



Universitat de Girona

APROFITAMENT DE RESIDUS VEGETALS PER A LA CONCENTRACIÓ I SEPARACIÓ D'IONS METÀL·LICS DE SOLUCIONS AQUOSES

Núria FIOL SANTALÓ

ISBN: 84-689-1333-2

Dipòsit legal: GI-313-2005

<http://hdl.handle.net/10803/7785>

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.



Universitat de Girona

Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia
Agroalimentària

Tesi Doctoral

Aprofitament de residus vegetals per a la concentració i
separació d'ions metàl·lics de solucions aquoses

Núria Fiol Santaló

Girona, novembre de 2004

MARIA ISABEL VILLAESCUSA i GIL, professora del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona,

CERTIFICA: que la llicenciada Núria Fiol i Santaló ha dut a terme, sota la meua direcció, el treball que, amb el títol "**Aprofitament de residus vegetals per a la concentració i separació d'ions metàl·lics de solucions aquoses**", presenta en aquesta memòria, la qual constitueix la seva Tesi per optar a grau de doctor.

I perquè així consti i tingui els efectes oportuns davant del departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària, signo la present certificació a Girona, 29 de novembre de 2004.

Maria Isabel Villaescusa i Gil

Primer de tot, voldria donar les gràcies a totes les persones que m'han animat i ajudat a tirar endavant aquest treball. Entre molta altra gent, voldria agrair la important ajuda que m'han ofert la Nuri Cabezas i la Gemma Rustullet per resoldre els problemes logístics amb rapidesa, i als estudiants Erasmus pel seu ajut en el treball experimental.

També vull donar les gràcies a l'Elena Fulladosa per totes les bones estones compartides, al Florencio de la Torre pels seus consells i al Carlos Escudero per la seva voluntat i ajuda. També vull agrair al Dr. Jordi Poch que m'hagi ajudat a descobrir i interpretar els models matemàtics.

Finalment vull agrair a la meua família que hagin acceptat amb paciència les meves absències, i molt especialment vull agrair a la Dra. Isabel Villaescusa que m'hagi acompanyat i guiat en tot moment.

A tots ells, moltes gràcies.

ÍNDEX ABREUJAT

0.INTRODUCCIÓ GENERAL	1
0.1.INTRODUCCIÓ	1
0.2.OBJECTIUS	5
1.CAPÍTOL 1. Adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Cd(II) en residus de pinyol de pinyol d'oliva	
1.1. INTRODUCCIÓ	11
1.2. OBJECTIUS	15
1.3. EXPERIMENTAL	17
1.3.1. Reactius	17
1.3.2. Equips	17
1.4. METODOLOGIA	19
1.4.1. Preparació del pinyol d'oliva	19
1.4.2. Determinació del contingut de cations en el pinyol d'oliva	19
1.4.3. Adsorció de metalls	20
1.5. RESULTATS	21
1.5.1. Determinació del contingut de cations en el pinyol d'oliva	23
1.5.2. Adsorció dels metalls	24
1.5.2.1. Efecte del pH de la solució	24
1.5.2.2. Efecte del temps de contacte	28
1.5.2.3. Influència del medi iònic	33
1.5.2.4. Efecte de la concentració inicial	35
1.5.2.5. Adsorció de metalls en mescleres binàries	42
1.5.2.6. Desorció de metall del pinyol d'oliva	49
1.5.3. Mecanisme de bescanvi iònic	50
1.5.4. Anàlisi CP-MAS ¹³ C NMR	52
1.6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	55
2. CAPÍTOL 2. Adsorció de Cr(VI) en diferents residus vegetals	
2.1. INTRODUCCIÓ	59
2.2. OBJECTIUS	67
2.3. EXPERIMENTAL	69
2.3.1. Reactius	69
2.3.2. Equips	69

2.4.	METODOLOGIA	71
2.4.1.	Metodologia general	71
2.4.2.	Paràmetres estudiats	71
2.5.	RESULTATS	73
2.5.1.	Efecte del pH de la solució	73
2.5.2.	Efecte del temps de contacte	77
2.5.3.	Influència del medi iònic	80
2.5.4.	Efecte de la concentració inicial	83
2.5.5.	Desorció de crom dels residus vegetals	87
2.6.	REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	91

