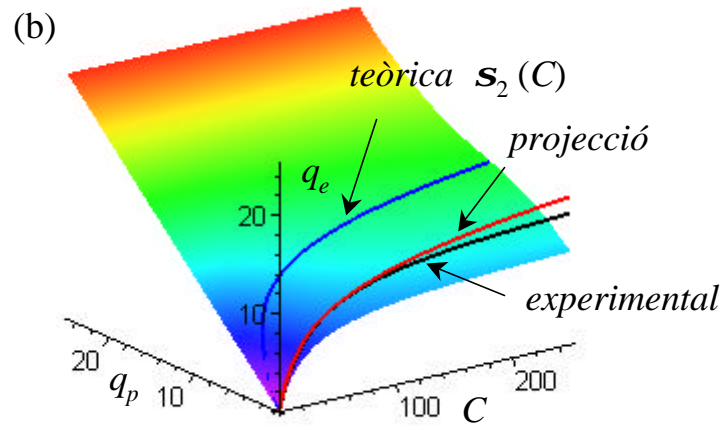
També, com en els casos anteriors, la corba d'equilibri a l'espai del primer contacte pràcticament coincideix amb la intersecció de la superfície amb el pla  $C q_e$  i que la corba corresponent a les dades experimentals en columna, es situa també adequadament sobre la superfície, tot i no haver emprat aquestes dades pel seu ajust.

Les petites discrepàncies que s'observen (per sota o per sobre la superfície) igual que abans són atribuïbles als errors en les dades experimentals.

Comparació de la projecció de les isoterms teòriques per a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 amb les isoterms experimentals

A la figura 3.22 (a), (b), (c) i (d), es presenten les projeccions de les isoterms teòriques calculades amb la superfície d'equilibri i les obtingudes mitjançant les dades experimentals del 1er, 2on i 3er contacte en batch i de la isoterma en columna sobre el pla  $C q_e$ .







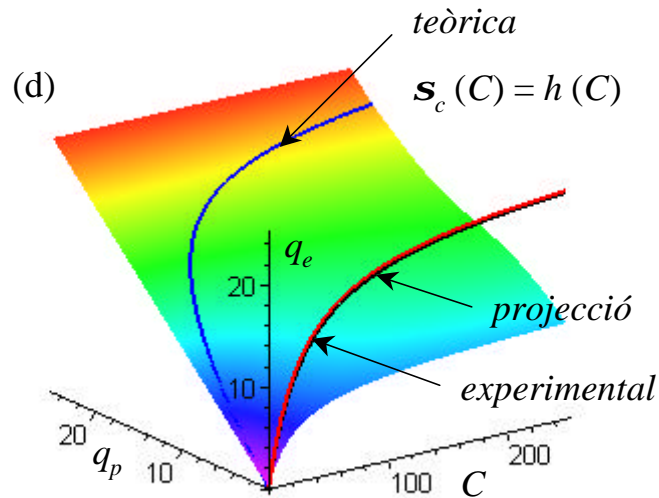


Figura 3.22 (a) *Isoterma 1er contacte pel zinc, experimental i teòrica*  
 (b) *Isoterma 2on contacte pel zinc, experimental, teòrica i projecció*  
 (c) *Isoterma 3er contacte pel zinc, experimental, teòrica i projecció*  
 (d) *Isoterma columna pel zinc, experimental, teòrica i projecció*

A la figura (b) es pot observar que la isoterma del segon contacte, com el cas anterior, presenta una desviació més marcada sobretot per a concentracions elevades de la dissolució.

En canvi, a la figura (d) s'observa que la isoterma de columna s'ajusta molt millor pel diàmetre de partícula  $d_2 = 630\text{-}400 \text{ nm}$  que pel diàmetre de  $d_1 = 840\text{-}630 \text{ nm}$  estudiat anteriorment.

Com en tots els casos anteriors, aquestes discrepàncies són degudes probablement als errors comesos en les mesures experimentals, i en el cas de la isoterma de columna per no considerar aquestes dades en fer l'ajust per a determinar els paràmetres de l'equació de la superfície d'equilibri.

### 3.5 DISCUSSIÓ GENERAL

En aquests capítol s'ha definit el concepte de Superfície d'Equilibri i s'ha determinat l'equació general d'aquesta superfície vàlida pels processos d'adsorció d'or i de zinc pels sistemes TIBPS/XAD-2 i DEHPA/XAD-2, respectivament.

$$q_e = F(C, q_p) = \begin{cases} q_p + \frac{k_1 e^{-k_3 q_p} (C - \frac{q_p}{k_5 - k_6 q_p})}{1 + k_2 e^{-k_4 q_p} (C - \frac{q_p}{k_5 - k_6 q_p})} & \text{si } q_p < \frac{k_5 C}{1 + k_6 C} \\ q_p & \text{si } q_p \geq \frac{k_5 C}{1 + k_6 C} \end{cases}$$

Els coeficients que intervenen en l'equació de la superfície d'equilibri, des d'un punt de vista químic, es poden interpretar com:

- $k_1/k_2$  quantitat màxima de metall que pot adsorbir la resina en el primer contacte.
- $k_2$  afinitat d'adsorció de la resina, similar al corresponent paràmetre ( $b$ ) que intervé en l'equació de la isoterma de Langmuir.
- $k_3$  i  $k_4$  actuen com a correctors de l'increment màxim de l'adsorció i de l'afinitat a mesura que creix la precàrrega.
- $k_5$  i  $k_6$  indiquen conjuntament, per a una determinada concentració, la precàrrega màxima a partir de la qual no hi haurà adsorció.

Les superfícies d'equilibri que s'han determinat pels tres sistemes, ajusten satisfactòriament tots els punts d'equilibri dels diversos experiments (batch-columna). Fins i tot, els punts d'equilibri obtinguts en columna, malgrat no haver estat emprats en la determinació dels corresponents paràmetres de l'equació de la superfície, s'ha comprovat que es col·loquen raonablement bé sobre aquesta. Això

valida els resultats, i per tant, s'ha obtingut una bona representació de tots els punts d'equilibri.

Comparant la superfície d'equilibri amb el feix d'isotermes obtingut, es posa de manifest la validesa d'aquesta per a descriure globalment l'equilibri, en els tres sistemes estudiats.

Per tant, a la vista dels resultats obtinguts, es pot concloure que la Superfície d'Equilibri explica correctament l'equilibri, independentment de la tècnica experimental emprada per a l'obtenció dels punts d'equilibri, pels processos d'adsorció or i zinc, amb resines amberlite XAD-2 impregnades amb TIBPS i DEHPA, respectivament. Aquest nou concepte generalitza el concepte d'isoterma d'un procés d'adsorció.

## **4 DETERMINACIÓ DEL COEFICIENT DE DIFUSIÓ EFECTIU $D_e$ I DE TRANSFERÈNCIA DE MATÈRIA $k_f$**

## 4 DETERMINACIÓ DEL COEFICIENT DE DIFUSIÓ EFECTIU $D_e$ I DE TRANSFERÈNCIA DE MATÈRIA $k_f$

El que s'ha plantejat en aquest capítol és determinar, mitjançant l'equació de la isoterma obtinguda en els experiments en columna i l'equació de la superfície d'equilibri proposada, el coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ) i el coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) corresponents a l'adsorció d'Au(III) i de Zn(II) en els macroporus de la resina amberlite XAD-2 impregnada amb sulfur de tri-isobutil fosfina (TIBPS) i amb àcid di-(2-etilhexil) fosfòric (DEHPA), respectivament.

### 4.1 INTRODUCCIÓ

El procés d'extracció d'or amb resines amberlite XAD-2 impregnades amb TIBPS, tal com s'ha explicat anteriorment, té lloc per un mecanisme de solvatació, on l'espècie predominant és el compost  $AuCl_3 \cdot 2TIBPS$  (Salvadó i col., 1990), i l'extracció de zinc amb resines amberlite XAD-2 impregnades amb DEHPA, té lloc mitjançant un mecanisme d'intercanvi iònic, on el complex  $ZnL_2(HL_2)$  és l'espècie extreta majoritàriament (Cortina i col., 1994).

En el procés d'extracció de metalls amb resines impregnades podem distingir les següents etapes: la difusió del solut a través del film que envolta a la partícula, la difusió del solut a través de la matriu polimèrica de la resina i la reacció química amb els grups funcionals de l'extractant de la resina impregnada. Només en pocs casos la velocitat d'extracció ve determinada per la reacció química (Helfferich, 1962). En els altres casos la cinètica d'extracció està limitada per la transferència de matèria a través del film i/o la difusió dins de la partícula.

El mecanisme de transferència de matèria, a través del film que envolta a la partícula, és proporcional al gradient de concentració existent entre la dissolució i la concentració de saturació a la superfície de la partícula.

Com ja s'ha vist en el capítol 2, dins la partícula la difusió pot tenir lloc: via difusió superficial, difusió a través dels porus o ambdues (figura 2.1). El mecanisme exacte del transport intraparticular es desconeix a priori per a la majoria dels processos d'adsorció. Això dificulta el plantejament d'un bon model per a descriure aquests processos. La importància de la difusió superficial i dels porus en els processos d'adsorció de metalls, depèn del sistema adsorbat/adsorbent emprat i s'ha d'avaluar experimentalment. Per a simplificar la determinació del coeficient de difusió, una tècnica comuna és combinar la difusió superficial i la difusió en els porus en una única difusió efectiva. Així, en lloc de calcular un coeficient de difusió superficial i un coeficient de difusió en el porus, es determina un únic coeficient de difusió efectiu, en el que es té en compte els dos fenòmens.

A més de les dades d'equilibri, que normalment s'ajusten a isoterms de Langmuir o de Freundlich, és necessari conèixer els valors dels paràmetres cinètics per a descriure acuradament el comportament dels adsorbents. La dinàmica dels processos d'adsorció per a diferents sistemes adsorbat/adsorbent, pot ser explicada emprant el model de difusió superficial en sòlid homogeni (Homogeneous Surface Diffusion Model, HSDM) entre altres. Diversos investigadors han emprat el model HSDM per a estimar el coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ) i el coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ), ajustant els resultats experimentals amb la predicció del model, amb resultats satisfactoris (Weber i col., 1974, Crittenden i col., 1978, Thacker, 1981, Fettig i col., 1987, Traegner i col., 1989, Veeraraghavan i col., 1989a, i Young i col., 1991).

La formulació matemàtica d'aquest model implica el plantejament d'equacions diferencials no lineals que inclouen paràmetres físics i cinètics. Aquestes equacions es resolen mitjançant tècniques de càlcul numèric. L'estimació d'aquests paràmetres es pot dur a terme mitjançant un procés de minimització variant els valors de  $D_e$  i  $k_f$  fins aconseguir un ajust satisfactori entre el model i les dades experimentals. Aquest mètode funciona bé si només s'ha de determinar un sol paràmetre ( $D_e$  o  $k_f$ ), però, és més complicat si s'han de determinar els dos paràmetres al mateix temps.

Una de les limitacions d'aquest mètode, és que no sempre és possible establir les condicions dels experiments que permetin la determinació separada d'aquests dos paràmetres. La majoria dels experiments cauen en un rang intermedi, on ambdós mecanismes, el transport de matèria extern i el transport intraparticular són importants, i per tant, és necessari determinar els dos coeficients simultàniament.

En alguns casos, si es plantegen bé els experiments, es pot reduir el nombre de paràmetres a estimar. Hand i col., 1983, varen ser capaços d'eliminar el coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) en el seu model i aleshores, varen determinar el coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ) mitjançant el model de difusió superficial en sòlid homogeni (HSDM). En els casos on la difusió superficial és el mecanisme de transport limitant, els coeficients de transferència de matèria de la capa límit poden ser determinats també mitjançant correlacions semi-empíriques (Lin, 1991).

Per a estimar simultàniament els dos paràmetres,  $k_f$  i  $D_e$ , Kim i col., 1978, varen seleccionar el mètode de la quasilinealització en conjunció amb el mètode de col·locació ortogonal a partir de dades experimentals en batch. Un altre mètode, per a estimar simultàniament els dos paràmetres,  $k_f$  i  $D_e$ , va ser desenvolupat per Traegner i col., 1989. El procediment d'estimació dels paràmetres no està limitat a cap restricció, és a dir, es tenen en compte els dos mecanismes de transferència de matèria. Amb un conjunt de dades experimentals i emprant l'algorisme de Levenberg-Marquardt (1944, 1963), es minimitza la suma dels errors residuals al quadrat entre les dades experimentals i la predicció del model, fent variar els valors de  $k_f$  i  $D_e$ .

Dipak Roy i col., 1993, varen introduir noves tècniques per a obtenir expressions de la solució del model HSDM que fossin contínues en el temps, i les varen aplicar per a estimar els coeficients  $k_f$  i  $D_e$  en els processos d'adsorció amb carbó actiu (GAC), utilitzant el mètode de col·locació ortogonal per a discretitzar les equacions amb derivades parcials i obtenir un sistema d'equacions diferencials ordinàries, i emprant la transformada de Laplace per a resoldre el sistema d'equacions diferencials. Finalment, minimitzant la diferència entre els resultats del model i les dades experimentals varen determinar els paràmetres  $k_f$  i  $D_e$ .

La majoria d'autors expressen el model HSDM en forma adimensional. En les noves equacions obtingudes intervé el número de Biot de transferència de matèria ( $B_i$ ), que es pot interpretar com la relació entre la resistència a la transferència de matèria interna i la resistència a la transferència de matèria en la capa límit (Incorpera i col., 1985).

En aquest sentit, alguns autors (Hand i col., 1983, Fettig i col., 1987, Traegner i col., 1989, Dipak Roy i col., 1993 i Guibal i col., 1998) han emprat el número de Biot de transferència de matèria com a indicador per a determinar el factor dominant en els processos d'adsorció: transferència de matèria en la capa límit o difusió superficial en la fase sòlida.

Per exemple, Traegner i col., 1989, en estudiar els processos d'adsorció de compostos orgànics amb carbó actiu (GAC), fan servir el model HSDM, per determinar els coeficients de difusió superficial  $D_e$  i de transferència de matèria  $k_f$ , i analitzen quin dels mecanismes de transport és el dominant en funció dels valors del número de Biot. Els resultats obtinguts varen ser: per a valors de 1 o menors, la transferència de matèria a través de la capa límit era el factor dominant, i en aquest cas el model perdia sensibilitat a les pertorbacions en  $D_e$  i passava a ser molt sensible a variacions de  $k_f$ . Pel valor de 100 o més gran, amb una isoterma d'equilibri favorable, la difusió superficial era el mecanisme de transferència de matèria dominant i el model era molt sensible a les variacions de  $D_e$  i insensible per a determinats valors de  $k_f$ . Finalment, per a valors compresos entre 1 i 100, els dos mecanismes eren importants, essent el model sensible a les variacions dels dos paràmetres,  $D_e$  i  $k_f$ .

A continuació s'aplicarà el model HSDM als dos sistemes estudiats en aquest treball: adsorció d'or amb TIBPS/XAD-2, i adsorció de zinc amb DEHPA/XAD-2 per a les dues mides de partícula (840-630 i 630-400  $\mu\text{m}$ ).



## 4.2 MODEL DE DIFUSIÓ

Un procés d'adsorció sòlid-líquid en una columna de llit fix, es pot descriure, tal com s'ha dit anteriorment, mitjançant tres etapes:

- Transport del solut des de la fase líquida a la superfície exterior de la partícula a través de la capa límit que l'envolta (resistència del film extern o de difusió externa).
- Transport del sòlid dins la partícula (difusió intraparticular o interna).
- Adsorció física o química del solut damunt de la superfície de la partícula.

La modelització d'aquests processos es fa generalment mitjançant el model HSDM (Homogeneous Solid Diffusion Model). El transport intraparticular es pot realitzar per difusió en els porus, per difusió en la superfície o per difusió combinada. La velocitat del procés depèn de l'etapa lenta, ja que totes les fases s'efectuen en sèrie; per això, els models matemàtics solen ignorar l'etapa d'adsorció física o química del solut damunt de la superfície de la partícula perquè sempre sol ésser molt ràpida (Helfferich, 1962).

Les equacions que descriuen la dinàmica d'adsorció en una columna, es formulen, en la fase líquida, fent un balanç de matèria en un element infinitesimal normal a la direcció del flux. Per descriure acuradament el model i poder estimar els coeficients de difusió efectiu ( $D_e$ ) i de transferència de matèria ( $k_f$ ), és necessari fer les següents hipòtesis (Hossain i col., 1992):

1. La fase líquida segueix un model de flux en pistó a través de la columna, essent negligible l'efecte de la dispersió axial.
2. La velocitat d'adsorció està limitada per la difusió intraparticular i per la transferència de matèria en la capa límit del fluid que envolta a la partícula.
3. La transferència de matèria descriu la resistència a la difusió que té lloc en la superfície externa de l'adsorbent.

4. Les partícules d'adsorbent són esfèriques, de mida i porositat uniformes.
5. L'àrea transversal de la secció de l'adsorbidor és constant.
6. Els efectes tèrmics són negligibles, és a dir, el sistema opera isotèrmicament.
7. El procés d'adsorció és suficientment ràpid de forma que l'equilibri local s'estableix a la superfície de la partícula entre la concentració de metall en la fase líquida i la concentració de metall adsorbit en la partícula.

Amb aquestes hipòtesis el comportament dinàmic del sistema, en la fase líquida, es pot expressar mitjançant l'equació (Thacker, 1981, Young i col., 1991 i Dipak Roy i col., 1993):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} - 3 \frac{k_f}{R} \frac{1-e}{e} (C - C_s) \quad (4.1)$$

amb les condicions inicials i de contorn:

$$t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad C = 0 \quad (4.2)$$

$$t \geq 0 \quad z = 0 \quad C = C_0 \quad (4.3)$$

essent:  $C$  = concentració del solut en la fase líquida,  $C_s$  = concentració del solut en la fase líquida a la superfície de la partícula,  $t$  = temps,  $v$  = velocitat intersticial del fluid,  $z$  = distància axial en la columna,  $k_f$  = coeficient de transferència de matèria,  $R$  = radi de la partícula,  $e$  = porositat del llit fix,  $L$  = longitud de la columna, i  $C_0$  = concentració del solut a l'entrada de la columna.

L'equació (4.1) és una equació diferencial amb derivades parcials de tipus hiperbòlica i representa el balanç de matèria en la fase líquida i es pot aplicar als dos sistemes d'extracció estudiats.

Per a descriure la dinàmica d'adsorció en la fase sòlida, el model HSDM està basat en la llei de Fick. Així, fent el balanç de matèria a l'interior d'una partícula esfèrica a una posició  $r$  del centre, s'obté l'equació:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4.4)$$

Amb les condicions inicials i de contorn:

$$t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad q = 0 \quad (4.5)$$

$$t \geq 0 \quad r = 0 \quad \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (4.6)$$

$$t \geq 0 \quad r = R \quad D_e \mathbf{r} \frac{\partial q}{\partial r} = k_f (C - C_s) \quad (4.7)$$

$$r = R \quad q_s = f(C_s) \quad (4.8)$$

essent:  $q$  = concentració del solut en la fase sòlida,  $D_e$  = coeficient de difusió efectiu del solut,  $r$  = distància radial des del centre de la partícula,  $\mathbf{r}$  = densitat aparent de la resina,  $q_s$  = concentració de solut en la superfície de la partícula, i  $C_s$  = concentració del solut en la fase líquida a la superfície de la partícula.

Si es té en compte la mida de la partícula, la columna emprada en aquest estudi, i les condicions d'operació del sistema (recirculació i velocitat elevades del fluid), es pot fer una altra hipòtesi en el model:

8. Tot el sistema d'adsorció té una concentració uniforme en qualsevol temps dins la columna (Chiarle i col., 2000).

Aleshores, amb aquesta hipòtesi l'equació (4.1) es converteix en l'equació diferencial ordinària:

$$\frac{dC}{dt} = -3 \frac{k_f}{R} \frac{1-e}{e} (C - C_s) \quad (4.9)$$

amb les condicions inicials  $t = 0$  i  $C = C_0$ , que és de fàcil integració.