3. CAPÍTOL 3. Estudi de la capacitat d'adsorció i reducció de Cr(VI) a Cr(III) de rapa de raïm i escorça de yohimbe

3.1.	INTRODUCCIÓ	95
3.2.	OBJECTIUS	97
3.3.	EXPERIMENTAL	99
3.3.1.	Reactius	99
3.3.2.	Equips	99
3.4.	METODOLOGIA	101
3.4.1.	Metodologia general	101
3.4.2.	Adsorció de Cr(VI) i Cr(III)	101
3.5.	RESULTATS	103
3.5.1.	Cinètiques d'adsorció de Cr(VI) i Cr(III)	103
3.5.1.1.	Rapa	103
3.5.1.2.	Yohimbe	111
3.5.2.	Isotermes d'adsorció de Cr(VI) i Cr(III)	127
3.5.2.1.	Rapa	127
3.5.2.2.	Yohimbe	130
3.5.3.	Anàlisi del material per XPS i FTIR	137
3.5.3.1.	Anàlisi XPS	137
3.5.3.2.	Anàlisi FTIR	139
3.6.	REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	143

4. CAPÍTOL 4. Adsorció de Cr(VI) en rapa de raïm encapsulada en boles d'alginat càlcic.

4.1.	INTRODUCCIÓ	145
4.2.	OBJECTIUS	149
4.3.	EXPERIMENTAL	151
4.3.1.	Reactius	151
4.3.2.	Equips	151

4.4.	METODOLOGIA	153
4.4.1.	Preparació del material	153
4.4.2.	Obtenció de les boles d'alginat càlcic	154
4.4.3.	Conservació de les boles	154
4.4.4.	Caracterització de les boles	155
4.4.5.	Adsorció de Cr(VI)	157
4.4.5.1.	Metodologia general	157
4.4.5.2.	Paràmetres estudiats	157
4.5.	RESULTATS	159
4.5.1.	Obtenció de les boles	159
4.5.2.	Caracterització de les boles	160
4.5.3.	Adsorció de Cr(VI)	161
4.5.3.1.	Efecte del contingut de rapa	161
4.5.3.2.	Efecte del pH de la solució	163
4.5.3.3.	Efecte del temps de contacte	168
4.5.3.4.	Influència del medi iònic	184
4.5.3.5.	Efecte de la concentració inicial	185
4.5.3.6.	Desorció de crom dels sorbents	189
4.6.	REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	191

5. CAPÍTOL 5. Adsorció en columna de Cr(VI) en rapa de raïm encapsulada en boles d'alginat càlcic.

5.1.	INTRODUCCIÓ	195
5.2.	OBJECTIUS	201
5.3.	EXPERIMENTAL	203
5.3.1.	Adsorbent	203
5.3.2.	Reactius	203
5.3.3.	Equips	203
5.4.	METODOLOGIA	205
5.4.1.	Preparació de les columnes	205
5.4.2.	Condicionament del material adsorbent	206
5.4.3.	Adsorció de Cr(VI)	207
5.5.	RESULTATS	209
5.5.1.	Condicionament dels material adsorbent	209
5.5.2.	Adsorció de Cr(VI)	212
5.5.2.1.	Efecte de la concentració inicial de Cr(VI)	212
5.5.2.2.	Efecte del cabal	223
5.5.3.	Efecte de l'alçada de llit	233
5.6.	REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	241

6. CONCLUSIONS 243

ANNEX Publicacions derivades de la tesi

1. Biosorption of Cr(VI) using low cost adsorbents. Environ Chem Lett. (2003).
2. Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: equilibrium and kinetic studies. Chemical Speciation and Bioavailability.(2004)
3. Grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads for Cr(VI) removal from aqueous solutions. Separation Science and Technology. (acceptat)

INTRODUCCIÓ GENERAL

INTRODUCCIÓ

El desenvolupament i el creixement econòmic de l'últim segle, sobretot en els països industrialitzats, han fomentat l'abús en l'explotació dels recursos naturals, la qual cosa ha provocat la contaminació del medi: l'aigua, l'aire i el sòl. La indústria moderna és, en gran mesura, la principal responsable de la contaminació del medi ambient, i molt especialment, de les aigües del llacs, rius i oceans, a les quals han arribat substàncies contaminants procedents d'afluent líquids i materials residuals (Vieira i Volesky, 2000).

Actualment, tothom és conscient de la necessitat de restablir l'ordre en el medi natural a causa de les conseqüències negatives que comporta aquesta contaminació. Al mateix temps, el deteriorament del medi ha generat un sentiment de rebuig social cada vegada més alt i una nova sensibilitat de la població que ha provocat que les institucions públiques, en els països desenvolupats, establissin normes i lleis per regular l'abocament de productes i residus cap al medi natural (McKay i Allen, 1997). De la gran varietat de productes orgànics i inorgànics que arriben al medi i provoquen la seva contaminació, els metalls són un grup de contaminants que en moltes zones han arribat a nivells de concentració elevats, generant un efecte tòxic sobre els organismes vius. En aquest moment no hi ha cap dubte sobre la necessitat de controlar i eliminar els metalls dissolts que van a parar al medi natural a causa de les activitats humanes (Volesky, 2003).