En considerar el balanç global de matèria en la fase líquida (Chiarle i col., 2000), s'obté:

$$C(t) = C_0 - \frac{W}{V} \bar{q}(t) \quad (4.10)$$

essent:  $C(t)$  = concentració del solut mesurada en el temps  $t$ ,  $C_0$  = concentració inicial del solut,  $W$  = quantitat de resina en la columna,  $V$  = volum de la dissolució, i

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(r,t) r^2 dr \quad (4.11)$$

on  $\bar{q}(t)$  = quantitat mitjana de solut en la fase sòlida en un determinat instant.

L'equació (4.4) descriu la difusió intraparticular, conjuntament amb l'equació (4.9) del balanç de matèria en la fase líquida i l'equació de la isoterma del sistema (4.8).

Amb el sistema experimental emprat en aquest estudi, la concentració de metall a la superfície de la partícula ( $q_s$ ) i a la dissolució en la capa límit ( $C_s$ ) són desconegudes, però si que es coneix la concentració de la dissolució a l'equilibri ( $C_e$ ) i la quantitat mitjana de metall adsorbida en la partícula ( $\bar{q}_e$ ) a l'equilibri. Aleshores, l'equilibri local a la superfície de la partícula pot expressar-se:

$$\bar{q}_e = f(C_e) \quad (4.12)$$

essent:  $\bar{q}_e$  = quantitat mitjana de solut en la fase sòlida a l'equilibri, i  $C_e$  = concentració del solut en la dissolució a l'equilibri.

D'aquesta manera, amb les equacions (4.10) i (4.12), l'equació (4.7) es pot expressar:

$$D_e \mathbf{r} \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=R} = k_f \frac{W}{V} (f(C(t)) - \bar{q}(t)) \quad (4.13)$$

Per tant, finalment, el model que hom proposa pels sistemes estudiats, es pot expressar mitjançant les següents equacions:

$$C(t) = C_0 - \frac{W}{V} \bar{q}(t) \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4.4)$$

amb les condicions inicials i de contorn:

$$t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad q = 0 \quad (4.5)$$

$$t \geq 0 \quad r = 0 \quad \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (4.6)$$

$$t \geq 0 \quad r = R \quad D_e \mathbf{r} \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=R} = k_f \frac{W}{V} (f(C(t)) - \bar{q}(t)) \quad (4.13)$$

La condició de contorn en la interfase sòlid-líquid (4.13), si es posa en forma adimensional, conté el número de Biot de transferència de matèria:

$$B_i = \frac{R k_f C_0}{r D_e q_{ref}} = \mathbf{a} \frac{k_f}{D_e} \quad \mathbf{a} = (R C_0) / (r q_{ref}) \quad (4.14)$$

on  $B_i$  = número de Biot,  $R$  = radi de la partícula,  $k_f$  = coeficient de transferència de matèria,  $C_0$  = concentració inicial de la fase líquida,  $\rho$  = densitat aparent de la partícula,  $D_e$  = coeficient de difusió efectiu, i  $q_{ref}$  = concentració de metall en l'adsorbent a l'equilibri ( $q_e$ ) corresponent a la concentració inicial  $C_0$ .

El número de Biot, tal com s'ha dit anteriorment, representa la relació entre la difusió a través de la pel·lícula que envolta a la partícula i la difusió dins de la partícula adsorbent, i per tant, s'interpreta com a indicador del mecanisme dominat d'un procés d'adsorció.

### Càlcul del coeficient de difusió efectiu $D_e$ i del coeficient de transferència de matèria $k_f$

El balanç de matèria en els sistemes d'adsorció comporta que el decreixement de la concentració de solut en la dissolució és igual a l'increment de solut adsorbit en l'adsorbent, per tant, es pot escriure la següent expressió:

$$V [C_0 - C(t)] = \frac{3W}{R^3} \int_0^R (q(r,t) - q_0) r^2 dr \quad (4.15)$$

on  $q$  = concentració adsorbida de solut, i  $q_0$  = concentració adsorbida de solut en el temps  $t = 0$  (en aquest treball  $q_0 = 0$ ).

Emprant el mètode dels mínims quadrats, la suma dels errors al quadrat (SSE) de la diferència entre el guany d'adsorbat en l'adsorbent i la pèrdua d'adsorbat en la dissolució per a uns determinats valors de  $D_e$  i  $k_f$ , és:

$$SSE = \sum_{i=1}^N \left[ V (C_0 - C(t_i)) - \frac{3W}{R^3} \int_0^R (q(r,t_i) r^2 dr) \right]^2 \quad (4.16)$$

on  $i = 1, 2, 3, \dots, N$  són els  $N$  punts de la mostra,  $C(t_i)$  és la concentració mesurada en el punt de mostra  $i$ , i  $q(r, t_i)$  es calcula amb el model proposat.

Els valors òptims dels paràmetres  $D_e$  i  $k_f$ , s'han estimat mitjançant l'aplicació del Mètode del Gradient Reduït Generalitzat (GRG) (Lasdon i col., 1979) al problema de mínims quadrats (4.16) estimant els valors d'aquests paràmetres que fan mínima la SSE.

Per fer això, primerament és necessari calcular  $q(r, t)$  utilitzant el model de difusió (equacions 4.4-4.6, 4.10 i 4.13), després, cal calcular la integral que apareix en l'equació (4.16) emprant el mètode de Simpson (Geralt i col., 1994).

Una vegada calculada aquesta integral, mitjançant l'equació (4.16) es calcula la SSE, és a dir, la suma de les diferències al quadrat entre la pèrdua de solut en la dissolució (valors experimentals) i el guany de solut adsorbit en l'adsorbent (valors teòrics calculats).

El model de difusió proposat (equacions 4.4, 4.5, 4.6, 4.10 i 4.13) s'ha integrat utilitzant el mètode de les línies característiques amb polinomis cúbics d'Hermite emprant la subrutina DM2LCH de la llibreria IMSL (IMSL Fortran Numerical Library 1998, Sincovec i col., 1975 i Madsen i col., 1979).

### 4.3 DETERMINACIÓ DELS COEFICIENTS $D_e$ i $k_f$

A continuació s'aplicarà el model HSDM als dos sistemes estudiats: adsorció d'or amb TIBPS/XAD-2 i adsorció de zinc amb DEHPA/XAD-2, per tal d'estimar els coeficients  $D_e$  i  $K_f$ , analitzar la dependència d'aquests paràmetres respecte de la concentració inicial i del diàmetre de la partícula, i determinar el mecanisme d'adsorció dominant en funció dels valors del número de Biot.

### 4.3.1 Adsorció d'Au(III) sistema TIBPS/XAD-2

Els valors de  $C_0$ ,  $C(t_i)$  i  $\bar{q}(t_i)$  utilitzats en els càlculs, són els indicats a les taules 2.9 i 2.10 del capítol 2.

L'equació de la isoterma, que intervé en l'equació de contorn (4.13) del model de difusió té una influència determinant en l'avaluació dels paràmetres  $D_e$  i  $k_f$ . En aquest cas, s'ha utilitzat la isoterma de Langmuir corresponent a les dades experimentals de columna obtinguda a l'apartat 2.4.3 (equació 2.25).

Els valors de  $D_e$ ,  $k_f$  i  $B_i$  s'han calculat, seguint la metodologia descrita en l'apartat anterior, per a les cinc concentracions inicials d'or emprades en els experiments en columna. Els resultats dels càlculs es mostren a la taula 4.1. En aquesta mateixa taula es presenten també els valors del quocient  $k_f / D_e$ .

Taula 4.1 Coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ), coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) i número de Biot ( $B_i$ ) pel sistema TIBPS/XAD-2

| $C_0$ (mg Au(III) / l) | $D_e$ ( $m^2 / s \cdot 10^{-13}$ ) | $k_f$ ( $m / s \cdot 10^{-5}$ ) | $k_f/D_e$ ( $m^{-1} \cdot 10^8$ ) | $B_i$   |
|------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------|
| 39.32                  | 1.322                              | 0.264                           | 0.199                             | 57.011  |
| 78.62                  | 2.662                              | 0.855                           | 0.321                             | 132.572 |
| 118.01                 | 2.798                              | 0.931                           | 0.333                             | 179.745 |
| 157.03                 | 3.789                              | 1.261                           | 0.333                             | 221.814 |
| 196.03                 | 3.777                              | 1.136                           | 0.301                             | 238.589 |

A la taula 4.1 es pot observar que el coeficient de difusió efectiu i el coeficient de transferència de matèria varien amb la concentració inicial. Quan es comparen simultàniament els valors dels coeficients  $D_e$  i  $k_f$  s'observa que augmenten (encara que no de forma lineal), i que per a baixes concentracions l'increment és més notable. En canvi, per a concentracions més grans la variació és molt petita.



Altres investigadors, que han estudiat diferents sistemes d'adsorció, han trobat també una dependència similar respecte de la concentració inicial per algun d'aquests paràmetres (Veeraraghavan, 1989b i Serarols i col., 1999).

També es pot observar que el quocient  $k_f/D_e$  és pràcticament constant excepte per a la primera concentració inicial.

El número de Biot varia amb la concentració inicial, seguint una tendència lineal, en un rang de valors compresos entre 57 i 238.

Alguns autors (Hand i col., 1983, Fettig i col., 1987, Traegner i col., 1989 i Guibal i col., 1998) han utilitzat el número de Biot com a indicador del mecanisme d'adsorció dominant.

Una vegada determinats els coeficients  $D_e$  i  $k_f$  és pot calcular la concentració d'or a l'interior de la partícula emprant el model HSDM.

A la figura 4.1 s'han representat les superfícies que descriuen l'evolució de la quantitat d'or adsorbida dins de la resina en funció del temps i la posició a l'interior de la partícula per a les cinc concentracions estudiades. La forma que tenen aquestes superfícies depèn de la concentració i del fenomen que predomini en el procés d'extracció d'or: difusió superficial i/o transferència de matèria en la capa límit, així com del grau d'impregnació de la partícula (Rovira i col., 1998b).

Més concretament, s'ha representat la quantitat d'or adsorbida  $q$  ( $mg$  Au(III) /  $g$  de resina XAD-2 impregnada) a l'interior de la partícula en funció de la posició  $r$  ( $m \times 10^{-4}$ ) i el temps transcorregut des de l'inici de l'experiment  $t$  ( $h$ ).

En les mateixes gràfiques s'ha representat la quantitat mitjana d'or adsorbida en la resina  $\bar{q}$  en funció del temps (línia de color blau) juntament amb les dades experimentals (punts de color vermell).

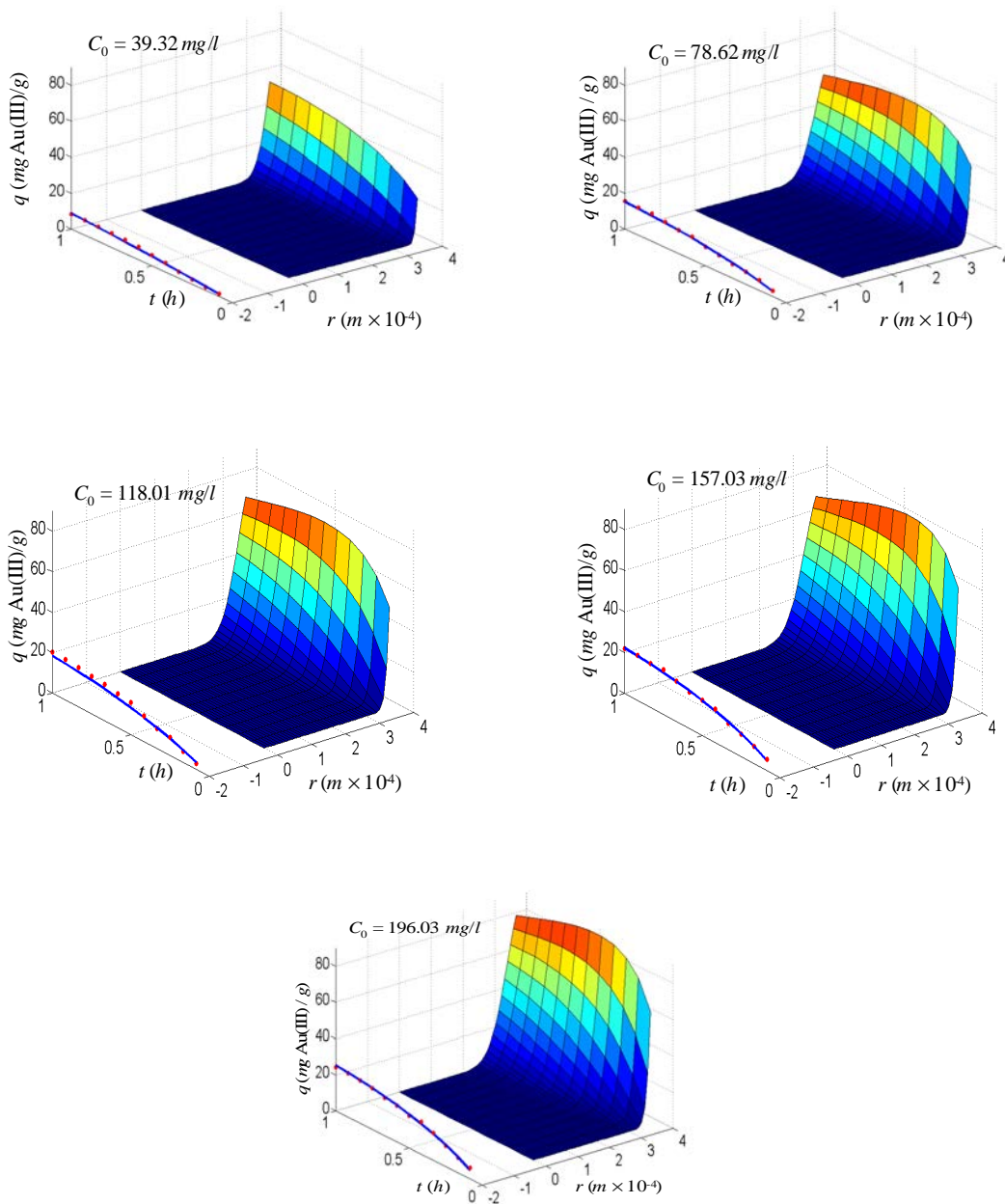


Figura 4.1 Representació de la concentració d' Au(III) en la resina impregnada a qualsevol lloc ( $r$ ) i a qualsevol temps ( $t$ ), conjuntament amb l'evolució de  $\bar{q}$  per a les diferents concentracions inicials pel sistema TIBPS/XAD-2

A la figura 4.1 pot observar-se que en el cas de la concentració  $39.32 \text{ mg/l}$  la  $q$  pren valors diferents de zero per a valors del radi compresos entre 3 i 4. Això indica que l'or s'acumula en la part més externa de la partícula. En augmentar la concentració

inicial, el rang en què la  $q$  és diferent de zero augmenta, però la penetració no va més enllà de la meitat del radi. Per tant, en tots els casos, l'or dins de la partícula es distribueix des de la superfície exterior fins a la meitat del radi com a màxim, degut probablement a la baixa difusió intraparticular en el rang de concentracions estudiat i/o al grau d'impregnació de l'extractant en la resina. En la mateixa figura es pot veure que, per a totes les concentracions estudiades, la quantitat mitjana d'or adsorbida en la resina  $\bar{q}$  en funció del temps s'ajusta satisfactòriament a les dades experimentals.

A continuació s'ha fet el mateix estudi per l'adsorció de zinc en el sistema DEHPA/XAD-2, i en funció dels resultats es podrà fer una discussió general més acurada del comportament dels dos sistemes.

#### 4.3.2 Adsorció de Zn(II) sistema DEHPA/XAD-2

Els valors de  $C_0$ ,  $C(t_i)$  i  $\bar{q}(t_i)$ , pel zinc, són els indicats a les taules 2.29-2.32 del capítol 2. Les isoterms que s'han emprat en el model, són les equacions (2.33 i 2.34) obtingudes en el mateix capítol. Per a cada mida de partícula i per les nou concentracions inicials de zinc s'han calculat els valors  $D_e$ ,  $k_f$ ,  $k_f/D_e$  i  $B_i$ , seguint la metodologia descrita en l'apartat 4.2. Els resultats es mostren a les taules 4.2 i 4.3.

*Taula 4.2 Coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ), coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) i número de Biot ( $B_i$ ) del Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula 840-630  $\mu\text{m}$*

| <b>Diàmetre 840 - 630 <math>\mu\text{m}</math></b> |   |  |   |                         |
|--|---|--|---|-------------------------|
| <b><math>C_0</math> (mg Zn(II) / l)</b>            | <b><math>D_e</math> (<math>\text{m}^2 / \text{s} \cdot 10^{-13}</math>)</b> | <b><math>k_f</math> (<math>\text{m} / \text{s} \cdot 10^{-5}</math>)</b> | <b><math>k_f/D_e</math> (<math>\text{m}^{-1} \cdot 10^8</math>)</b> | <b><math>B_i</math></b> |
| 9.43   | 3.893   | 0.777  | 0.199   | 43.458                  |
| 36.96  | 2.299   | 0.783  | 0.341   | 120.813                 |
| 70.24  | 2.031   | 0.594  | 0.292   | 152.156                 |
| 97.62  | 2.389   | 0.829  | 0.347   | 227.859                 |
| 130.95   | 3.641   | 1.158  | 0.320   | 261.778                 |
| 158.33   | 8.928   | 3.124  | 0.350   | 335.626                 |
| 189.54   | 13.597  | 4.589  | 0.340   | 376.218                 |
| 218.45   | 14.688  | 4.969  | 0.340   | 425.828                 |
| 248.21   | 16.692  | 5.566  | 0.333   | 469.092                 |

Taula 4.3 Coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ), coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) i número de Biot ( $B_i$ ) del Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula 630-400  $\mu\text{m}$

| Diàmetre 630 - 400 $\mu\text{m}$ |  |   |  |         |
|----------------------------------|--|---|--|---------|
| $C_0$ (mg Zn(II) / l)            | $D_e$ ( $\text{m}^2 / \text{s} \cdot 10^{-13}$ ) | $k_f$ ( $\text{m} / \text{s} \cdot 10^{-5}$ ) | $k_f/D_e$ ( $\text{m}^{-1} \cdot 10^8$ ) | $B_i$   |
| 9.43                             | 0.692  | 0.173   | 0.251                                    | 21.686  |
| 38.69                            | 1.754  | 1.169   | 0.667                                    | 99.824  |
| 65.48                            | 2.437  | 2.030   | 0.833                                    | 172.742 |
| 97.62                            | 2.253  | 2.022   | 0.897                                    | 248.072 |
| 130.95                           | 4.106  | 3.193   | 0.777                                    | 270.668 |
| 158.33                           | 4.379  | 3.211   | 0.733                                    | 298.396 |
| 188.81                           | 5.787  | 4.031   | 0.696                                    | 329.094 |
| 218.45                           | 7.766  | 5.277   | 0.681                                    | 364.369 |
| 248.21                           | 7.485  | 5.180   | 0.692                                    | 415.410 |

A les taules 4.2 i 4.3 es pot veure que el coeficient de difusió efectiu, el coeficient de transferència de matèria i el número de Biot, com en el cas de l'or, varien amb la concentració inicial de la dissolució.

Cal destacar els valors més alts de  $D_e$  pel diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$ , arribant a un màxim de 16.692 per a la concentració de 248.21  $\text{mg} / \text{l}$ , en front del valor 7.485 pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$  i per a la mateixa concentració.

En canvi, els valors de  $k_f$  són molt similars per a les dues mides de partícules pel que fa a les tres últimes concentracions. El valor màxim 5.566 s'obté per a la concentració de 248.21  $\text{mg} / \text{l}$  i pel diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$ .