Existeix una gran varietat de tractaments per eliminar els metalls de les aigües, tot i que en els afluents industrials, els tractaments més utilitzats són la precipitació del metall, el bescanvi iònic i l'osmosi inversa (Volesky, 2003). La utilització d'un o altre mètode depèn fonamentalment del metall que es vol eliminar, però també de les característiques específiques de l'afluent, sobretot quan hi ha presència d'altres espècies orgàniques i inorgàniques. Un altre dels factors importants que cal considerar és la concentració inicial en la qual es troba el metall en dissolució i, evidentment, el grau d'extracció de metall que es vol aconseguir al finalitzar el tractament. Per extreure metalls a concentracions inicials baixes, de l'ordre de pocs centenars de mg/L o menys, s'han d'utilitzar els més sofisticats i costosos mètodes d'extracció de metall (Volesky, 2003). Una de les formes d'eliminar els metalls de les aigües, quan aquests es troben a baixes concentracions, és a través de l'adsorció dels ions sobre un adsorbent.

L'adsorció és un procés d'equilibri consistent en l'adhesió dels àtoms o les molècules d'un material (adsorbat) sobre la superfície d'un altre (adsorbent). En l'adsorció, la interacció entre l'adsorbat i l'adsorbent es produeix a la interfase o superfície de la fase de l'adsorbent. A l'inici del procés d'adsorció, quan es posa en contacte la solució que conté l'adsorbat amb l'adsorbent, existeix una diferència de concentració de solut entre els dos medis que genera la força necessària per a que es formi, primer de tot, una capa d'adsorbat a la superfície del sorbent, i posteriorment, l'adsorbat pot anar penetrant gradualment cap a l'interior de l'adsorbent (sempre que sigui físicament possible).

L'adsorció és un fenomen que succeeix en molts processos físics, químics i biològics naturals, i amb aquesta mateixa base, s'han desenvolupats sistemes

tecnològicament avançats per a aprofitar aquest fenomen que s'utilitza especialment en el tractament d'aigües, emprant com a material adsorbent el carbó actiu (McKay i Allen, 1997).

Les tecnologies actuals per l'extracció dels metalls dels afluents industrials creen, molt sovint, problemes secundaris per la formació de grans quantitats de fangs o residus, el tractament i destí final dels quals és difícil de solucionar. Per altra banda les considerades millors tecnologies per tractar aquests afluents tenen un cost tant elevat que en poques ocasions s'utilitzen, o bé no són adequades per tractar grans quantitats d'aigües residuals (Volesky, 2003).

Per tal de reduir el cost del tractament d'eliminació de metalls en solució, des dels inicis dels anys 90 es va començar a desenvolupar una nova àrea científica: la biosorció. Els primers treballs realitzats sobre aquest tema van demostrar que alguns materials biològics es poden utilitzar per extreure metalls contaminants de les aigües a molt baix cost, aprofitant la propietat que presenta aquesta massa per segrestar els metalls (Vieira i Volesky, 1990).

La biosorció es basa en un segrest passiu, sense que es produeixi metabolització, per part de materials biològics sense vida. El fet que aquesta massa tingui una química superficial complexa, amb molts diversos tipus de grups funcionals diferents sobre la superfície, pot fer que la massa mostri diverses tendències a unir-se amb substàncies químiques o ions, atraient-los cap a la seva superfície i unint-los a la massa sòlida. D'aquesta manera, aquesta massa o partícula adsorbent, s'enriqueix en les substàncies que atreuen i segresten. Amb aquesta senzilla base, la biosorció s'ha convertit en un mètode capaç d'extreure i d'aïllar amb èxit espècies químiques d'una solució (Volesky, 2003).

El principal atractiu de la biosorció consisteix en el seu baix cost, ja que molts dels materials adsorbents que s'utilitzen es troben de forma abundant a la natura o bé són subproductes o un residu de processos industrials (Bailey *et al.*, 1999). En alguns casos, aquests materials no tenen unes capacitats d'adsorció tan elevades com els sorbents comercials, però el seu preu els fa tant o més competitius de cara a la seva utilització i a més, el fet de ser barats permet que es puguin substituir després de ser utilitzats, evitant fer tractaments de regeneració per poder-los reutilitzar.