Els valors dels paràmetres  $D_e$  i  $k_f$  calculats en aquest treball són similars als obtinguts per altres autors en els estudis d'extracció de zinc amb resines impregnades DEHPA/XAD-2 (Juang i col., 1995a, 1995b i Cortina i col., 1998b).

S'ha observat a les taules 4.1, 4.2 i 4.3 que el quocient  $k_f / D_e$ , pels tres sistemes, tendeix a un valor constant. En el cas de l'or (taula 4.1) i pel zinc diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$  (taula 4.2) és  $0.3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ , excepte per a la primera concentració, i pel zinc

diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$  (taula 4.3) és  $0.7 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ . Això sembla indicar que el valor de  $k_f/D_e$  depèn de la mida de la partícula, és a dir, de la geometria de la partícula i no del sistema estudiat.

En comparar els números de Biot pels dos diàmetres de partícula, taules 4.2 i 4.3, s'observa que varien en un rang de 45-469 per a la mida gran i en 21-415 per a la mida petita, i que a partir de la concentració de  $130.53 \text{ mg/l}$ , aquest sempre és més gran pel diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$ .

Per tal de poder veure l'evolució de  $D_e$  en funció de la concentració inicial  $C_0$ , a la figura 4.2 s'han representat els valors corresponents per a les dues mides de partícules estudiades.

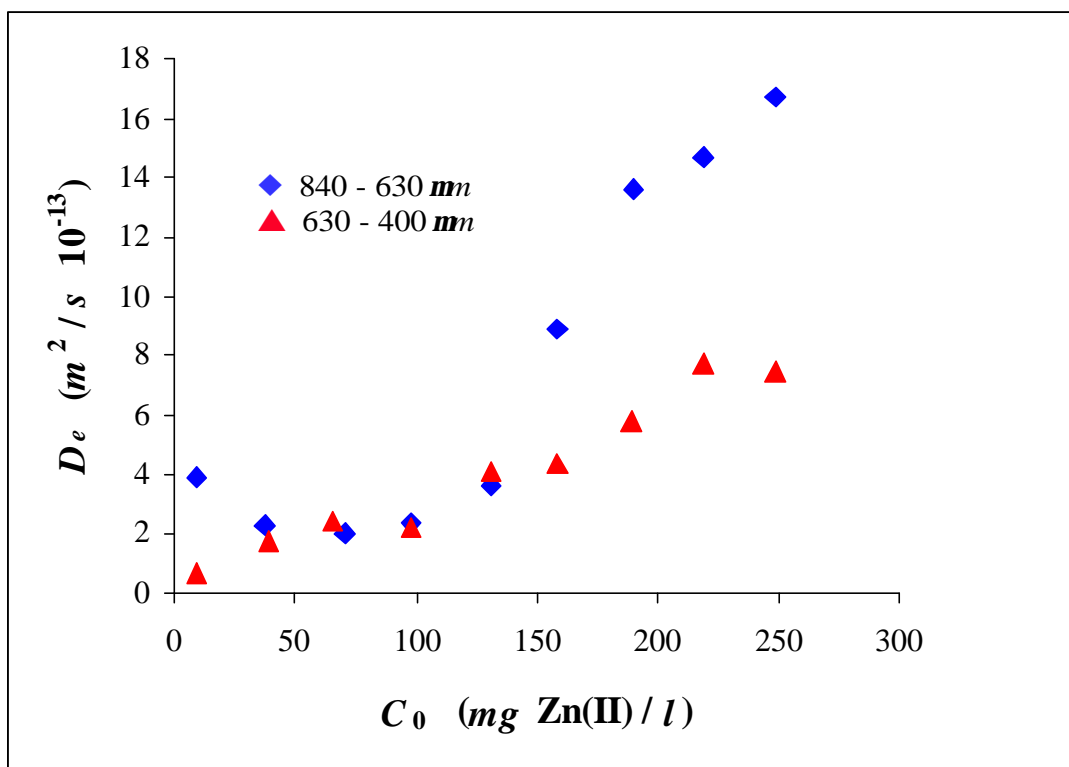


Figura 4.2 Variació del coeficient de difusió efectiu  $D_e$  amb la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, per a les dues mides de partícules estudiades

En aquesta figura es pot veure que, per la mida gran, el  $D_e$  té un creixement en tres etapes. Per a concentracions compreses entre  $9.43$  i  $130.95 \text{ mg/l}$  el  $D_e$  gaire bé no

varia. En el rang de concentracions 130.95-189.54  $mg/l$  s'observa un important creixement del coeficient  $D_e$ , i a partir d'aquesta última concentració fins a 248.21  $mg/l$  el creixement és més suau. Per a la mida petita s'observa un creixement lineal pel  $D_e$ .

Si es comparen els valors de  $D_e$  per a les dues mides, s'observa que aquests coincideixen en el rang de concentracions de 9.43 a 130.95  $mg/l$ . Per tant, sembla que en aquest rang la mida de partícula no té pràcticament influència en els valors del coeficient de difusió. Per contra, en el rang de concentracions superiors els valors de  $D_e$  són més grans per la mida 840-630  $\mu m$ .

De la mateixa manera s'han representat els valors del coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) en funció de la concentració de zinc en la dissolució ( $C_0$ ), per a les dues mides de partícula (figura 4.3).

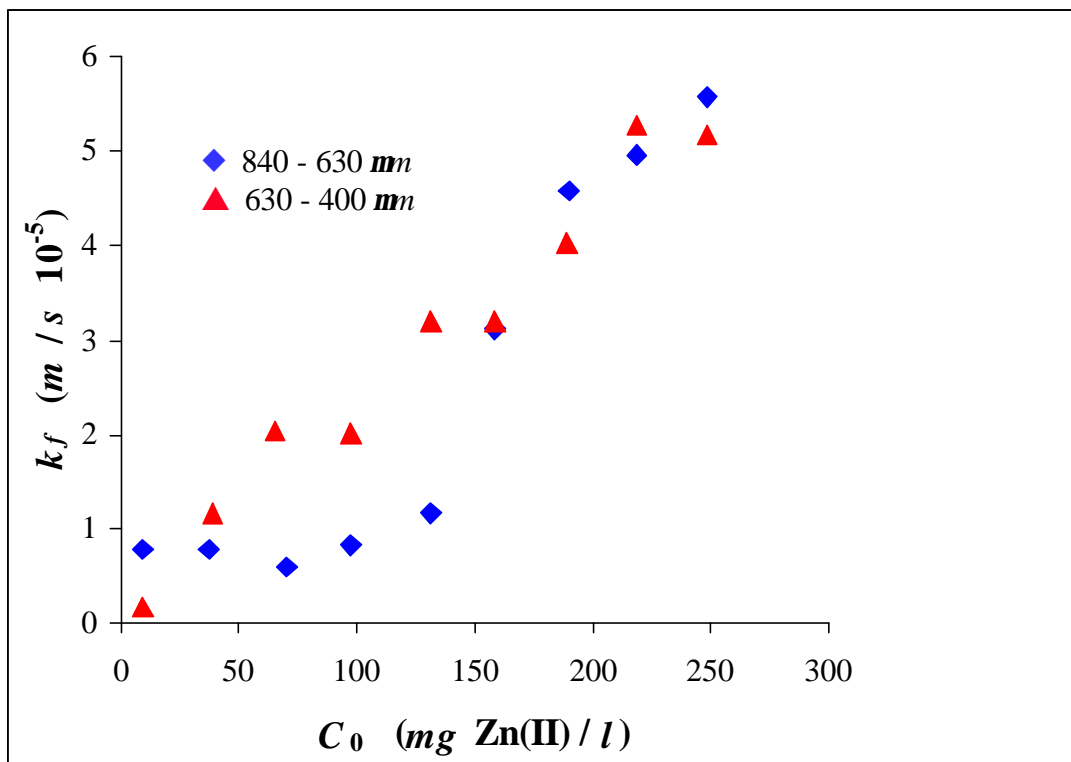


Figura 4.3 Variació del coeficient de transferència de matèria  $k_f$  amb la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, per a les dues mides de partícules estudiades

A la figura 4.3, per la mida de partícula gran, s'observen les mateixes tres etapes en el creixement de  $k_f$  observades per  $D_e$ , així com també, es pot veure la tendència lineal de creixement de  $k_f$  per a la mida de partícula petita.

Si es comparen els valors de  $k_f$  per a les dues mides, ara la coincidència es troba en el rang de concentracions de 158.33-248.21  $mg/l$ . Per a concentracions inferiors els valors de  $k_f$  són diferents, essent més elevats per la mida 630-400  $\mu m$ . Així, a diferència del que passava a la  $D_e$ , sembla que la mida de la partícula pràcticament no té influència per a concentracions grans (a partir de 158.33  $mg/l$ ).

Per tal de veure l'evolució del número de Biot en funció de la concentració inicial, a la figura 4.4 s'ha representat  $B_i$  en front de  $C_0$  i les rectes de regressió corresponents.

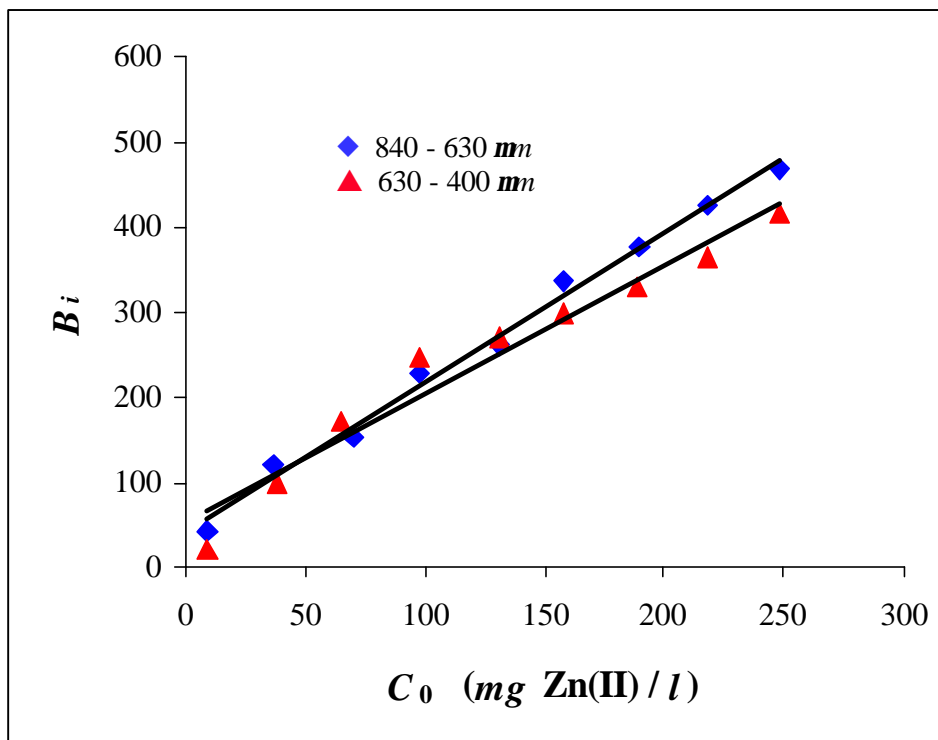


Figura 4.4 Número de Biot en funció de la concentració inicial  $C_0$  pel sistema DEHPA/XAD-2

En aquesta figura s'observa que els punts tenen una clara tendència lineal, i si es calculen les respectives rectes de regressió pels dos diàmetres, s'obtenen les equacions:

$$B_i = 1.726 C_0 + 40.99 \quad \text{pel diàmetre } d_1 \quad (4.17)$$

$$B_i = 1.514 C_0 + 52.21 \quad \text{pel diàmetre } d_2 \quad (4.18)$$

amb uns coeficients de correlació  $R^2 = 0.992$  i  $R^2 = 0.954$ , respectivament.

El comportament lineal del número de Biot és lògic, si es té en compte que la relació  $k_f/D_e$  es pràcticament constant i que en utilitzar l'equació de la isoterma de Langmuir, aquest número es pot expressar mitjançant la recta d'equació:

$$B_i = \frac{R C_0 k_f}{r q_{ref} D_e} = \frac{R k_f}{r D_e} \left( \frac{1}{a} + \frac{b}{a} C_0 \right) \quad (4.19)$$

Una vegada determinat el coeficient de difusió efectiu,  $D_e$ , és possible calcular la concentració de zinc en la resina emprant el model HSDM.

Per tal de veure la influència que té la mida de la partícula, a les figures 4.5 i 4.6 s'ha representat, seguint la mateixa metodologia que en el cas de l'or, la quantitat de zinc adsorbida  $q$  a l'interior de la partícula en funció del temps ( $t$ ) i de la posició ( $r$ ) respecte del centre (superfície de la gràfica), per a les concentracions 9.43, 97.62, 130.95, 158.33, 218.45 i 248.21  $mg/l$  i pels dos diàmetres de partícula. En les mateixes figures s'ha representat la quantitat mitjana de zinc adsorbida en la resina  $\bar{q}$  en funció del temps (línies de color blau) juntament amb les dades experimentals (punts de color vermell), per a les dues mides de partícula estudiades, on es pot observar que l'evolució de  $\bar{q}$  en funció del temps s'ajusta satisfactòriament a les dades experimentals.



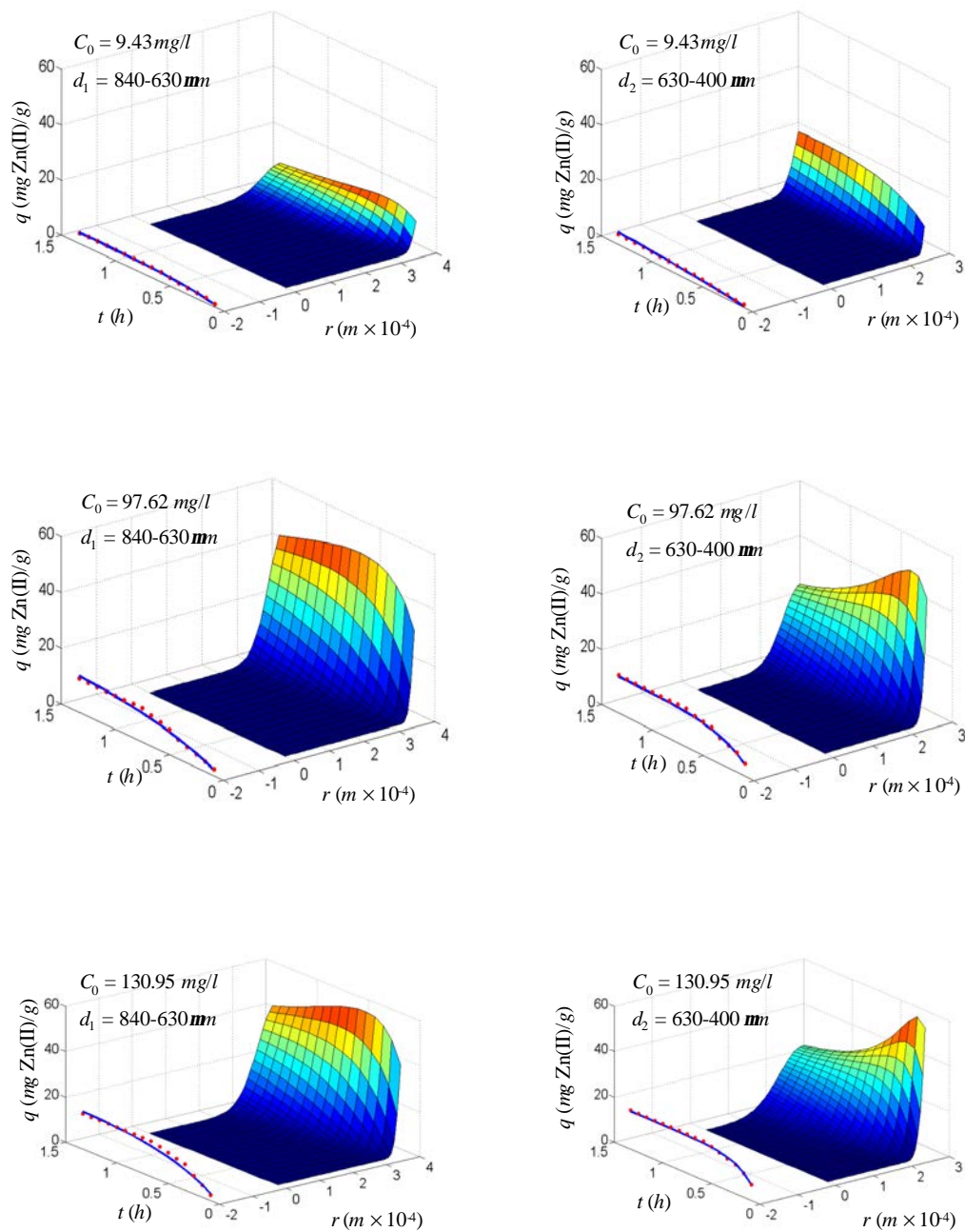


Figura 4.5 Efecte de la mida de la partícula per a concentracions inicials compreses entre 9.43 i 130.95 mg / l

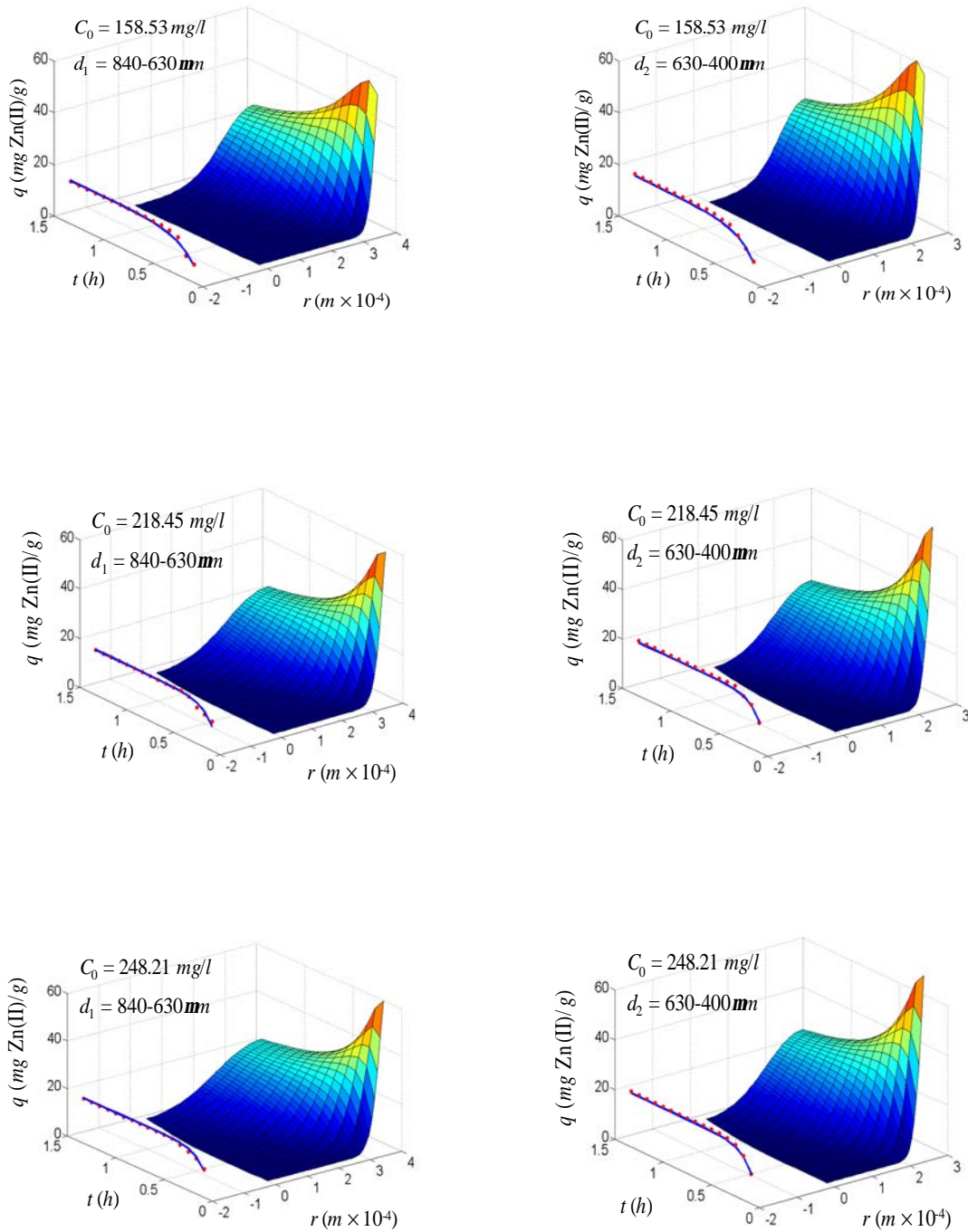


Figura 4.6 Efecte de la mida de la partícula per a concentracions inicials compreses entre 158.53 i 248.21 mg / l

Les figures anteriors ens mostren que les superfícies obtingudes en aplicar el model HSDM, tenen formes diferents a mesura que la concentració inicial augmenta. En totes elles, per a valors determinats de  $t$  petits, s'observa que la  $q$  en funció del radi ( $r$ ) és una corba en forma de  $L$  i que per a valors de  $t$  més grans aquesta corba, per a concentracions petites, continua tenint la mateixa forma de  $L$ , mentre que a per a concentracions més altes evoluciona cap a una forma de  $S$ . Aquesta evolució ens indica una menor o major penetració del zinc cap a l'interior de la partícula.

Per la posició  $r = R$  (radi de la partícula), s'observa que la  $q$  en funció del temps  $t$  és una corba creixent per la concentració més petita, mentre que per la resta assoleix un màxim que es fa més remarcable i es va desplaçant a mesura que augmenta la concentració cap a valors de  $t$  més petits, fins que per les últimes concentracions assajades aquest màxim s'assoleix a l'inici (figura 4.6). L'assoliment d'aquest màxim està relacionat amb la resistència a la transferència de matèria a la capa límit, així, quan la resistència és petita, per a concentracions grans, aquest màxim s'assoleix abans.

En comparar l'adsorció de zinc per a les diferents concentracions (sentit vertical de les figures), s'observa, per a les dues mides de partícula, que a mesura que augmenta la concentració la penetració es va fent més perceptible. Aquest fet sembla lògic perquè el coeficient de difusió  $D_e$  i el coeficient de transferència de matèria  $k_f$  són més grans a mesura que augmenta la concentració de treball.

En comparar l'adsorció de zinc en funció de la mida de partícula (sentit horitzontal de les figures) es pot observar que, per concentracions petites, la penetració és molt més perceptible per la mida 630-400  $\mu\text{m}$ . En canvi, per a concentracions altes en haver més difusió, i per tant major penetració, no s'observen diferències remarcables respecte el diàmetre de la partícula.

Si es considera només el diàmetre de partícula 840-630  $\mu\text{m}$ , s'observen tres tipus de figures diferents en funció de la concentració inicial. Per a concentracions compreses entre 9.43-130.95  $\text{mg} / \text{l}$ , el zinc s'acumula en la zona més externa de la partícula, i es manté al llarg del temps la forma de  $L$  abans esmentada.

Així mateix, per a aquest rang de concentracions, s'observa que el màxim de  $q$  a la capa exterior de la partícula és poc notable i s'assoleix per a valors de temps elevats.

Per a la concentració de  $158.53 \text{ mg/l}$ , la tendència comença a canviar i es pot observar que a mesura que transcorre el temps va creixent l'acumulació de zinc a l'interior de la partícula, fent-se més notable per a concentracions compreses entre  $218.45\text{-}248.21 \text{ mg/l}$ . Així, es veu clarament l'evolució de les seccions a temps constant en la superfície de la forma  $L$  a la forma  $S$ . A partir d'aquesta concentració ( $158.53 \text{ mg/l}$ ), el màxim de  $q$  a la superfície es va desplaçant cap a valors de temps petits fins arribar a temps zero pel rang  $218.45\text{-}248.21 \text{ mg/l}$ , i per tant, la corba  $q$  en funció del temps per a  $r = R$  és decreixent.

Aquestes tres etapes es poden relacionar amb l'evolució que tenen els valors dels paràmetres  $D_e$  i  $k_f$  calculats per a aquesta mida de partícula (taula 4.2). Els coeficients  $D_e$  i  $k_f$ , excepte per a la primera concentració, es mantenen pràcticament constants amb una lleugera tendència de creixement fins la concentració de  $130.95 \text{ mg/l}$ . A partir d'aquesta s'observa un fort creixement fins a la concentració de  $189.54 \text{ mg/l}$ , i més endavant, si bé continua creixent, ho fa de forma més suau.

Per tant, el comportament dels dos paràmetres  $D_e$  i  $k_f$  es correspon amb els tres tipus diferents de gràfiques observades a les figures 4.5 i 4.6.

Per la mida de partícula  $630\text{-}400 \text{ }\mu\text{m}$ , el comportament és similar. En general, tot i que s'observen també tres tipus de superfícies, l'evolució de la forma de totes elles és suau. Cal remarcar que l'etapa intermèdia, que en el cas de la partícula gran corresponia a la concentració de  $158.53 \text{ mg/l}$ , ara s'observa en un rang més ampli ( $97.62\text{-}158.53 \text{ mg/l}$ ). Aquesta evolució més suau observada en la forma de la superfície es correspon amb la tendència lineal que segueixen els paràmetres  $D_e$  i  $k_f$  (figures 4.2 i 4.3).

En general, els autors que han estudiat diferents tipus de processos d'adsorció (Crittenden i col., 1980, Fettiç i col., 1987, Traegner i col., 1989 i Furuya i col., 1996), han observat que per concentracions baixes el factor dominant és la

transferència de matèria a través de la capa límit, que per concentracions altes el factor dominant és la difusió a l'interior de la partícula, i que per a rangs de concentracions intermèdies tots dos factors són importants.

Segons els resultats obtinguts, les tres etapes observades es poden explicar en aquest sentit. En la primera etapa domina la transferència de matèria, la qual cosa s'explica en certa manera amb el retard observat del màxim de  $q$  a la superfície de la partícula; en la segona etapa, ambdós factors tenen influència i en la tercera etapa domina la difusió, la qual cosa s'explica per una major penetració i perquè el màxim s'assoleix a l'inici.

Considerant el número de Biot com indicador del mecanisme dominant, en el nostre estudi, pel diàmetre 840-630  $\mu\text{m}$ , resulta que: si el número de Biot és inferior a 260, la transferència de matèria a través de la capa límit és el factor dominant. Si el número de Biot és superior a 370, la difusió intraparticular és el mecanisme de transferència de matèria dominant. Existeix un rang de valors del número de Biot compresos entre 260 i 370 en què els dos mecanismes són importants.

En canvi, pel diàmetre 630-400  $\mu\text{m}$ , si el número de Biot és inferior a 100, la transferència de matèria a través de la capa límit és el factor dominant. Si el número de Biot és superior a 300, la difusió superficial és el mecanisme de transferència de matèria dominant. Existeix, també un rang de valors del número de Biot compresos entre 100 i 300 en que els dos mecanismes són importants.

#### **4.4 DETERMINACIÓ DELS COEFICIENTS $D_e$ i $k_f$ AMB EL NOU CONCEPTE DE SUPERFÍCIE D'EQUILIBRI**

En aquest apartat es determina el coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ), el coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) i el número de Biot, emprant el concepte de superfície d'equilibri. Alhora, com en els apartats anteriors, s'estudien els respectius comportaments en funció de la concentració inicial de la dissolució i de la mida de la

partícula. Les dades experimentals són les mateixes que s'han emprat en l'apartat 4.3.

Tal com s'ha indicat, la isoterma és una condició de contorn del model HSDM i té una influència determinant per avaluar els paràmetres  $D_e$  i  $k_f$ . En el capítol 3 s'ha introduït el concepte de superfície d'equilibri per estudiar els sistemes d'adsorció d'or i de zinc amb les resines impregnades utilitzades en aquest estudi.

Ara bé, en el model HSDM no es pot emprar l'equació de la superfície d'equilibri en la condició de contorn (4.13), per les següents consideracions:

- Les superfícies d'equilibri, si bé són contínues, no són diferenciables.
- Les rutines de càlcul per estimar els respectius coeficients, no estan preparades per introduir funcions no diferenciables.
- El model emprat no està pensat per tenir en compte la superfície d'equilibri.

Per tant, s'ha optat per a introduir en el model, l'equació de la projecció en el pla  $C q_e$  de la corba  $h(C)$  obtinguda mitjançant la superfície d'equilibri.

#### **4.4.1 Adsorció d'Au(III) sistema TIBPS/XAD-2**

Seguint la mateixa metodologia de l'apartat 4.3.1, s'han determinat els valors de  $D_e$ ,  $k_f$ ,  $B_i$  i  $k_f/D_e$  per a les cinc concentracions inicials d'or utilitzades en els experiments en columna, i emprant la projecció de  $h(C)$  sobre el pla  $C q_e$  com a isoterma.

Els resultats dels càlculs es mostren a la taula 4.4.

Taula 4.4 Coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ), coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) i número de Biot ( $B_i$ ) pel sistema TIBPS/XAD-2

| $C_0$ (mg Au(III) / l) | $D_e$ ( $m^2 / s \cdot 10^{-13}$ ) | $k_f$ ( $m / s \cdot 10^{-5}$ ) | $k_f/D_e$ ( $m^{-1} \cdot 10^8$ ) | $B_i$   |
|------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------|
| 39.32                  | 1.155                              | 0.231                           | 0.199                             | 51.710  |
| 78.62                  | 2.502                              | 0.804                           | 0.321                             | 130.091 |
| 118.01                 | 2.820                              | 0.938                           | 0.333                             | 183.444 |
| 157.03                 | 4.057                              | 1.350                           | 0.333                             | 231.718 |
| 196.03                 | 4.067                              | 1.224                           | 0.301                             | 253.159 |

En la taula anterior es pot observar que el coeficient efectiu de difusió i el coeficient de transferència de matèria augmenten quan augmenta la concentració inicial, i que els resultats són similars als indicats a la taula 4.1. Els valors de  $k_f / D_e$  són pràcticament constants per a totes les concentracions, i coincideixen amb els indicats en la mateixa taula. Així mateix, els valors en que es mouen els números de Biot són pràcticament iguals.

Seguint la mateixa metodologia indicada en l'apartat 4.3.1, a la figura 4.7, s'ha representat la quantitat d'or adsorbida  $q$  a l'interior de la partícula, per a cada temps ( $t$ ) i per a cada posició ( $r$ ) respecte del centre de la partícula (superfície de la gràfica). En la mateixa gràfica s'ha representat la quantitat mitjana d'or adsorbida en la resina  $\bar{q}$  en funció del temps (línia de color blau) juntament amb les dades experimentals (punts de color vermell).

Tal com es pot observar en les gràfiques de la figura 4.7, la forma que tenen aquestes superfícies varia amb la concentració inicial estudiada. A partir de la discussió feta pel zinc, es pot veure que les superfícies mantenen totes elles la forma de  $L$  i assoleixen el màxim de  $q$  en la superfície al voltant de la mitja hora de temps.

Aquest fet ens indica una baixa penetració i fa suposar que el mecanisme dominant és la transferència de matèria en la capa límit, si bé aquesta baixa penetració també

podria ser deguda a la poca penetració de l'extractant en la resina (Rovira i col., 1998).

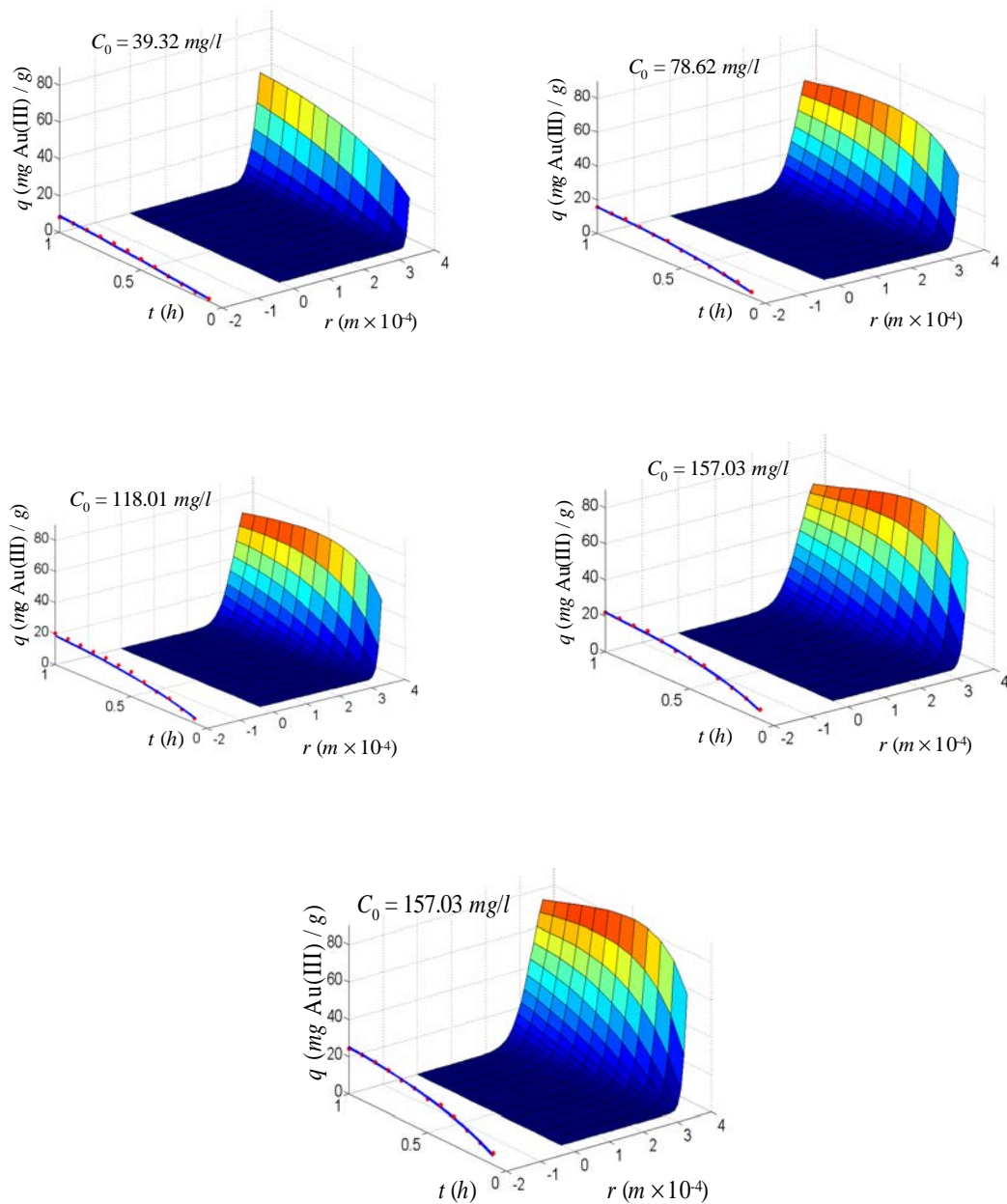


Figura 4.7 Representació de la concentració d' Au(III) en la resina impregnada a qualsevol lloc ( $r$ ) i a qualsevol temps ( $t$ ), conjuntament amb l'evolució de  $\bar{q}$  per a les diferents concentracions inicials pel sistema TIBPS/XAD-2



Aquests resultats pràcticament coincideixen amb els observables a la figura 4.1. Fet que era d'esperar degut a la similitud de les isoterms emprades en un i l'altre cas.

En aquesta mateixa figura es pot comprovar que, per a totes les concentracions estudiades, la quantitat mitjana d'or adsorbida en la resina  $\bar{q}$  en funció del temps s'ajusta satisfactòriament a les dades experimentals.

#### 4.4.2 Adsorció de Zn(II) sistema DEHPA/XAD-2

En l'adsorció de zinc i pels dos diàmetres de partícules estudiats, s'ha seguit la mateixa metodologia explicada en l'apartat 4.3.2.

Els resultats dels paràmetres es mostren a les taules 4.5 i 4.6.

*Taula 4.5 Coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ), coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) i número de Biot ( $B_i$ ) del Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula 840-630  $\mu\text{m}$*

| <b>Diàmetre 840 - 630 <math>\mu\text{m}</math></b> |   |  |   |                         |
|--|---|--|---|-------------------------|
| <b><math>C_0</math> (mg Zn(II) / l)</b>            | <b><math>D_e</math> (<math>\text{m}^2 / \text{s} \cdot 10^{-13}</math>)</b> | <b><math>k_f</math> (<math>\text{m} / \text{s} \cdot 10^{-5}</math>)</b> | <b><math>k_f/D_e</math> (<math>\text{m}^{-1} \cdot 10^8</math>)</b> | <b><math>B_i</math></b> |
| 9.43   | 1.908   | 0.381  | 0.199   | 21.859                  |
| 36.96  | 2.369   | 1.579  | 0.666   | 199.957                 |
| 70.24  | 1.917   | 0.639  | 0.333   | 162.693                 |
| 97.62  | 2.353   | 0.863  | 0.367   | 235.694                 |
| 130.95   | 3.646   | 1.160  | 0.318   | 264.438                 |
| 158.33   | 9.063   | 3.171  | 0.350   | 344.943                 |
| 189.54   | 15.166  | 5.120  | 0.338   | 392.360                 |
| 218.45   | 17.482  | 5.873  | 0.336   | 445.361                 |
| 248.21   | 19.838  | 6.581  | 0.332   | 495.567                 |

Taula 4.6 Coeficient de difusió efectiu ( $D_e$ ), coeficient de transferència de matèria ( $k_f$ ) i número de Biot ( $B_i$ ) del Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula 630-400  $\mu\text{m}$

| <b>Diàmetre 630 - 400 <math>\mu\text{m}</math></b> |  |   |  |         |
|--|--|---|--|---------|
| $C_0$ (mg Zn(II) / l)                              | $D_e$ ( $\text{m}^2 / \text{s} \cdot 10^{-13}$ ) | $k_f$ ( $\text{m} / \text{s} \cdot 10^{-5}$ ) | $k_f/D_e$ ( $\text{m}^{-1} \cdot 10^8$ ) | $B_i$   |
| 9.43   | 0.903  | 0.458   | 0.510                                    | 40.770  |
| 38.69  | 1.595  | 1.063   | 0.667                                    | 94.798  |
| 65.48  | 2.102  | 1.752   | 0.833                                    | 165.673 |
| 97.62  | 2.275  | 2.042   | 0.897                                    | 239.422 |
| 130.95   | 3.672  | 2.855   | 0.778                                    | 262.238 |
| 158.33   | 4.375  | 3.208   | 0.733                                    | 289.728 |
| 188.81   | 5.785  | 4.031   | 0.697                                    | 320.239 |
| 218.45   | 7.237  | 4.920   | 0.680                                    | 355.027 |
| 248.21   | 7.151  | 4.951   | 0.692                                    | 405.118 |

En les taules anteriors, s'observa que els resultats són similars als obtinguts a les taules 4.2 i 4.3, tot i que s'aprecien algunes diferències en els valors de  $D_e$  i  $k_f$  a partir de la concentració inicial de 158.33 mg / l. La relació  $k_f / D_e$  es manté igualment constant i els números de Biot presenten una tendència lineal amb un pendent més gran per a la mida 840-630  $\mu\text{m}$  i un pendent més petit per a la mida 630-400  $\mu\text{m}$ .