Existeix una gran varietat de materials disponibles en grans quantitats que s'han emprat com adsorbents com ara productes naturals, residus agrícoles o materials residuals de les indústries. Aquests materials es poden utilitzar directament o amb un tractament previ per a potenciar la seva capacitat adsorbent. En molts casos, els residus s'han processat químicament per obtenir carbó actiu, com és el cas, per exemple, de residus de coco (Selomuya *et al.*, 1999), canya de *Arundo donax* (Basso *et al.*, 2002), canya de sucre (Mohan i Singh, 2002), o cloves de fruits secs (Demirbas *et al.*, 2004). Per contra, també existeix un gran nombre de treballs referits a la utilització de materials de baix cost sense modificar, materials que han estat considerats bons adsorbents de metall i amb unes bones perspectives d'utilització per la descontaminació de metalls de les aigües.

La procedència i naturalesa dels materials estudiats per adsorbir metalls és molt variada, però majoritàriament s'han estudiat diferents tipus de biomassa, formada majoritàriament per fongs, llevats i bacteris (Kapoor i Viraraghavan, 1997; Volesky i May-Phillips, 1995; Churchill *et al.*, 1995), algues marines i alginat (Kratochvil *et al.*, 1998; Ibañez i Umetsu, 2002), zeolites i les argiles (Santiago *et al.*, 1992), carbó i la turba (McKay i Porter, 1997; Sharma i Foster, 1993) i restes vegetals, com escorces d'arbre o serradures de fusta, (Deshkar *et al.*, 1990; Brown *et al.*, 2000) o residus d'indústries agroalimentàries com cloves de fruits secs (Johnson *et al.*, 2002), pellofes de cereals (Dupont i Guillon, 2003), canya de sucre o panotxa de blat de moro (Sharma i Foster, 1994). Actualment es poden trobar a la bibliografia alguns reculls de materials de baix cost que han estat estudiats com a materials adsorbents de metalls (Wase i Foster, 1997; Bailey *et al.*, 1999; Vieira i Volesky, 2000).

Com es pot veure, la procedència d'aquests tipus de materials és molt diversa, com també ho van ser els diferents metalls que es van extreure amb cada tipus d'adsorbent. En tots els casos però, sota unes condicions específiques per cada parella metall-material adsorbent, es va obtenir una extracció efectiva de metall de les dissolucions. La biosorció doncs, es pot considerar des del punt de vista econòmic com una tècnica alternativa viable als processos convencionals d'extracció i recuperació de metalls.

El procés de la biosorció permet no només eliminar contaminants en solució, sinó que a més, permet revaloritzar un material que a vegades es considera un residu, i donar-li una nova aplicació.

Els estudis d'aprofitament de materials vegetals per l'adsorció de metalls divalents són abundants a la bibliografia, i en la majoria dels casos, molts dels materials estudiats presenten unes bones perspectives per a ser utilitzats en sistemes d'extracció. Aquest és el cas, per exemple de l'adsorció de Cd(II), Cu(II) i Pb(II) amb cloves de cacauet, d'ametlla, panotxa de blat de moro i canya de sucre (Reddad *et al.*, 2002), Cu(II), Cr(III) i Zn(II) amb tiges de gira-sol (Sun i Shi, 1998), o bé l'adsorció de Cu(II) amb escorça de pi (Machado *et al.*, 2003) o amb serradures de fusta (Ghazy *et al.*, 2003).

Per contra, existeixen pocs estudis de reaprofitament de materials vegetals per adsorbir metalls que es troben en solució en forma aniònica. D'aquests metalls, el crom hexavalent seria un dels més interessants d'estudiar a causa de la seva reconeguda toxicitat en l'home i la seva possible presència en els afluents industrials. Tot i que no hi ha molts estudis d'adsorció de Cr(VI) amb residus vegetals de baix cost, a la bibliografia s'han trobat alguns exemples, com és el cas de l'adsorció de Cr(VI) amb segó de blat (Dupont i Guillon, 2003), serradures d'arç (Yu *et al.*, 2003) o residus de soja (Daneshvar *et al.*, 2002). Aquest fet ens indica la possibilitat que els residus lignocel·lulòsics també es puguin aprofitar per adsorbir el Cr(VI) en solucions aquoses.

En aquest sentit, el treball d'aquesta tesi s'ha orientat en estudiar l'aprofitament de residus agrícoles, o agroalimentaris per adsorbir metalls de solucions aquoses. De

fet, aquest treball s'ha realitzat en el marc d'un projecte més global d'aprofitament de residus vegetals procedents de diferents indústries o processos agrícoles i forestals generats en un àmbit geogràfic proper. La possibilitat de reutilitzar aquests materials considerats residuals per una finalitat concreta permetria revaloritzar el producte per una banda, i per l'altre, solucionar el problema d'haver d'eliminar el residu.

Aquest projecte es va iniciar realitzant estudis amb partícules d'escorça de yohimbe, suro i rapa de raïm, tots ells, productes vegetals considerats de baix cost i generats en indústries properes. En concret, es va estudiar l'aprofitament de la rapa de raïm, l'escorça de yohimbe o el suro per l'adsorció de diversos metalls divalents (Villaescusa *et al.*, 2001; Villaescusa *et al.*, 2004).

Posteriorment a l'inici d'aquests estudis, va sorgir la possibilitat d'estudiar també l'aprofitament del pinyol d'oliva per adsorbir metalls. Aquest material, presentava, d'entrada, una superfície completament diferent a la dels altres materials estudiats, que tenen una estructura molt més llenyosa, fet que va fer pensar que oferiria una major resistència mecànica, i per tant es va considerar molt interessant avaluar el seu reaprofitament com adsorbent de metalls divalents.

A causa de l'escassetat de materials de rebuig estudiats com adsorbents de crom hexavalent en solució, es va considerar interessant conèixer les possibilitats adsorbents de Cr(VI) en solució que oferien els residus vegetals emprats anteriorment.

Per poder utilitzar aquests materials en processos en continu cal tenir en compte la fragilitat que tenen aquests materials, fet que pot provocar problemes de pèrdua del sorbent, però també cal considerar que la irregular forma del material dificulta el poder modelar el procés. Per aquest motiu, l'encapsulament del material en una matriu polimèrica podria solucionar molts d'aquest desavantatges, ja que amb l'encapsulament es facilitaria la manipulació del material, alhora que aportaria una millor morfologia i augmentaria les propietats mecàniques del residu vegetal.

Amb aquests plantejaments inicials, es van programar realitzar l'estudi amb els següents objectius:

OBJECTIUS

Un cop revisada la bibliografia i vist l'estat actual de l'adsorció de metalls amb adsorbents de baix cost, l'objectiu global del treball és estudiar l'aprofitament de diferents residus vegetals per utilitzar-los com a material adsorbent de metalls de dissolucions aquoses.

Aquest treball està dividit en dos diferents apartats. En el primer apartat es farà un estudi sistemàtic de l'adsorció de metalls divalents en residus de pinyol d'oliva. La segona part del treball està orientada a obtenir un nou adsorbent de baix cost, basat en un dels residus vegetals i encapsulat en una matriu polimèrica, que presenti unes bones característiques per adsorbir Cr(VI) de solucions aquoses, tant en sistemes discontinus com en sistemes continus. En aquest segon apartat també s'aprofundirà en l'estudi dels mecanismes implicats en l'adsorció de crom en els materials adsorbents.

Aquest treball s'ha anat desenvolupant en diferents capítols, cadascun dels quals té uns objectius específics diferents. L'objectiu global que es vol assolir en cada capítol es pot descriure de forma genèrica com:

- Avaluar el comportament del residu del pinyol d'oliva com a material adsorbent per l'extracció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) de dissolucions aquoses.
- Estudiar l'adsorció de Cr(VI) amb rapa de raïm, escorça de yohimbe, suro i pinyol d'oliva de cares a determinar quins d'aquests residus vegetals presenten més bones característiques com a adsorbent d'aquest metall en solució aquosa.
- Determinar la capacitat de reduir Cr(VI) a Cr(III) que presenten la rapa i la yohimbe, i conèixer si la reducció del metall forma part del mecanisme d'adsorció del metall.
- Obtenir un nou material adsorbent de Cr(VI) format a partir d'encapsular pols de rapa en alginat càlcic. Avaluar, també, el comportament del nou material en l'adsorció de Cr(VI).
- Determinar les possibilitats d'utilitzar les boles de rapa encapsulada en alginat càlcic per a l'adsorció de Cr(VI) en columna, i avaluar l'efecte dels principals paràmetres d'operació en l'adsorció en continu.

REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Bailey,SE, Olin, TJ., Bricka, RM. i Adrian, DD. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat Res.* 33(11): 2469-2479.

Basso, MN., Cerrella, EG. i Cukierman, AL.(2002). Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal od cadmium (II) and nickel (II) ions from diluted aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res.* 41:180-189.

Brown,PA., Gill, SA. i Allen, SJ. (2000). Metal removal from wastewater using peat. *Wat Res.* 34: 3907-3916.

Brown,P., Jefcoat, IA., Parrish, D., Gill, S. i Graham E.(2000). Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Advances in Environmental Research.* 4:19-29.

Churchill, SA, Walters, JV i Churchill, PF. (1995). Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces. *J Environ Eng.* 121: 706-711.

Daneshvar, N., Salari, D. i Aber, S.(2002) Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of hazardous materials.* B94: 49-61.

Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E. i Ozkan, K.(2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA.* 30(4):533-539.

Dupont, L. i Guillon, E. (2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environ Sci Technol.* 37: 4235-4241.

Gharzy, SE., Samra, SE, Mahdy, AM. i El-Morsy, SM. (2003). Removal of copper (II) ions from aqueous solutions.I. Adsorption studies using powdered marble wastes as sorbent. 21(3):285-296.

Ho, YS. i McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic model applied to pollutans removal on various sorbents. *Trans IChemE.* 76(b):332-340.

Ibañez, P. i Umetzu, Y. (2002). Potential of protonated alginate beads for heavy metal uptake.Hidrometallurgy. 64:89-99.

Johnson,PD., Watson, MA., Brown,J. i Jefcoat,IA. (2002). Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. *Waste Management.* 22: 471-480.

Kapoor,A. i Viraraghavan, T. (1997). Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Biores technol.* 61:221-227.

Kratochvil, D., Pimentel, P. i Volesky, B. (1998). Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ Sci Tech.* 32: 2693-2698.

Machado, R, Santos, C., Correia, MJN. i Carvalho, JR. (2003). Biosorption of copper by grape stalks and pine bark biomasses. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection.* 3(1):108-118.

McKay, G i Porter, JF. (1997). Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *J Chem Tech Biotechnol.* 69 :309-320.

McKay, G i Allen, SJ. (1997). Biosorbents for metal ions. Ed J. Wase and C. Foster. Taylor & Francis Ltd. London UK.

Mohan, D. i Singh, KP. (2002). Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Wat Res.* 36:2304-2318.

Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. i Le Cloirec, P. (2002). Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. 36: 2067-2073.

Selomuya, C., Meeyo, V. i Amal, R. (1999). Mechanismes of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *J Chem Technol Biotechnol.* 74:111-122.

Serarols, J. (2000). Adsorció de coure i zinc amb resins impregnades XAD-2. Superfície d'equilibri un nou concepte per a l'adsorció. Tesi Doctoral. UdG.

Sharma, DC. i Foster, CF. (1993). Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Wat Res.* 27(7): 1202-1208.

Sharma, DC. i Foster, CF. (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresource Technology.* 47: 257-264.

Sun, G. i Shi, W. (1998). Sunflowers stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater. *Ind Eng Chem Res.* 37:1321-1328.

Vieira, R. i Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution? *Internat Microbiol.* 3:17-24.

Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles N., Poch, J. i Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Res.* 38: 992-1002.

Villaescusa, I., Martínez, M. i Miralles, N. (2000). Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *J Chem Technol Biotechnol.* 75: 1-5.

Volesky, B., May-Phillips, HA. (1995). Biosorption of heavy metals by *saccharomyces cerevisiae*. Biotechnol Bioeng. 41: 826-829.

Volesky, B. (2003). Sorption and biosorption. Ed. B. Volesky Montreal, Canada. BV Sorbex, Inc.

Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A. i Margrave, J.L. (2003). Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. Journal of Hazardous materials. B100:53-63.

CAPÍTOL 1

**Adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) en
residus de pinyol d'oliva**

1.1.INTRODUCCIÓ

Es calcula que en el món hi ha al voltant de 400 milions d'oliveres, el 95% de les quals es troben a la conca mediterrània. En tot Espanya la superfície cultivada és de l'ordre de 2,2 milions d'hectàrees, un 10% de la superfície agrícola del país, i és a Andalusia on es concentra el 61% de la superfície cultivada d'oliveres amb 1,3 milions d'hectàrees. Tot i que no es pot determinar una producció anual estable, ja que depèn de factors climatològics, la producció mundial es troba al voltant de 2 milions de tones d'olives, de les quals, el 45% es produeixen a Espanya. Aquests valors permeten donar una visió de la importància socioeconòmica del sector, tant des del punt de vista de la producció d'oli d'oliva com dels residus que genera la indústria de l'oli (Martínez-Nieto i Garrido-Hoyos, 1994).

Tradicionalment i fins fa pocs anys, el cultiu i la producció d'oli d'oliva no eren significatius des del punt de vista mediambiental, però la concentració de la producció en grans indústries ha provocat un problema pel gran volum de subproductes generats. Es calcula que cada any es generen unes 30 Mt de residus, tot i que la quantitat de residus generats per aquest tipus d'indústria depèn fonamentalment del sistema d'extracció utilitzat (Martínez-Nieto i Garrido-Hoyos, 1994).