Per tal de veure l'evolució de  $D_e$  i  $k_f$  amb la concentració inicial i amb la mida de la partícula es presenten les figures 4.8 i 4.9.

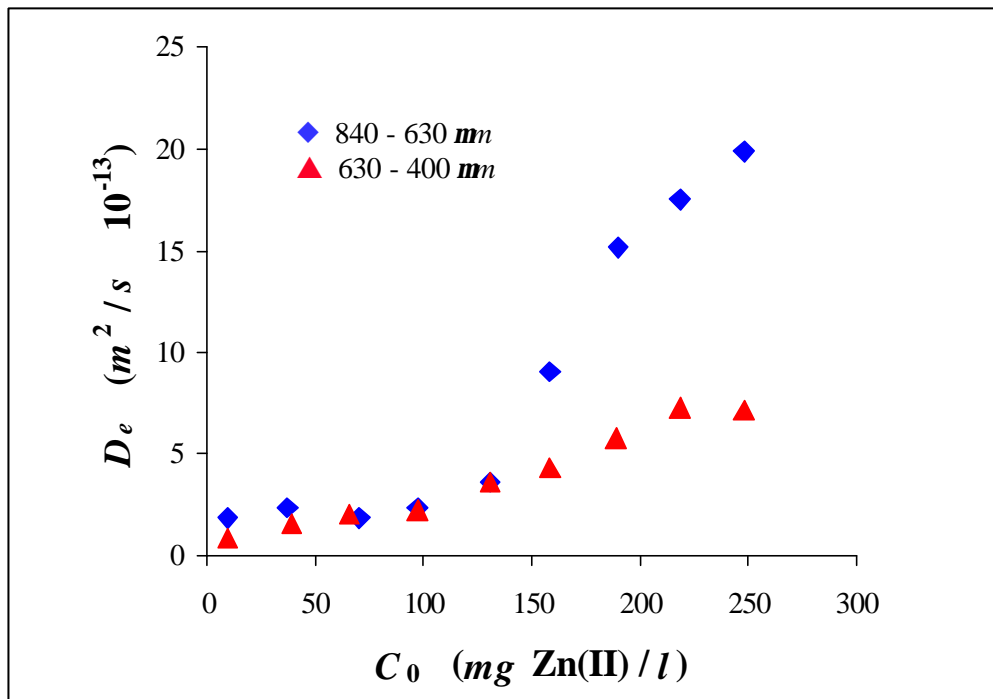


Figura 4.8 Variació del coeficient de difusió efectiu  $D_e$  amb la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, per a les dues mides de partícules estudiades

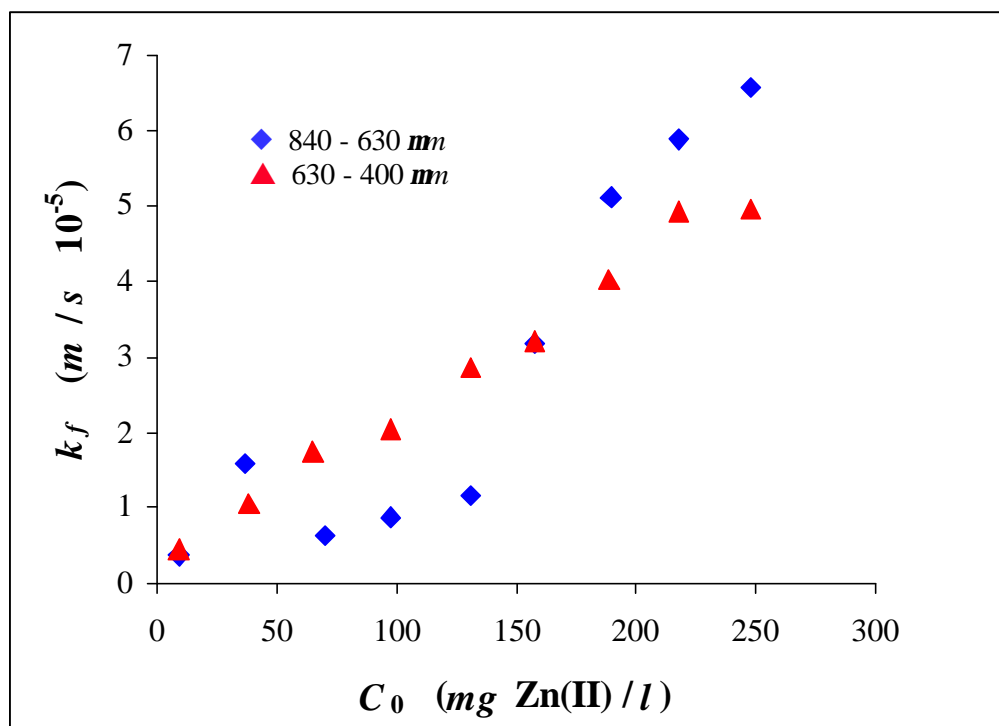


Figura 4.9 Variació del coeficient de transferència de matèria  $k_f$  amb la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, per a les dues mides de partícules estudiades

En aquestes figures, s'observa que per a la mida petita de partícula,  $D_e$  i  $k_f$ , segueixen una tendència lineal, mentre que en el cas de la partícula gran mostren una tendència creixent en tres etapes.

Aquestes observacions són les mateixes que s'han fet per les figures 4.2 i 4.3.

Segons els resultats obtinguts, el diàmetre de partícula no té cap efecte sobre el coeficient  $D_e$  en el rang de concentracions de 9.43-130.95 mg / l (figura 4.8), en canvi, a diferència del que s'havia observat a la figura 4.3 si que té influència sobre el coeficient  $k_f$  en tot el rang de concentracions estudiades (figura 4.9).

Finalment, a les figures 4.10 i 4.11 s'ha representat la quantitat de zinc adsorbida  $q$  a l'interior de la partícula en funció del temps ( $t$ ) i de la posició ( $r$ ) respecte del centre de la partícula (superfície de la gràfica), per a les concentracions 9.43, 97.62, 130.95, 158.33, 218.45 i 248.21 mg/l i pels dos diàmetres de partícula.

En les mateixes figures s'ha representat també l'evolució de la quantitat mitjana de zinc adsorbida en la resina  $\bar{q}$  en funció del temps (línies de color blau) i s'ha comparat amb les dades experimentals obtingudes (punts de color vermell) per a les dues mides de partícula estudiades.

Es pot observar, en totes les figures, que l'evolució de  $\bar{q}$  en funció del temps s'ajusta satisfactòriament amb les dades experimentals.

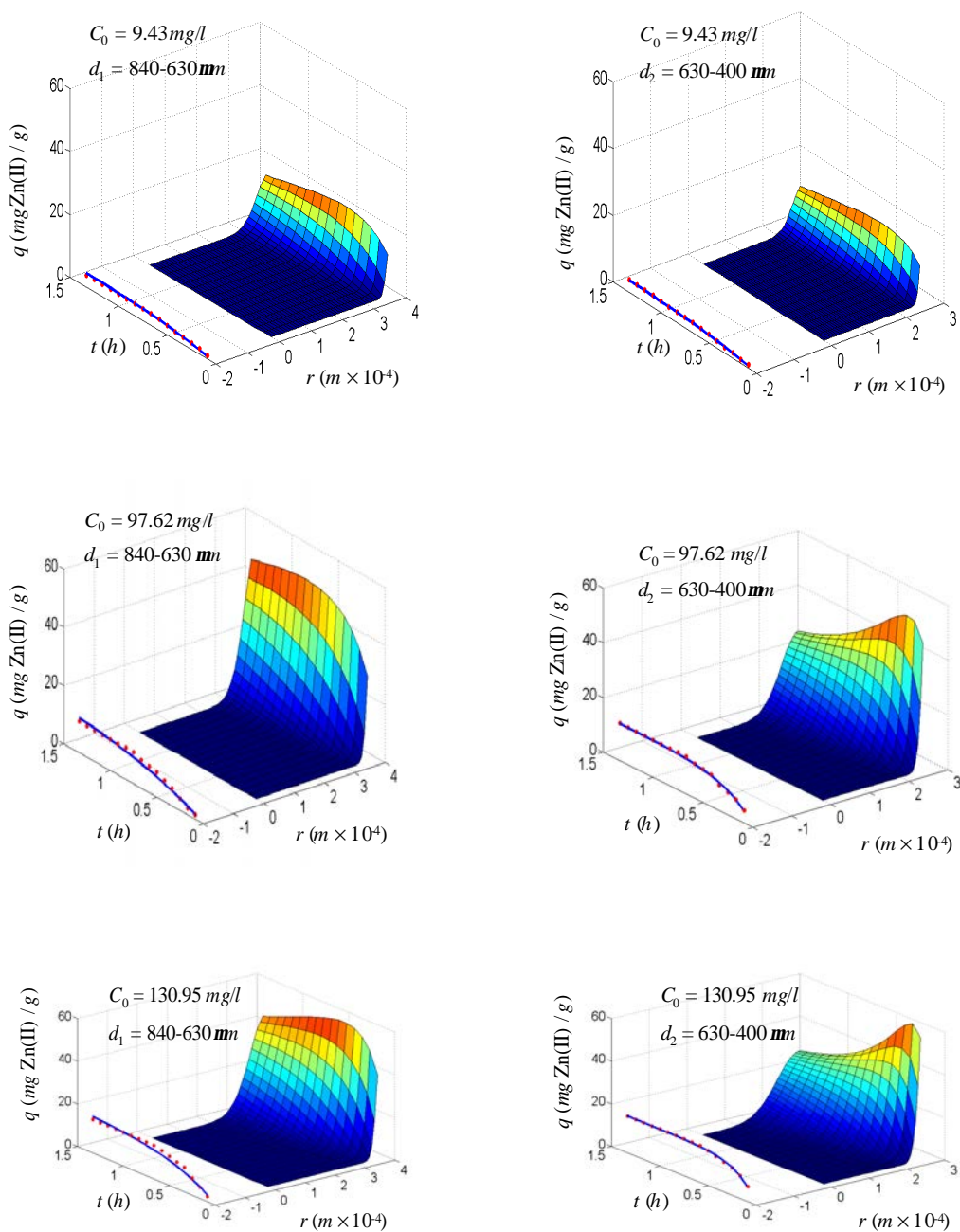


Figura 4.10 Efecte de la mida de la partícula per a concentracions inicials compreses entre 9.43 i 130.95 mg / l

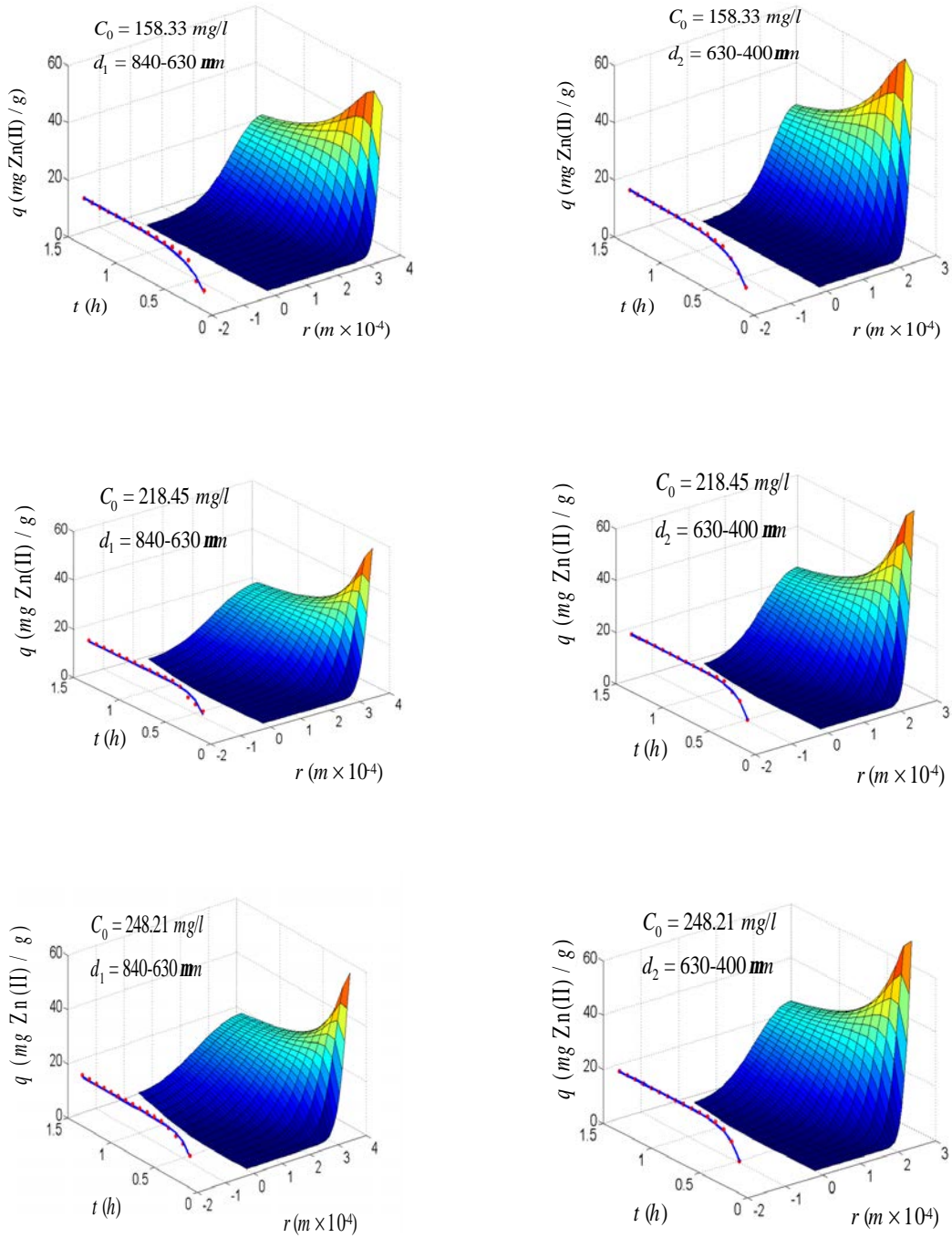


Figura 4.11 Efecte de la mida de la partícula per a concentracions inicials compreses entre 158.53 i 248.21 mg / l

En comparar les figures 4.10 i 4.11 amb les figures 4.5 i 4.6, es pot observar que totes les gràfiques són similars. Això sembla lògic, perquè, tal com s'ha explicat anteriorment, les equacions de les isoterms emprades com a condició de contorn en el model HSDH són similars.

Nogensmenys, si s'observen més atentament les gràfiques corresponents a les concentracions més altes de les figures 4.6 i 4.11 per la mida de partícula 840-630  $\mu\text{m}$ , es pot veure que les gràfiques de la figura 4.11 presenten un decreixement més ràpid de la  $q$  en la superfície de la partícula a partir del màxim. Aquestes petites diferències es corresponen amb els valors de  $k_f$  observats a la figura 4.9.

Per tant, en aquest cas, es poden fer els mateixos comentaris explicats en l'apartat 4.3.2 pel que fa al mecanisme dominat del procés d'adsorció.

## 4.5 DISCUSSIÓ GENERAL

El valors obtinguts de  $D_e$  i  $k_f$  per a l'adsorció d'or i de zinc en els sistemes TIBP/XAD-2 i DEHPA/XAD-2 per a la mida de partícula 840-630  $\mu\text{m}$ , mostren que en l'adsorció d'or el coeficient de difusió efectiu  $D_e$  i el coeficient de transferència de matèria  $k_f$  són notablement més petits que en el cas del zinc (taules 4.1-4.6), sobretot pel que fa a les concentracions grans.

Aquest fet queda reflectit també en la forma que tenen les gràfiques presentades (figures 4.1, 4.5 i 4.6) on es pot observar que l'or s'acumula en la part més externa de la partícula per a totes les concentracions inicials estudiades. La penetració no va més enllà de la meitat del radi com a màxim. Això pot ser degut a que tot i que s'ha emprat la mateixa mida de partícula la resina va ser impregnada amb diferents extractants i aquests donen lloc a un diferent recobriment de la superfície i penetració dins els porus. La influència del procés d'impregnació en l'activitat de l'extractant ha estat descrita en el treball de Rovira i col., 1998b. Semblaria, doncs, que el TIBPS quedaria concentrat en les primeres capes de la resina i això explicaria la poca penetració de l'or.

En l'adsorció del zinc s'observa una evolució de  $D_e$  i  $k_f$  en tres etapes per a la mida gran i un creixement lineal per a la mida petita. Per a concentracions baixes el comportament de  $D_e$  és similar, per contra s'observa diferència en el comportament de  $k_f$ . L'explicació d'aquests comportaments es basa en que el coeficient de transferència de matèria en la capa límit està relacionat amb la superfície de contacte i aquesta és inversament proporcional al radi de la partícula, d'aquí que els valors de  $k_f$  siguin més grans per a la mida de partícula petita. Aquesta millora es veu contrarestatada per l'impediment difusional, això, explica la tendència lineal de  $D_e$  i  $k_f$  per a la mida petita i el salt observat per la mida gran.

Aquest fet també es reflecteix amb els tres tipus de gràfiques diferents que s'observen a les figures 4.5 i 4.6 en funció de la concentració. Per a concentracions baixes el zinc s'acumula en la zona més externa de la partícula, el que ens indica que hi ha poca difusió cap a l'interior. Per a concentracions intermèdies la tendència comença a canviar i a mesura que creix la concentració augmenta la penetració, fent-se més notable per a concentracions compreses entre 218.45-248.21 mg / l.

En el cas de la mida 630-400  $\mu\text{m}$ , s'observa en un rang més ampli de concentracions que ambdós fenòmens, transferència de matèria en el film i difusió intraparticular, són importants i d'aquí l'evolució més suau de la forma de la superfície.

En quant als valors del quocient  $k_f/D_e$ , s'observa que coincideixen pels dos sistemes estudiats (TIBPS/XAD-2 i DEHPA/XAD-2) per la mida gran i que és inferior al trobat per la mida petita la qual cosa indica que aquesta relació està lligada a la geometria de la partícula.

Els valors de  $D_e$  i  $k_f$  obtinguts en emprar la isoterma calculada amb els resultats dels experiments en columna, i amb l'equació de la projecció en el pla  $C q_e$  de la corba  $h(C)$  obtinguda mitjançant la superfície d'equilibri, són similars, el que ens indica que la superfície d'equilibri és una bona eina per estudiar l'adsorció d'or i zinc en les resines impregnades XAD-2, ja que ens proveeix d'una bona isoterma, tot i que no s'han utilitzat els punts experimentals en columna per a determinar les equacions de les respectives superfícies d'equilibri.



Finalment, es pot afirmar que el model proposat descriu acuradament l'adsorció de metall en funció del temps i a qualsevol posició a l'interior de la resina impregnada i ha permès estudiar els diferents comportaments observats pels tres sistemes estudiats.

## **5 CONCLUSIONS**

---

## CONCLUSIONS

Els resultats recollits en la present memòria permeten extreure les següents conclusions:

- Feta la revisió bibliogràfica de les tècniques experimentals emprades per a l'obtenció dels punts d'equilibri per tal de determinar la isoterma d'adsorció s'ha observat que no hi ha una metodologia única per la qual cosa s'ha optat per emprar diverses tècniques experimentals per a obtenir els punts d'equilibri corresponents als processos d'adsorció d'Au(III) i Zn(II) amb resines XAD-2 impregnades amb TIBPS i DEHPA, respectivament.
- En tots els sistemes estudiats, la quantitat de metall adsorbit per la resina impregnada augmenta amb la concentració inicial i el nombre de contactes, fins arribar a un valor màxim que indica que la resina està saturada. Aquests valors màxims són similars als obtinguts amb els experiments en columna.
- Ha quedat demostrat que en els experiments en batch un sol contacte no és suficient per saturar la resina. En general els valors de saturació obtinguts són aproximadament un 50 % més grans que els que s'obtenen amb un sol contacte. Com era d'esperar, en el cas del zinc, els valors més elevats d'adsorció s'han obtingut per la mida de partícula més petita (630-400 $\mu$ m).
- En tots els casos, el model d'isoterma de Langmuir és el que millor s'ajusta a les dades. La isoterma obtinguda per a cada contacte s'ajusta als punts d'equilibri corresponents però no s'ajusta a la resta de punts d'equilibri i per tant cap d'elles no descriu el fenomen global d'equilibri. El mateix resultat s'observa amb les isotermes obtingudes amb les dades dels experiments en columna.