La majoria d'indústries extractores d'oli d'oliva espanyoles utilitzen un sistema d'extracció en continu. Inicialment el fruit es premsa i es centrifuga per a obtenir per una banda l'oli d'oliva i per l'altre la pinyola. La pinyola està formada per una mescla de pell i polpa (20% p/p), pinyol d'oliva (15% p/p) i morca (65% p/p), que és un residu líquid que conté els elements hidrosolubles de l'oliva (Montané *et al.*, 2002). Cal tenir en compte que aquest subproducte obtingut representa una fracció important ja que per cada tona d'olives tractades s'obtenen 800 kg de pinyola. Tot i això, en aquest subproducte encara resta una part important d'oli, que queda retingut pels sòlids, i que li dona valor al ser la matèria primera a partir de la qual s'obté l'oli de pinyola mitjançant l'extracció amb dissolvents.

Les noves tècniques d'obtenció d'oli d'oliva han provocat una disminució de la quantitat de greix en la pinyola. Aquest fet va provocar l'aparició d'un nou sistema d'operació que utilitzen actualment les indústries extractores d'oli de pinyola. En el nou procés es separa el pinyol de la resta de la pinyola abans de realitzar l'extracció amb dissolvents. Com que del pinyol no es pot extreure oli, la seva eliminació permet millorar el rendiment de l'extracció d'oli de la pinyola, ja que es redueix el volum de producte a tractar i per tant, es redueixen els costos d'operació i el volum dissolvent (Martínez-Nieto i Garrido-Hoyos, 1994).

Aquest residu de pinyol, una vegada separat, s'utilitza bàsicament com a combustible, amb un poder calorífic de 3000-3500 Kcal/Kg, i com a material abrasiu, tot i que recentment, i després de sotmetre el material a algun tractament, s'han trobat altres usos que suposarien la seva valorització d'aquest subproducte, com ara per a l'obtenció de lignina (Fernández—Bolaños *et al.*, 1999), o furfural (Muntané *et al.*, 2002).

L'obtenció de carbó actiu a partir d'aquest residu sòlid ha estat àmpliament estudiada. Diferents autors han estudiat les condicions òptimes per obtenir carbó actiu (Baçaoui *et al.*, 2001; Gharaibeh *et al.*, 1998; Gonzalez *et al.*, 1994; i Rodríguez-Reinoso *et al.*, 1995) i altres la utilització d'aquest carbó actiu com a material adsorbent de diferents tipus de contaminants en les aigües, com ara metalls i compostos orgànics (Gharaibeh *et al.*, 1998), fenol (Aioueche *et al.*, 2000; Mameri *et al.*, 2000). Tot i que s'ha demostrat que els carbons actius obtinguts a partir d'aquest producte presenten unes bones característiques per ser emprats com a material adsorbent, el cost de realitzar el tractament de transformació del pinyol a carbó actiu resulta elevat i el fa poc competitiu en comparació a altres adsorbents des d'aquest punt de vista. Per tant, seria interessant trobar una aplicació per reutilitzar el pinyol d'oliva en el seu estat original.

Tal com ja s'ha indicat en la introducció, en els últims anys s'ha estudiat intensament la capacitat de diversos productes procedents de residus industrials o subproductes agrícoles per ser utilitzats com a material adsorbent de metalls en solució aquosa sense cap tractament previ, és a dir, en el seu estat original. En aquest sentit, Vegliò *et al.*, 2003, ha estudiat l'ús de residus sòlids d'oliva com a adsorbent de coure de solucions aquoses.

Tot i que són molts els metalls que es generen com a productes residuals en afluents aquosos en les indústries del nostre país, alguns dels més abundants, i per tant, que resulten interessants d'estudiar la seva eliminació fins a concentracions relativament baixes, són alguns metalls divalents. Entre ells el cadmi, el coure, el níquel i el plom són importants d'estudiar la seva eliminació ja sigui per l'elevada toxicitat que presenten a concentracions fins i tot baixes, com el cas del cadmi i el plom, o per la relativa freqüència en que es troben en les aigües, com és el cas del coure i el níquel.

Aquests metalls són àmpliament utilitzats en multitud de processos per a molts diferents usos. En el cas del cadmi, aquest metall s'utilitza, entre altres usos, per la fabricació d'ànodes de bateries, per recobriments metàl·lics, com a pigment, com a estabilitzant de plàstics o per fer aliatges amb altres metalls (Law, 2000). El coure, s'utilitza majoritàriament com a metall per a la fabricació de cables elèctrics, però també per fer tractaments superficials de metalls, igual que el níquel, que s'utilitza en el tractament superficial final de molts productes, com ara components d'automòbils, joies o components electrònics (Volesky, 2003).

En el cas del plom, aquest metall s'utilitza, majoritàriament, per la fabricació de bateries i municions, però es troba també en pigments de pintures, additius de gasolina i s'utilitza també com a metall per soldar (Law, 2000).