- 
- Les isoterms formen un feix de corbes disposades cadascuna per damunt de l'anterior en funció del número de contacte, essent la isoterma de columna el límit superior d'aquest feix i la isoterma del primer contacte el límit inferior. A més, aquestes delimiten una regió del pla on es situen tots els punts d'equilibri.
  - Ha quedat demostrat que una única isoterma no és capaç d'explicar el fenomen d'equilibri ja que depenent de la metodologia experimental emprada s'obtenen isoterms diferents.
  - Per tal d'explicar l'equilibri globalment s'ha introduït el nou concepte de Superfície d'Equilibri. S'ha determinat l'equació general de la Superfície d'Equilibri i s'ha donat una interpretació dels coeficients que intervenen en l'equació.
  - S'han calculat els coeficients de la Superfície d'Equilibri pels tres sistemes estudiats i s'ha observat que en cada cas, les superfícies ajusten satisfactòriament tots els punts d'equilibri dels diversos experiments (batch i columna). Per tant s'ha obtingut una bona representació dels punts d'equilibri.
  - S'ha comprovat que les corbes a l'espai,  $s_i(C)$  i  $s_c(C)$  obtingudes a partir de les diferents isoterms es col·loquen raonablement bé sobre les respectives superfícies d'equilibri. I també que les projeccions sobre el pla  $C q_e$  de les corbes calculades a partir de les superfícies  $s_i(C)$  i  $s_c(C)$  (teòriques) coincideixen pràcticament amb les isoterms.
  - La Superfície d'Equilibri explica correctament l'equilibri, independentment de la tècnica experimental emprada per l'obtenció dels punts d'equilibri, pels processos d'adsorció d'or i zinc, amb resines amberlite XAD-2 impregnades amb TIBPS i DEHPA, respectivament. Aquest nou concepte generalitza el concepte d'isoterma d'adsorció.

- 
- S'han determinat els valors dels paràmetres  $D_e$ ,  $k_f$  del model HSDM per l'adsorció d'or i zinc per les resines amberlite XAD-2 impregnades amb TIBPS i DEHPA respectivament, emprant la isoterma obtinguda en els experiments en columna i la isoterma projecció de la superfície d'equilibri sobre el pla  $C q_e$ .
  - S'ha comprovat que en tots els casos el model ajusta satisfactòriament les dades experimentals.
  - En general, els valors dels coeficients  $D_e$ , i  $k_f$  augmenten amb la concentració inicial de metall mentre que la relació  $k_f/D_e$  es manté constant.
  - El model mostra que en el sistema TIBPS/XAD-2 l'or dins la partícula es distribueix des de la superfície exterior fins a la meitat del radi com a màxim posant de manifest una baixa penetració.
  - En emprar la mida de partícula de 840-630  $\mu m$  per l'adsorció de zinc amb el sistema DEHPA/XAD-2 els valors dels coeficients  $D_e$  i  $k_f$  mostren una evolució creixent amb la concentració inicial en tres etapes. Una primera etapa en què el mecanisme dominant és la transferència de matèria a través de la capa límit, una etapa intermèdia en què ambdós mecanismes intervenen i una tercera etapa en què el mecanisme dominant és la difusió intraparticular.
  - En emprar la mida de partícula de 630-400  $\mu m$  per l'adsorció de zinc amb el sistema DEHPA/XAD-2 els valors dels coeficients  $D_e$  i  $k_f$  mostren un creixement lineal amb la concentració inicial. Malgrat això, també es poden observar tres etapes, una primera en què el mecanisme dominant és la transferència de matèria a través de la capa límit, una etapa intermèdia en un rang de concentracions més ampli i una tercera etapa en què el mecanisme dominant és la difusió intraparticular.

- 
- Per aquests dos últims sistemes s'observa que per baixes concentracions en les que el mecanisme dominant és la transferència de matèria hi ha poca penetració mentre que per altes concentracions en les que el mecanisme dominant és la difusió intraparticular aquesta arriba fins al centre de la partícula.
  - Ha quedat demostrat que el model descriu acuradament l'adsorció de metall en funció del temps i a qualsevol posició a l'interior de la resina impregnada i permet estudiar el comportament dels sistemes estudiats.

## **6 NOMENCLATURA**

---

## NOMENCLATURA

|                 |   |
|-----------------|---|
| $a, b$          | Paràmetres de la isoterma de Langmuir.  |
| $A, B, F, K, H$ | Paràmetres de les equacions de les isoterms.  |
| $B_i$           | Número de Biot, $(R k_f C_0) / (2 r_p D_e q_{ref})$ (adimensional).                                     |
| $C$             | Concentració d'or o de zinc en la fase líquida ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $l$ ).                          |
| $C_0$           | Concentració inicial del solut en la fase líquida ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $l$ ).                       |
| $C_e$           | Concentració del solut en la dissolució a l'equilibri ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $l$ ).                   |
| $C_{e,i}$       | Concentració d'equilibri per a un contacte $i$ en la fase líquida ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $l$ ).       |
| $C_{f,i}$       | Concentració final d'equilibri per a cada contacte $i$ en batch ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $l$ ).         |
| $C_s$           | Concentració del solut en la fase líquida en el contorn de la partícula ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $l$ ). |
| $D_0$           | Dosificació ( $g/l$ ).  |
| $D_e$           | Coefficient de difusió efectiu ( $m^2/s$ ).   |
| $d_p$           | Diàmetre de la partícula ( $m$ ).   |
| $k_f$           | Coefficient de transferència de matèria ( $m/s$ ).  |
| $k_i$           | Paràmetres de la superfície d'equilibri, $i = 1, 2, 3, 5, 6$ .  |
| $N$             | Número d'experiments.   |
| $N_{Av}$        | Nombre d'Avogadro.  |
| $q$             | Concentració d'or o zinc en la fase sòlida ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $g$ XAD-2).                         |
| $q_0$           | Concentració de l'adsorbent en el temps $t = 0$ ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $g$ XAD-2).                    |
| $q_e$           | Concentració d'or o de zinc en la resina a l'equilibri ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/ $g$ XAD-2).             |



---

|              |   |
|--------------|---|
| $q_{e,cal}$  | Concentració d'or o de zinc calculada mitjançant l'equació de la superfície d'equilibri ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/g XAD-2). |
| $q_{e,exp}$  | Concentració d'or o de zinc obtinguda experimentalment ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/g XAD-2).                                  |
| $q_{e,i}$    | Concentració d'or o de zinc en la resina pel contacte $i$ en batch ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/g XAD-2).                      |
| $q_{max}$    | Concentració màxima d'or o de zinc en la resina ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/g XAD-2).   |
| $q_p$        | Concentració de la precàrrega d'or o de zinc en la resina ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/g XAD-2).                               |
| $q_{ref}$    | Concentració de metall en l'adsorbent a l'equilibri corresponent a la concentració inicial $C_0$ .                        |
| $q_s$        | Concentració del solut en la fase sòlida en el contorn de la partícula ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/g XAD-2).                  |
| $\bar{q}_e$  | Quantitat mitjana de solut en la fase sòlida al equilibri ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/g XAD-2).                               |
| $\bar{q}(t)$ | Quantitat mitjana de solut en la fase sòlida després d'un cert temps ( $mg$ Au(III) o Zn(II)/g XAD-2).                    |
| $r$          | Posició radial dins de la partícula ( $m$ ).  |
| $R$          | Radi de la partícula ( $m$ ).   |
| $t$          | Temps ( $s$ ).  |
| $t_b$        | Temps pel punt de ruptura ( $s$ ).  |
| $T$          | Temperatura ( $^{\circ}C$ ).  |
| $v$          | Velocitat intersticial del fluid ( $m/s$ ).   |
| $V$          | Volum de la dissolució ( $l$ ).   |
| $W_{XAD-2}$  | Pes de resina ( $g$ ).  |
| $z$          | Distància mesurada al llarg de l'eix de la columna ( $m$ ).   |

---

Lletres gregues

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b><math>a, b</math></b>   | Paràmetres de la isoterma de Zhou.                          |
| <b><math>r</math></b>      | Densitat aparent de la resina ( $kg/m^3$ ).                 |
| <b><math>e</math></b>      | Porositat del llit fix.                                     |
| <b><math>d_e(C)</math></b> | Projecció de la corba a l'espai $s_c(C)$ en el pla $Cq_e$ . |
| <b><math>d_i(C)</math></b> | Projecció de la corba a l'espai $s_i(C)$ en el pla $Cq_e$ . |
| <b><math>s^0</math></b>    | Àrea superficial ocupada per la molècula ( $m^2$ ).         |
| <b><math>s_c(C)</math></b> | Corba a l'espai per a la columna.                           |
| <b><math>s_i(C)</math></b> | Corba a l'espai pel contacte $i$ en batch.                  |
| <b><math>S_s</math></b>    | Àrea superficial específica per pes unitari ( $m^2/g$ ).    |

## **7 BIBLIOGRAFIA**

---

## BIBLIOGRAFIA

**Abollino, O., Mentasti, E., Porta, V., Sarzanini, C.**, Immobilized 8-Oxine Units on Different Solid Sorbents for the Uptake of Metal Traces, *Anal. Chem.*, 62 (1) 21-26 (1990).

**Adamson, A.W.**, *dins: Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1967.

**Afzaletdinova, N.G., Murinov, Yu.I., Khisamutdinov, R.A.**, Reprints ISEC'86, Munich, (1986).

**Anton, F.M., Ibarrodo, I.G., Salvador, P.A., Fernandez, M.D.**, Heavy-Metals Recovery with Selective Resins .1. Experiments in Fixed-Bed with Complex Dissolutions, *Afinidad*, 48 (434) 227-231 (1991a).

**Anton, F.M., Ibarrodo, I.G., Salvador, P.A., Fernandez, M.D.**, Heavy-Metals Recovery with Selective Resins .2. Selective Recovery of Low Affinity Ions, *Afinidad*, 48 (436) 367-370 (1991b).

**Araki, K., Uezu, K., Goto, M., Furusaki, S.**, Bi-Functional Organophosphorus Extractants and Computational Modeling for Copper(II) and Zinc(II) Extraction, *Anal. Sci.*, Vol. 15, 651-656 (1999).

**B.H.D. Eds.**, *Ion Exchange Resins*, Chemicals, Ltd. London (1981).

**Beranova, H., Novak, M.**, Partition Chromatography of U and Fission Products on a Porousstyrene-Divinylbenzene Copolymer Swollen in Tributyl Phosphate Solution, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1073 (1965).

**Bricio, O., Coca, J., Sastre, H.**, Effect of the Heterogeneity of Macroporous Styrene-DVB Resins on Ion-Exchange Equilibria, *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 15 (4) 647-664 (1997).

**Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E.**, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).

**Call, J.**, Extracció de Zinc amb Resines Impregnades amb DEHPA en Llit Fluiditzat, Treball Final de Carrera, E.P.S., Universitat de Girona (1994).

**Chang, X.J., Luo, X.Y., Zhan, G.Y., Su, Z.X.**, Synthesis and Characterisation of a Macroporous Poly(Vinyl-Aminoacetone) Chelating Resin for the Preconcentration and Separation of Traces of Gold, Palladium, Rhodium and Ruthenium, *Talanta*, 39 (8) 937-941 (1992).

---

**Chiarle, S., Ratto, M., Rovatti, M.**, Mercury Removal from Water by Ion Exchange Resins Adsorption, *Wat. Res.*, 34 (11) 2971-2978 (2000).

**Chong, K.H., Volesky, B.**, Description of Two-Metal Biosorption Equilibria by Langmuir-Type Models, *Biotechnol. and Bioengineering*, 47 (4) 451-460 (1995).

**Cortina, J.L.**, Tesi Doctoral, Preparación y Caracterización de Resinas Impregnadas. Aplicación a la Recuperación y Separación de Iones Metálicos, U.P.C. Barcelona (1992).

**Cortina, J.L., Miralles, N., Sastre, A.M., Aguilar, M.**, Solvent-impregnated Resins Containing DEHPA.II. Study of the Distribution Equilibria of Zn(II), Cu(II) and Cd(II), *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 12 (2) 371-391 (1994).

**Cortina, J.L., Miralles, N., Sastre, A.M., Aguilar, M.**, Solid Liquid Extraction Studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from Chloride Media with Impregnated Resins Containing Mixtures of Organophosphorus Compounds Immobilized on to Amberlite XAD-2, *Hydrometallurgy*, 37, 301-322 (1995).

**Cortina, J.L., Miralles, N.**, Kinetics Studies on Heavy Metals Removal by Impregnated Resins Containing di-(2,4,4-trimethylpentyl) Phosphinic Acid, *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 15 (6) 1067-1083 (1997a).

**Cortina, J.L., Miralles, N., Sastre, A.M., Aguilar, M.**, Solid-liquid Extraction Studies of Divalent Metals with Impregnated Resins Containing Mixtures of Organophosphorous Extractants, *React. Funct. Polymers*, 32, 221-229 (1997b).

**Cortina, J.L., Meinhardt, E., Roijals, O., Martí, V.**, Modification and Preparation of Polymeric Adsorbents for Precious-Metal Extraction in Hydrometallurgical Processes, *React. Funct. Polymers*, 36 (2) 149-165 (1998a).

**Cortina, J.L., Arad-Yellin, R., Miralles, N., Sastre, A.M., Warshawsky, A.**, Kinetics Studies on Heavy Metal Ions Extraction by Amberlite XAD-2 Impregnated Resins Containing a Bifunctional Organophosphorous Extractant, *React. Funct. Polymers*, 38, 269-278 (1998b).

**Coulson, J.M., Richardson, J.F.**, dins: Ingeniería química, Tomo I, Unidades S.I., Editorial Reverté, S. A. Barcelona, Spain (1979).

**Coulson, J.M., Richardson, J.F.**, dins: Ingeniería química, Tomo II, Unidades S.I., Editorial Reverté, S. A. Barcelona, Spain (1988).

**Coulson, J.M., Richardson, J.F.**, dins: Ingeniería química, Tomo III, Unidades S.I., Editorial Reverté, S. A. Barcelona, Spain (1984).

**Crittenden, J.C., Weber, W.J., Jr.**, Predictive Model for Design of Fixed-Bed Adsorbers: Parameter Estimation and Model Development, *J. Envir. Eng. Div., ASCE*, 104 (2) 185-197 (1978).

---

**De Lucas, A., Valverde, J.L., Canizares, P., Rodriguez, L.**, Ion-Exchange Kinetics of DL-Lysine Monohydrochloride on Amberlite IRA-420, *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 14 (6) 1115-1135 (1996).

**Deepak Neupane**, Gemini Surfactant-Treated Oxide Particles for Removal of Nonionic Organic Compounds from Aqueous Phase, Ph.D. University of Hawaii (1997).

**Deratani, A., Sebillé, B.**, Metal Ion Extraction with a Thiol Hydrophilic Resin, *Anal. Chem.*, 53(12) 1742-1746 (1981).

**Dingman, J.F., Gloss, K.M., Milano, E.A., Siggia, S.**, Concentration of Heavy Metals by Complexation on Dithiocarbamate Resins, *Anal. Chem.*, 46, 774 (1974).

**Dipak Roy, Guang-Te Wang, Donald Dean Adrian**, A Simplified Solution Technique for Carbon Adsorption Model, *Wat. Res.*, 27 (6) 1033-1040 (1993).

**Edwards, I., Haines, A.K., Te Riele, W.A.M.**, *dins: The Theory and Practice of Ion Exchange*, S.C.L. London (1976).

**Eichenmüller, B., Bunke, G., Behrend, K., Buchholz, R., Götz, P.**, Adsorption of Acenaphthene on Porous Organic Polymers, *J. Environ. Eng.*, 123 (9) 836-841 (1997).

**Fettig, J., Sontheimer, H.**, Kinetics of Adsorption on Activate Carbon: I. Single-Solute Systems, *J. Environ. Eng. Div., ASCE*, 113 (4) 764-779 (1987).

**Fletcher, A.W., Flett, D.S.**, *dins: Solvent Extraction Chemistry of Metals*, Ed. by H.A.C. McKay, T.V. Healey, I.L. Jenkins and A. Naylor, MacMillan, London (1966).

**Flett, D. S.**, *dins: Resin Impregnates: The Current Position, Chemistry and Industry*, London, pp. 641 (1977).

**Freundlich, H., Heller, W.**, On Adsorption in Solution, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 2228 (1939).

**Fu, J.S., Nakamura, S., Akiba, K.**, Separation and Recovery of Gold, Platinum and Palladium by a Trioctylamine Liquid membrane, *Anal. Sci.*, 11 (1) 149-153 (1995).

**Furuya E.G., Chang H.T., Miura Y., Yokomura H., Tajima S., Yamashita S., Noll, K.E.**, Intraparticle mass transport mechanism in activated carbon adsorption of phenols, *J. Envir. Eng.*, 122 (10) 909-916 (1996).

**Ganho R., Gibert H., Angelino H.**, Cinétique de l'adsorption du phenol en couche fluidisée de charbon actif, *Chem. Eng. Sci.*, 30, 1231-1238 (1975).

**Gans, R. G.**, Patent no. 174095, *Hahrb. Kgl. Preuss. Geol. Landensanstalt*, 29, 179 (1905).

---

**Geishecker, E.P.**, Proceedings of the First Biennial Conference National Water Supply Improv. Ass., Washington (1986).

**Geralt C.F., Wheatley P.O.**, eds: Applied Numerical Analysis, Addison Wesley (Eds.), pp. 337-340 (1994).

**Gindin, L.M., Bobikov, P.I., Kouba, E.F., Bugavea, A.V.**, Distribution of Metal Soaps in Exchange Reactions, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 5, 906 (1960).

**Gindin, L.M., Bobikov, P.I., Kouba, E.F., Bugavea, A.V.**, Separation of Metals by Exchange Extraction with Fatty Acids under the Influence of Alkali, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1412 (1961).

**Giwa, C.O., Hudson, M.J.**, Extraction of Metals using Poly[N-(Dithiocarboxylato) Iminoethenehydrogenoiminoethene], *Hydrometallurgy*, Vol. 8, 65 (1982).

**Goldstein, S., Silberg, M., Schmuckler, G.**, Chelating Properties of a Polyisothiuronium Ion Exchanger, *Ion Exch. and Membr.*, 1, 225 (1974).

**Graff, G.M.**, Selling Waste Can Check Rising Disposal Costs, *Chem. Eng.*, 4, 39-43 (1982).

**Grinstead, R.R.**, Final Report by the Dow Chemical Co. on contract no. 14-12-808 to the Water Quality Office of the U.S. Environmental Protection Administration (1971).

**Grossi, G., Cecille, L.**, eds: New Separation Chemistry Techniques for Radiactive Waste and Other Specific Applications, Ed. L. Cecille, M. Casarci, Elsevier, Amsterdam, pp. 21 (1991).

**Grote, M., Kettrup, A.**, Ion-Exchange Resins Containing S-Bonded Dithizone and Dehdrodithizone as Functional Groups, *Anal. Chem. Acta*, 172, 223-239 (1985).

**Guibal, E., Milot, C., Tobin, J.M.**, Metal-Anion Sorption by Chitosan Beads: Equilibrium and Kinetic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1454-1463 (1998).

**Hand, D.W., Crittenden, J.C., Thacker, W.E.**, User-Oriented Batch Reactor Solutions to the Homogeneous Surface Diffusion Model, *J. Environ. Eng.*, 109 (1) 82-101 (1983).

**Harris, W.I., Stahlbush, J.R., Pike, W.C., Stevens, R.R.**, The Extraction of Gold from Cyanide Solutions Using Moderate Base Polyamine Ion-Exchange Resins, *React. Polymers*, 17 (1) 21-27 (1992).

**Helfferich, F.**, eds: Ion Exchange, Mc Graw-Hill, New York, USA, pp.234-319 (1962).

**Hiratani, K., Nakagawa, T., Onishi, Y.**, Reaction with Metal-Ions of Chloromethylated Polystyrene Resin Containing Dithiocarbamate Group, *Appl. Polym. Sci.*, 26, 1475-1484 (1981).

---

**Hiroki Tamura, Masashi Kudo, Ryusaburo Furuichi**, Polyfunctionality of Carboxyl Sites on IRC-50, an MR-type Ion exchange Resin, Evaluated by Modeling with the Frumkin Isotherm, *React. Funct. Polymers*, 38, 177-181 (1998).

**Hossain, M.A., Yonge, D.R.**, Finite Element Modeling of Single-Solute Activated-Carbon Adsorption, *J. Environ. Eng.*, 118 (2) 238-252 (1992).

**IMSL**, Fortran 90 MP Library version 3.0 for Microsoft Windows (1998).

**Incropera, F.P., De Witt, D.P.**, eds: Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley & Sons, ed., New York USA, pp 282-283 (1985).

**Inoue, K., Baba, Y.M.**, Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., Paper II.263, Munich, (1986a).

**Inoue, K., Baba, Y., Takagi, M.**, Proceed. Int. Solv. Extn., Munich, (1986b).

**Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Roussy, J., Delanghe, B., Le Cloirec, P.**, Vanadium (IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium, *Wat. Res.*, 30 (2) 465-475 (1996).

**Jermakowiczbartkowiak, D., Apostoluk, W., Trochimczuk, A.W., Kolarz, B.N.**, Selectivity of Resin with Guanidyl Groups Towards Dicyanoaurate anions, *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 17 (3) 613-633 (1999).

**Jinbai Yang, Bohumil Volesky**, Intraparticle Diffusivity of Cd Ions a New Biosorbent Material, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 355-364 (1996).

**Joon-Ho Koh, Phillip C. Wankat, N.-H. Linda Wang**, Pore and Surface Diffusion and Bulk-Phase mass Transfer in Packed and Fluidized Beds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1) 228-239 (1998).

**Jossens, L., Prausnitz, J. M., Myers, A. L.**, Thermodynamic of Multi-solutes Adsorption from Dilute Aqueous Solution, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1097 (1978).

**Juang, R.S., Lin, H.C.**, Metal Sorption with Extractant-Impregnated Macroporous Resins. 1. Particle Diffusion Kinetics, *J. Chem. Biotechnol.*, 62, 132-140 (1995a).

**Juang, R.S., Lin, H.C.**, Metal Sorption with Extractant-Impregnated Macroporous Resins. 2. Chemical Reaction and Particle Diffusion Kinetics, *J. Chem. Biotechnol.*, 62, 141-147 (1995b).

**Juang, R.S., Ching-Yun Ju**, Equilibrium Sorption of Copper(II)-Ethylenediaminetetraacetic Acid Chelates Onto Cross-Linked, Polyaminated Chitosan Beads, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5403-5409 (1997).



---

**Juang, R.S., Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng,** Adsorption Removal of Copper(II) using Chitosan from Simulated Rinse Solutions Containing Chelating Agents, *Wat. Res.*, 33 (10) 2403-2409 (1999).

**Kabay, N., Demircioglu, M., Yayli, S., Gunay, E., Yuksel, M., Saglam, M., Streat, M.,** Recovery of Uranium from Phosphoric-Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (5) 1983-1990 (1998).

**Kaufman, E.N., Petersen, J.N., Wang, Y., Little, M.H.,** Experimental and Numerical Characterization of Liquid Fluidized-Beds of Coal Particles, *Chem. Eng. Sci.*, 50 (23) 3703-3714 (1995).

**Kauczor H.W., Meyer, A.,** dins: Theory and Practice of Ion Exchange, M. Streat Ed., London, S.C.I. (1976).

**Kim, B.R., Schmitz, R.A., Snoeyink, V.L., Tauxe, G.W.,** Analysis of Models for Dichloramine Removal by Activated Carbon in Batch and Packed-Bed Reactor using Quasilinearization and Orthogonal Collocation Methods, *Wat. Res.*, 12, 317 (1978).

**Kolarik, Z.,** dins: Solvent Extraction, Ed. Soc. Chem. Ind., London, pp. 123 (1971).

**Koster, G., Schmuckler, G.,** Separation of Noble Metals from Base Metals by Means of a New Chelating Resin, *Anal. Chim. Acta*, 38, 179 (1967).

**Kroebel, R., Meyer, A.,** West German. Patent Application 2, 162, 951 (1971).

**Kunii, D., Levenspiel, O.,** dins: Fluidization Engineering, Butterworth-Heinemann (Eds.), USA, pp.1-42 (1991).

**Lachowicz, E.,** Transport of Gold Ion from a Hydrochloric-Acid Solution across a Supported Liquid Membrane Containing Sulfide Podand, *Anal. Sci.*, 11 (2) 277-280 (1995).

**Lacoste, G.,** Informe Tècnic, École Nationale Supérieure des Ingénieurs du Genie Chimique, Toulouse (1986).

**Langmuir, I.,** Chemical Reactions at Low Temperatures, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1139 (1915).

**Lasdon L.S., Warren A.D.,** Generalised Reduced Gradient Software for Linearly and Nonlinearly Constrained Problems in: Design and Implementation Optimization Software, Greenberg H.J. (Eds.), Alphen aan den Rijn, (Netherlands), pp. 363-396 (1979).

**Le Cloirec, P., Guernion, C., Benbarka, B., Martin, G.,** Modélisation et Prévision de l'Adsorption sur Charbon Actif, *Sciences de l'Eau*, 5, 259-272 (1986).

- 
- Lee H.W., Kim, K.J., Fane, A.G.**, Removal of Phenol by Adsorption on Powdered Activate Carbon in a Continuous Flow Stirred Cell Membrane System, *Sep. Sci. and Tech.*, 32 (11) 1835-1849 (1997).
- Lee, M.Y., Shin, H.J., Lee, S.H., Park, J.M., Yang, J.W.**, Removal of Lead in a Fixed-Bed Column Packed with Activated Carbon and Crab Shell, *Sep. Sci. and Tech.*, 33 (7) 1043-1056 (1998).
- Leung, N. K-O., Hudson, M.J.**, A Novel Weak Base Anion Exchange Resin which is Highly Selective for the Precious Metals over Base Metals, *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 10 (1) 173-190 (1992).
- Levenberg, K.**, A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares, *Quart. Appl. Math.*, 2, 164-168 (1944).
- Lin, S.H.**, A Mathematical Model for a Biological Fluidized Bed Reactor, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 51, 473-482 (1991).
- Lindsay, D., Sherrington, D.C., Greig, J.A., Hancock, R.D.**, Copper-Selective Chelating Resins. I. Batch Extractions, *React. Polymers*, 12 (1) 59-73 (1990a).
- Lindsay, D., Sherrington, D.C., Greig, J.A., Hancock, R.D.**, Copper-Selective Chelating Resins. II. Column Extractions, *React. Polymers*, 12 (1) 75-82 (1990b).
- Longden, I., Patel, N.M., Thornback, J.R.**, The Extraction of Rhodium from Aqueous Nitric Acid by Organophosphine Sulfides, *Solv. Ion Exch.*, 4(3), 421, (1986).
- Madsen, N.K., Sincovec, R.F.**, Algorithm 540 PDECOL, General Collocation Software for Partial Differential Equations [D3], *ACM Transactions on Mathematical Software*, 5 (3) 326-351 (1979).
- Marcus, Y., Kertes, A.S.**, *dins: Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, London (1967).
- Margenau, H.**, Van der Waals forces, *Rev. Mod. Phys.*, 11, 1 (1939).
- Marquardt, D.**, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Non-linear Parameters, *SIAM J. Appl. Math.*, 11, 431-441 (1963).
- Montebault, V., Soutif, J.C., Brosse, J.C., Grote, M.**, Synthesis and Complexing Properties of Resins Containing Aminocarboxylic Acid as Functional-Groups from Diethylenetriaminepentaacetic Acid Bisanhydride and Polyvinyl Alcohols, *React. Funct. Polymers*, 39 (3) 253-261 (1999).
- Muhammed, M., Szabon, J., Högfeldt, E.**, Extraction with Long-Chain Amines. XVIII. Extraction of Hydrochloric Acid by Tri-*n*-Dodecylamine Disolved in Benzene, *Chemica Scripta*, 6, 61 (1974).

---

**Muraviev, D.**, Some Properties of Solvent-Impregnated Sulfonate Ion Exchangers, *Chemica Scripta*, 29 (1) 9-15 (1989).

**Muraviev, D., Gonzalo, A., Tikhonov, N.A., Valiente, M.**, Ion-Exchange on Resins with Temperature-Responsive Selectivity-II- Thermoinduced Concentration Waves in Ion-Exchange Column, *J. Chromatog.*, 802 (2) 251-261 (1998).

**Myasoedova, G.V., Antokol'skaya, I.I., Savvin, S.A.**, New Chelating Sorbents for Noble Metals, *Talanta*, 32 (12) 1105-1112 (1985).

**Nakhla, G.F., Suidan, M.T.**, Modeling of Toxic Wastewater Treatment by Expanded-Bed Anaerobic GAC Reactors, *J. Environ. Eng.*, 118 (4) 495-511 (1992).

**Noll K.E.**, Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, 1992.

**Patterson, J.W.**, Adsorption: Metals Speciation, Separation, and Recovery. Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan 48118, U.S.A. (1987).

**Pearson, R.G.**, Hard and Soft Acids and Bases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (22) 3533-3539 (1963).

**Peppard, D.F., Faris, J.P., Gray, P.R., Mason, G.W.**, Solvent Extraction Behaviour of the Transition Elements (I) Fractionation of the Trivalent Rare Earths, *J. Phys. Chem.*, 57, 294 (1953).

**Peppard, D.F., Mason, G.W., Maier, J.L., Driscoll, W.J.**, Fractional Extraction on the Lanthanides as their Di-Alkyl Orthophosphates, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 334 (1957).

**Peppard, D.F., Mason, G.W., Driscoll, W.J., Sironen, R.J.**, Acidic Esters of Orthophosphoric Acid as Selective Extractants for Metallic Cations-Tracer Studies, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 276 (1958).

**Petersen, F.W., Kruger, S.**, The Adsorption of Gold Cyanide Onto Porous Adsorbents-Relation Between Liquid-Phase Concentration, Suspended-Solids, and Mass-Transfer Mechanisms, *Sep. Sci. and Tech.*, 28 (10) 1849-1858 (1993).

**Pietrelli, L., Saluzzo, A., Troiani, F.**, Adsorption: New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and other Specific Applications, Ed. L. Cecille, M. Casarci, pp. 87 (1991).

**Preston, J.S.**, Solvent Extraction of Base Metals by Mixtures of Organophosphoric Acids and Non-Chelating Oximes, *Hydrometallurgy*, 10, 187-204 (1984).

**Redlich, O., Peterson, D.L.**, A Useful Adsorption Isotherm, *J. Phys. Chem.*, 63, 1024 (1959).

**Reinhord, H., Ottertun, H., Troeng, M.**, *Inst.Chem.Eng.Sym.Ser.*, 41 (1975).

---

**Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W.**, dins: Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy. Part II, Elsevier Ed., Amsterdam (1980).

**Rovira, M., Hurtado, L., Cortina, J.L., Miralles, N., Sastre, A.M., Arnaldos, J.**, Palladium Recovery from Automotion Catalyst Converters Using Impregnated Resins in a Fluidized Bed Column. European Meeting on Chemical Industry and Environment. Alghero, Sardini (Italy). Vol. 2, pp. 469-477 (1996).

**Rovira, M., Cortina, J.L., Arnaldos, J., Sastre, A.M.**, Recovery and Separation of Platinum-Group Metals Using Impregnate Resins Containing Alamine-336, *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 16 (5) 1279-1302 (1998a).

**Rovira, M., Hurtado, L., Cortina, J.L., Arnaldos, J., Sastre, A.M.**, Impregnated Resins Containing Di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric Acid for the Extraction of Palladium(II). I. Preparation and Study of the Retention and Distribution of the Extractant on the Resin, *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 16 (2) 545-564 (1998b).

**Ru-Ling Tseng, Feng-Chin Wu, Ruey-Shin Juang**, Effect of Complexing Agents on Liquid-Phase Adsorption and Desorption of Copper(II) using Chitosan, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 74, 533-538 (1999).

**Run-Tun Huang, The-Liang Chen, and Hung-Shan Weng**, Binary Adsorption in a Fixed-Ded Column Packed with an Ion-Exchange Resin, *Sep. Sci. and Tech.*, 30 (13) 2731-2746 (1995).

**Safavi, A., Shams, E.**, Selective and Efficient Liquid Membrane-Transport of Gold as Gold Cyanide Using an Anion Carrier, *J. Membr. Sci.*, 157 (2) 171-176 (1999).

**Sahni, S.K., Reedijk, J.**, Coordination Chemistry of Chelating Resins and Ion Exchangers, *Coord. Chem. Rev.*, 59 1-139 (1984).

**Salvadó, V., Masana, A., Hidalgo, M., Valiente, M., Muhammed, M.**, A Study of the Permeation of Gold(III) Through Cyanex 471X Solid Supported Liquid Membranes (SSLM), *Anal. Letters*, 22(11&12), 2613-2626 (1989).

**Salvadó, V., Hidalgo, N., Masana, A., Muñoz, M., Valiente, M., Muhammed, M.**, Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid Solutions by Tri-isobutyl Phosphine Sulfide in Toluene, *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 8 (3) 491-502 (1990).

**Sastre, A., Madi, A., Cortina, J.L., Miralles, N.**, Modelling of Mass-Transfer in Facilitated Supported Liquid Membrane-Transport of Gold(III) Using Phospholene Derivatives as Carriers, *J. Membr. Sci.*, 139 (1) 57-65 (1998).

**Schilde, U., Kraudelt, H., Uhleman, E.**, Sorption of Coinage Metal Cyano Complexes by Chelating resin Containing Amino-Glucitol Groups, *React. Polymers*, 23 (2-3) 131-133 (1994).

**Sekine, T., Hasegawa, Y.**, dins: Solvent Extraction Chemistry. Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York (1977).

---

**Serarols, J., Poch J., Llop M. F., Villaescusa I.**, Determination of Effective Diffusion Coefficient for gold(III) on a Macroporous Resin XAD-2 Impregnate with Triisobutyl Phosphine Sulfide, *React. Funct. Polymers*, 41, 27-35 (1999).

**Sincovec, R.F., Madsen, N.K.**, Software for Non-linear Partial Differential Equations, *ACM Transactions on Mathematical Software*, 1 (3) 232-260 (1975).

**Small, H.**, Gel Liquid Extraction.- The extraction and Separation of Some Metal Salts Using Tri-*n*-Butyl Phosphate Gels, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 232-244 (1961).

**Snoeyink, V.A., Weber, W.J.Jr., Mark, H.B.Jr.**, Sorption of Phenol and Nitrophenol by Active Carbon, *Environ. Sci. Tech.*, 3, 918 (1969).

**Strong B., Henry,R.P.**, The Purification of Cobalt Advance Electrolyte Using Ion Exchange, *Hydrometallurgy*, 1, 311-317 (1976).

**Sundberg, L.L.**, Direct Adsorption of Solvent-Extracted Gold on a Chelating Ion Exchange Resin, *Anal. Chem.*, 47 (12) 2037-2040 (1975).

**Sung-Hyun Kim, Massoud Pirbazari**, Bioactive Adsorber Model for Industrial Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng.*, 115 (6) 1235-1256 (1989).

**Tavlarides, L.L., Bae, J.H., Lee, C.K.**, Solvent Extraction, Membranes, and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation, *Sci. Technol.*, 22 (2) 581-617 (1987).

**Tataru, S.A.**, Ion-Exchange Process for Gold Recovery, *Revue Roumanie de Chimie*, 19 (4) 717-725 (1974).

**Thacker, W.E.**, Modeling of Activate Carbon and Coal Gasification Char Adsorbents in Single-Solute and Bisolute Systems, Ph.D. Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Ill., (1981).

**Traegner, U.K., Suidan, M.T.**, Parameter Evaluation for Carbon Adsorption, *J. Environ. Eng.*, 115 (1) 109-128 (1989).

**Veeraraghavan, S., Fan, L.T.**, Modeling Adsorption in Liquid-Solid Fluidized Beds, *Chem. Eng. Sci.*, 44 (10) 2333-2344 (1989a).

**Veeraraghavan, S.**, Modelling and Experimental Verification of Models of Liquid-Solid Fluidized-Bed and Semifluidized-Bed Adsorbents: a Reaction Engineering Approach, Ph.D. Dissertation, Kansas State University, Manhattan, Kansas, U.S.A. (1989b).

**Villaescusa I., Salvadó V., De Pablo, J., Valiente M., Aguilar, M.**, Liquid-solid Extraction of Gold(III) from Aqueous Chloride Solutions by Macroporous Resins

---

Impregnated with Triisobutyl Phosphine Sulfide (CYANEX-471), *React. Polymers*, Vol. 17, 69-73 (1992).

**Villaescusa I., Bover R., Call J., Aguilar M., De Pablo J., Arnaldos J.**, Removal of polluting metals with solvent impregnated resins using fluidized-bed technology. *Chemical Industry and Environment*, Arnaldos J. and Mutjé P. (Eds.), Girona (Spain). Vol II, pp. 267-276 (1993a).

**Villaescusa, I.**, Tesi Doctoral, Estudi de l'extracció d' or en sistemes líquid-líquid i resines impregnades. Aplicació a la recuperació d'or en llit fluiditzat i al desenvolupament de nous elèctrodes selectius, U.P.C. Barcelona (1993b).

**Villaescusa I., Call J., Arnaldos J.**, Extracción de metales mediante resinas impregnadas SIR en lecho fluidizado. Estudio de la transferencia de materia dins: Fluidización II, Winter J. and Machín M. (Eds.), Las Palmas de Gran Canaria (Spain), Vol. II, pp. 77-86 (1994).

**Wakui, Y., Matsunaga, H., Suzuki, T.M.**, Distribution of Rare Earth Elements between 2-Ethylhexyl Hydrogen 2-Ethylhexylphosphonate-impregnate Resin and Acid Aqueous Solution, *Anal. Sci.*, 4 (3) 325-327 (1988).

**Wakui, Y., Matsunaga, H., Suzuki, T.M.**, Selective Recovery of Trace Scandium from Acid Aqueous Solution with 2-Ethylhexyl hydrogen 2-Ethylhexylphosphonate, *Anal. Sci.*, 5 (2) 189-193 (1989).

**Warshawsky, A.**, South African Patent Application 71/5637 (1971).

**Warshawsky, A.**, *Trans. Inst. Min. Met.*, 83 C101 (1974).

**Warshawsky, A., Patchornik A.**, Recent Developments in metal extraction by solvent impregnated resins, dins: *The Theory and Practice of Ion Exchange*, Streat M., (Ed.), Society of Chemical Industry, London, pp. 38.1-38.4 (1976).

**Warshawsky, A., Kalir, R., Bercovitz, H.**, Solvent Impregnated Resins Incorporating Phosphoric Acid Compounds, *Trans. Inst. Min. Met.*, 88, C36 (1979a).

**Warshawsky, A., Bercovitz, H.**, Hydroxyoxime Solvent Impregnated Resins for Selective Copper Extraction, *Trans. Inst. Min. Met.*, 88, C31 (1979b).

**Warshawsky, A., Fieberg, M.M.B., Ras, Y.B.**, Thiourea Anion-Exchange Resins for the Recovery of Platinum-Group Metals and Gold, *Natl. Ins. Metall. Republ. S. Afr. Rep.*, 1364 (1980a).

**Warshawsky, A., Fieberg, M.M.B., Mihalik, P., Murphy, T.G., Ras, Y.B.**, The Separation of Platinum Group Metals (PGM) in Chloride Media by Isothiourenium Resins, *Sep. Purif. Methods*, 9, 209 (1980b).

---

**Warshawsky, A.**, dins: Extraction with Solvent Impregnated Resins. *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marinsky J.A., Marcus Y. and Dekker M. (Ed.), New York, Vol. 8 pp. 229-310 (1981).

**Weber, W.J., Chakravorty, R.K.**, Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers, *A.I.Ch.E.Jl.*, 20, 228-238 (1974).

**Weber, W.J., JR.**, dins: Control de la Calidad del Agua. Procesos Fisicoquímicos, Editorial Reverté, S.A., pp. 210-318 (1979).

**Wittman, G.T.W.**, dins: Metall Pollution in the Aquatic Environment, Ed.V. Forstnerand, G.T.W. Wittman, Sringer-Verlag, N.Y. (1983).

**Yacoub, J., Chacey, K.**, Zero Discharge Chrome Recovery System Saves Energy and Recovers Valuable Resources, paper presented at the 56<sup>th</sup> Annual Conference, Water Pollution Control Federation. (1983).

**Yi, J., Ferreira, R., Tavlarides, L.L.**, dins: Metal Speciation Separation and Recovery, Lewis Publishers, INC, pp. 437 (1990).

**Yiming, C., Goto, M., Nakahio, F.**, Extractive Separation of Copper and Zinc with Emulsion Liquid Membrane, *Mem. Sci. Tech.*, 4 (4) (1992).

**Young, B.D., Bryson, A.W., Glover, M.R.L.**, A Study of the Kinetics of Adsorption of Gold and Zinc Cyanide Onto a Strong Base Anion Exchange Resin Using a Mini-Column Technique, *Hydrometallurgy*, 26, 151-162 (1991).

**Zheng Chang, Ling Qiu, Jing-Ren Chen, Xue Lin, Bing-Lin He**, A Study on the Adsorption of Gold(III) with Macroporous Crosslinked Polyacrilate MET Resins. III. Liquid Diffusion Process, *Sep. Sci. and Tech.*, 30 (19) 3681-3695 (1995).

**Zhou M. L.**, Modélisation de l'Adsorption sur Charbon Actif. Thèse Docteur, No 724, Université de Rennes I (1992).

**Zhou M.L., Martin G., Taha S., Sant'anna F.**, Adsorption Isotherm Comparison and Modeling in Liquid Phase Onto Activated Carbon, *Wat. Res.*, 32 (4) 1109-1118 (1998).

**Zuo, G.J., Muhammed, M.**, Selective Binding of Mercury to Thiourea-Based Coordinating Resins, *React. Funct. Polymers*, 27 (3) 187-198 (1995).

## **8 LLISTA DE TAULES**



---



---

## LLISTA DE TAULES

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Taula 1.1  | Propietats típiques dels adsorbents polimèrics Amberlite .....   | 13 |
| Taula 1.2  | Principals característiques de la resina XAD-2 .....   | 14 |
| Taula 1.3  | Captació de diferents dissolvents per la XAD-2 .....   | 14 |
| Taula 2.1  | Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2<br>en els diferents contactes ( $C_0 = 19.97 \text{ mg Au(III)/l}$ ) .....  | 51 |
| Taula 2.2  | Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2<br>en els diferents contactes ( $C_0 = 43.15 \text{ mg Au(III)/l}$ ) .....  | 51 |
| Taula 2.3  | Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2<br>en els diferents contactes ( $C_0 = 75.97 \text{ mg Au(III)/l}$ ) .....  | 52 |
| Taula 2.4  | Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2<br>en els diferents contactes ( $C_0 = 101.87 \text{ mg Au(III)/l}$ ) ..... | 52 |
| Taula 2.5  | Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2<br>en els diferents contactes ( $C_0 = 134.79 \text{ mg Au(III)/l}$ ) ..... | 53 |
| Taula 2.6  | Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2<br>en els diferents contactes ( $C_0 = 161.01 \text{ mg Au(III)/l}$ ) ..... | 53 |
| Taula 2.7  | Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2<br>en els diferents contactes ( $C_0 = 193.07 \text{ mg Au(III)/l}$ ) ..... | 54 |
| Taula 2.8  | Adsorció d' Au(III) per la resina impregnada TIBPS/XAD-2<br>en els diferents contactes ( $C_0 = 212.88 \text{ mg Au(III)/l}$ ) ..... | 54 |
| Taula 2.9  | Evolució de la concentració d' Au(III) amb el temps<br>d'operació per a diferents concentracions inicials .....                      | 57 |
| Taula 2.10 | Evolució de la concentració d' Au(III) en la resina amb<br>el temps d'operació per a diferents concentracions inicials .....         | 59 |
| Taula 2.11 | Isotermes amb dos paràmetres corresponents a l'adsorció<br>d' Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 .....                                  | 61 |
| Taula 2.12 | Isotermes amb tres paràmetres corresponents a l'adsorció<br>d' Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 .....                                 | 62 |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Taula 2.13 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 <b>mm</b> ( $C_0 = 10.25$ mg Zn(II)/l) .....  | 73 |
| Taula 2.14 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 <b>mm</b> ( $C_0 = 40.34$ mg Zn(II)/l) .....  | 74 |
| Taula 2.15 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 <b>mm</b> ( $C_0 = 71.59$ mg Zn(II)/l) .....  | 74 |
| Taula 2.16 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 <b>mm</b> ( $C_0 = 102.27$ mg Zn(II)/l) ..... | 75 |
| Taula 2.17 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 <b>mm</b> ( $C_0 = 132.95$ mg Zn(II)/l) ..... | 75 |
| Taula 2.18 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 840-630 <b>mm</b> ( $C_0 = 162.50$ mg Zn(II)/l) ..... | 76 |
| Taula 2.19 | Evolució de la concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del nombre de contactes pel diàmetre 840-630 <b>mm</b> .....            | 77 |
| Taula 2.20 | Evolució de la concentració de Zn(II) en la resina en funció del nombre de contactes pel diàmetre 840-630 <b>mm</b> .....                | 77 |
| Taula 2.21 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400 <b>mm</b> ( $C_0 = 10.25$ mg Zn(II)/l) .....  | 80 |
| Taula 2.22 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400 <b>mm</b> ( $C_0 = 40.74$ mg Zn(II)/l) .....  | 81 |
| Taula 2.23 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400 <b>mm</b> ( $C_0 = 71.92$ mg Zn(II)/l) .....  | 81 |
| Taula 2.24 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400 <b>mm</b> ( $C_0 = 102.27$ mg Zn(II)/l) ..... | 82 |

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| Taula 2.25 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> ( $C_0 = 133.50 \text{ mg Zn(II)/l}$ ) .....       | 82  |
| Taula 2.26 | Adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 en els diferents contactes pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> ( $C_0 = 164.50 \text{ mg Zn(II)/l}$ ) .....       | 83  |
| Taula 2.27 | Evolució de la concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del nombre de contactes pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                           | 84  |
| Taula 2.28 | Evolució de la concentració de Zn(II) en la resina en funció del nombre de contactes pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                               | 85  |
| Taula 2.29 | Evolució de la concentració de Zn(II) amb el temps d'operació pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....  | 88  |
| Taula 2.30 | Evolució de la concentració de Zn(II) en la resina amb el temps d'operació per a diferents concentracions inicials pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> ..... | 90  |
| Taula 2.31 | Evolució de la concentració de Zn(II) amb el temps d'operació pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....  | 92  |
| Taula 2.32 | Evolució de la concentració de Zn(II) en la resina amb el temps d'operació per a diferents concentracions inicials pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> ..... | 94  |
| Taula 2.33 | Isotermes amb dos paràmetres corresponents a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....                        | 96  |
| Taula 2.34 | Isotermes amb dos paràmetres corresponents a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                        | 97  |
| Taula 2.35 | Isotermes amb tres paràmetres corresponents a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....                       | 97  |
| Taula 2.36 | Isotermes amb tres paràmetres corresponents a l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                       | 98  |
| Taula 3.1  | Paràmetres de les Superfícies d'Equilibri pels tres sistemes estudiats .....  | 125 |

---

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| Taula 3.2 | Errors residuals .....  |     |
|           |   | 125 |
| Taula 4.1 | Coeficient de difusió efectiu $D_e$ , coeficient de transferència de matèria $k_f$ i número de Biot $B_i$ pel sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 174 |
| Taula 4.2 | Coeficient de difusió efectiu $D_e$ , coeficient de transferència de matèria $k_f$ i número de Biot $B_i$ del Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula de 840-630 $\mu\text{m}$ ..... | 177 |
| Taula 4.3 | Coeficient de difusió efectiu $D_e$ , coeficient de transferència de matèria $k_f$ i número de Biot $B_i$ del Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula de 630-400 $\mu\text{m}$ ..... | 178 |
| Taula 4.4 | Coeficient de difusió efectiu $D_e$ , coeficient de transferència de matèria $k_f$ i número de Biot $B_i$ pel sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 189 |
| Taula 4.5 | Coeficient de difusió efectiu $D_e$ , coeficient de transferència de matèria $k_f$ i número de Biot $B_i$ del Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula de 840-630 $\mu\text{m}$ ..... | 191 |
| Taula 4.6 | Coeficient de difusió efectiu $D_e$ , coeficient de transferència de matèria $k_f$ i número de Biot $B_i$ del Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre de partícula de 630-400 $\mu\text{m}$ ..... | 192 |

## **9 LLISTA DE FIGURES**

---

## LLISTA DE FIGURES

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 2.1  | Esquema dels mecanismes d'adsorció en un material porós .....   | 32 |
| Figura 2.2  | Muntatge experimental .....   | 49 |
| Figura 2.3  | Concentració d'Au(III) en la dissolució en funció del nombre de contactes .....                                   | 55 |
| Figura 2.4  | Quantitat d'Au(III) adsorbida en funció del nombre de contactes ...   | 56 |
| Figura 2.5  | Concentració d'Au(III) en la dissolució en funció del temps .....   | 58 |
| Figura 2.6  | Concentració d'Au(III) en la resina en funció del temps .....   | 60 |
| Figura 2.7  | Isoterma Langmuir 1 calculada amb els punts d'equilibri del primer contactes en batch .....                       | 63 |
| Figura 2.8  | Tots els punts d'equilibri en batch i la Isoterma Langmuir 1 .....  | 64 |
| Figura 2.9  | Isotermes 1er i 2on contacte amb tots els punts d'equilibri en batch .....  | 65 |
| Figura 2.10 | Isotermes Langmuir de tots els contactes en batch .....   | 66 |
| Figura 2.11 | Isoterma Langmuir T amb totes les dades d'equilibri en batch .....  | 67 |
| Figura 2.12 | Valors calculats i valors experimentals en batch .....  | 68 |
| Figura 2.13 | Isoterma Langmuir C amb totes les dades d'equilibri .....   | 69 |
| Figura 2.14 | Concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del nombre de contactes pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....    | 78 |
| Figura 2.15 | Quantitat de Zn(II) adsorbida en la resina en funció del nombre de contactes pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> ..... | 79 |
| Figura 2.16 | Concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del nombre de contactes pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....    | 86 |
| Figura 2.17 | Quantitat de Zn(II) adsorbida en la resina en funció del nombre de contactes pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> ..... | 86 |
| Figura 2.18 | Concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del temps pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....                  | 89 |

---

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Figura 2.19 | Concentració de Zn(II) en la resina en funció del temps pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....                          | 91  |
| Figura 2.20 | Concentració de Zn(II) en la dissolució en funció del temps pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                      | 93  |
| Figura 2.21 | Concentració de Zn(II) en la resina en funció del temps pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                          | 95  |
| Figura 2.22 | Isoterma Langmuir 1 $d_1$ amb els primers contactes en batch pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....                     | 99  |
| Figura 2.23 | Isoterma Langmuir 1 $d_2$ amb els primers contactes en batch pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                     | 99  |
| Figura 2.24 | Punts d'equilibri en batch i la Isoterma Langmuir 1 $d_1$ dels primers contactes pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> ..... | 100 |
| Figura 2.25 | Punts d'equilibri en batch i la Isoterma Langmuir 1 $d_2$ dels primers contactes pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> ..... | 101 |
| Figura 2.26 | Isotermes Langmuir 1er i 2on contacte amb tots els punts d'equilibri en batch pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....    | 102 |
| Figura 2.27 | Isotermes Langmuir 1er i 2on contacte amb tots els punts d'equilibri en batch pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....    | 103 |
| Figura 2.28 | Isoterma Langmuir $T_1$ amb totes les dades d'equilibri en batch pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....                 | 104 |
| Figura 2.29 | Isoterma Langmuir $T_2$ amb totes les dades d'equilibri en batch pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                 | 105 |
| Figura 2.30 | Valors calculats i valors experimentals en batch pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....                                 | 106 |
| Figura 2.31 | Valors calculats i valors experimentals en batch pel diàmetre 630-400 <i>mm</i> .....                                 | 106 |
| Figura 2.32 | Isoterma Langmuir $C_1$ amb totes les dades d'equilibri pel diàmetre 840-630 <i>mm</i> .....                          |     |
|             | 108   |     |
| Figura 2.33 | Isoterma Langmuir $C_2$ amb totes les dades   |     |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
|             | d'equilibri pel diàmetre 630-400 $\mu\text{m}$ .....   |     |
| 108         |  |     |
| Figura 2.34 | Isotermes Langmuir 1er i 2on contacte en batch i en columna amb tots els punts d'equilibri pel diàmetre 840-630 $\mu\text{m}$ .....                                      | 109 |
| Figura 3.1  | Superfície d'Equilibri .....   | 122 |
| Figura 3.2  | Superfície d'Equilibri de l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 126 |
| Figura 3.3  | Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2<br>♦ Punts d'equilibri en batch   ♦ Punts d'equilibri en columna ..... | 127 |
| Figura 3.4  | Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2<br>♦ Punts d'equilibri en batch   ♦ Punts d'equilibri en columna ..... | 128 |
| Figura 3.5  | Valors calculats i valors experimentals per l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2<br>● Punts batch   ● Punts columna .....  | 129 |
| Figura 3.6  | Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 corresponent al diàmetre de partícula $d_1$ .....   | 131 |
| Figura 3.7  | Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre $d_1$ ♦ Punts d'equilibri batch<br>♦ Punts d'equilibri columna .....              | 132 |
| Figura 3.8  | Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre $d_1$ ♦ Punts d'equilibri batch<br>♦ Punts d'equilibri columna .....              | 132 |
| Figura 3.9  | Valors calculats i valors experimentals per l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre $d_1$<br>● Punts batch   ● Punts columna .....                   | 133 |
| Figura 3.10 | Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 corresponent al diàmetre de partícula $d_2$ .....   | 135 |
| Figura 3.11 | Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre $d_2$ ♦ Punts d'equilibri batch<br>♦ Punts d'equilibri columna .....              | 136 |



|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figura 3.12 | Punts d'equilibri sobre la Superfície d'Equilibri de l'adsorció de Zn(II) pel diàmetre $d_2$ ♦ Punts d'equilibri batch<br>♦ Punts d'equilibri columna .....  | 136 |
| Figura 3.13 | Valors calculats i valors experimentals per l'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 i pel diàmetre $d_2$<br>● Punts batch ● Punts columna .....   | 137 |
| Figura 3.14 | Isotermes sobre la Superfície d'Equilibri d'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 140 |
| Figura 3.15 | Isoterma 3er contacte teòrica i experimental sobre el pla $C q_e$ per l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 142 |
| Figura 3.16 | Isoterma de columna teòrica i experimental sobre el pla $C q_e$ per l'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 .....   | 143 |
| Figura 3.17 | Diferents vistes (a), (b), (c) i (d) de les isotermes d'adsorció d'Au(III) pel sistema TIBPS/XAD-2 sobre la superfície d'equilibri .....   | 145 |
| Figura 3.18 | (a) Isoterma 1er contacte per l'or, experimental i teòrica<br>(b) Isoterma 2on contacte per l'or, experimental, teòrica i projecció<br>(c) Isoterma 3er contacte per l'or, experimental, teòrica i projecció<br>(d) Isoterma columna per l'or, experimental, teòrica i projecció ..... | 148 |
| Figura 3.19 | Diferents vistes (a), (b), (c) i (d) de les isotermes d'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 sobre la superfície d'equilibri, pel diàmetre de partícula 840-630 $\mu m$ .....  | 151 |
| Figura 3.20 | (a) Isoterma 1er contacte pel zinc, experimental i teòrica<br>(b) Isoterma 2on contacte pel zinc, experimental, teòrica i projecció<br>(c) Isoterma 3er contacte pel zinc, experimental, teòrica i projecció<br>(d) Isoterma columna pel zinc, experimental, teòrica i projecció ..... | 153 |
| Figura 3.21 | Diferents vistes (a), (b), (c) i (d) de les isotermes d'adsorció de Zn(II) pel sistema DEHPA/XAD-2 sobre la superfície d'equilibri, pel diàmetre de partícula 630-400 $\mu m$ .....  | 156 |
| Figura 3.22 | (a) Isoterma 1er contacte pel zinc, experimental i teòrica<br>(b) Isoterma 2on contacte pel zinc, experimental, teòrica  |     |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
|             | i projecció  |     |
|             | (c) Isoterma 3er contacte pel zinc, experimental, teòrica i projecció  |     |
|             | (e) Isoterma columna pel zinc, experimental, teòrica i projecció .....   | 159 |
| Figura 4.1  | Representació de la concentració d' Au(III) en la resina impregnada a qualsevol lloc ( $r$ ) i a qualsevol temps ( $t$ ), conjuntament amb l'evolució de $\bar{q}$ per a les diferents concentracions inicials pel sistema TIBPS/XAD-2 ..... | 176 |
| Figura 4.2  | Variació del coeficient de difusió efectiu $D_e$ amb la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, per a les dues mides de partícules estudiades .....   | 179 |
| Figura 4.3  | Variació del coeficient de transferència de matèria $k_f$ amb la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, per a les dues mides de partícules estudiades .....  | 180 |
| Figura 4.4  | Número de Biot en funció de la concentració inicial $C_0$ pel sistema TIBPS/XAD-2 .....  | 181 |
| Figura 4.5  | Efecte de la mida de la partícula per a concentracions inicials compreses entre 9.43 i 130.95 mg / l .....   | 183 |
| Figura 4.6  | Efecte de la mida de la partícula per a concentracions inicials compreses entre 158.53 i 248.21 mg / l .....   | 184 |
| Figura 4.7  | Representació de la concentració d' Au(III) en la resina impregnada a qualsevol lloc ( $r$ ) i a qualsevol temps ( $t$ ), conjuntament amb l'evolució de $\bar{q}$ per a les diferents concentracions inicials pel sistema TIBPS/XAD-2 ..... | 190 |
| Figura 4.8  | Variació del coeficient de difusió efectiu $D_e$ amb la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, per a les dues mides de partícules estudiades .....   | 193 |
| Figura 4.9  | Variació del coeficient de transferència de matèria $k_f$ amb la concentració inicial de Zn(II) en la dissolució, per a les dues mides de partícules estudiades .....  | 193 |
| Figura 4.10 | Efecte de la mida de la partícula per a concentracions inicials compreses entre 9.43 i 130.95 mg / l .....   | 195 |
| Figura 4.11 | Efecte de la mida de la partícula per a concentracions inicials compreses entre 158.53 i 248.21 mg / l .....   | 196 |