Per evitar l'excés d'aquests metalls quan s'aboquen al medi o fins i tot recuperar-los per utilitzar-los en el propis processos, les indústries que utilitzen aquests metalls realitzen tractaments per extreure'ls de les seves aigües. La precipitació és el mètode de tractament estàndard per eliminar aquests metalls quan es troben en dissolució, provocant la precipitació del metall en forma d'hidròxid o d'una altra espècie insoluble, com el sulfur. Per a aconseguir concentracions finals inferiors a les obtingudes amb la precipitació es poden fer tractaments posteriors, com ara una

filtració, o fins i tot tractaments amb resines de bescanvi iònic, osmosi inversa o electrodiàlisi. L'eliminació de metalls emprant aquestes tècniques suposen un cost de tractament tan elevat, que, en molts casos, fa que sigui poc viable implantar un tractament d'aquest tipus. Per aquest motiu, l'ús d'una tecnologia basada en el baix cost, com la biosorció amb materials vegetals, pot fer molt atractiva la implantació d'aquest tipus de tractament.

1.2.OBJECTIUS

En aquest capítol s'avaluarà el comportament d'un residu de pinyol d'oliva procedent d'una indústria extractora d'oli com a material adsorbent per extreure Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) de dissolucions aquoses.

Per tal d'assolir aquest objectiu, s'estudiaran, els principals paràmetres que afecten l'adsorció de sorbats en sòlids adsorbents, com l'efecte del pH de la solució, del temps de contacte, de la presència d'altres sals en solució i de la concentració inicial de metall. Així mateix es determinarà la cinètica i la capacitat d'adsorció del pinyol d'oliva per cadascun dels metalls.

Es determinarà la quantitat de metalls alcalins i alcalinoterris que el material pot alliberar quan es posa en contacte amb una dissolució àcida per tal de conèixer aproximadament la capacitat de bescanvi iònic de cations del material. Aquesta dada serà útil per determinar si el bescanvi iònic és un dels mecanismes implicats en l'adsorció dels metalls.

S'estudiarà també l'adsorció de metalls en mesclades binàries formades per la combinació de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) i s'avaluarà la influència en l'adsorció d'un metall en presència d'un segon metall en solució.

Amb la finalitat d'avaluar la possibilitat de reutilitzar el residu de pinyol d'oliva en diversos cicles d'adsorció/desorció, s'estudiarà la possibilitat de desorbir els metalls del pinyol emprant agents desorbents.

Finalment, es realitzarà una anàlisi mitjançant Ressonància Magnètica Nuclear de ^{13}C en fase sòlida (CP-MAS ^{13}C NMR) per tal de determinar els grups funcionals del material implicats en l'adsorció dels metalls.

1.3.EXPERIMENTAL

1.3.1.Reactius:

Per preparar dissolucions de metall:

- CdCl₂.2H₂O :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila.
- Ni(NO₃)₂ :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila.
- CuCl₂.2H₂O :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.
- Pb(NO₃)₂ :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Per ajustar el pH:

- HCl,35% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.
- NaOH,98% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Per preparar el medi iònic:

- NaCl :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.
- NaClO₄ :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Per preparar les dissolucions desorbents:

- EDTA(Na₂).2H₂O :J.T. Baker chemicals N.V., Devanter.
- HCl,35% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Dissolucions patró per absorció atòmica:

- CdCl₂ :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila.
- CuCl₂ :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila.
- NiCl₂ :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila.
- Pb(NO₃)₂ :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila.

Dissolucions patró per emissió atòmica:

- Ca :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila
- K :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila.
- Mg :Analyticals Carlo Erba, Chemical Division,Mila.

1.3.2.Equips:

- pHàmetre CRISON pH-meter Basic 20.
- Aparell d'Espectroscòpia d'Absorció Atòmica de Flama VARIAN SpectrAA 220FS.
- Aparell d'Espectroscòpia d'Emissió Atòmica ICP-AES Spectroflame, Spectro Analytical Instruments,
- Tamisador Screener (FT-91).
- Agitador rotatori de tubs Cenco Instruments
- Forn P-SELECTA.

1.4.METODOLOGIA

1.4.1.Preparació del pinyol d'oliva

El pinyol d'oliva, procedent del residu d'una indústria d'extracció d'oli d'oliva de Còrdova, es va rentar dues vegades amb aigua en ebullició i dues vegades més amb aigua freda. Un cop rentat es va assecar en una estufa a 105°C fins a pes constant. Finalment es va tamisar per separar el material en diferents fraccions segons la mida de partícula. Tots els experiments es van fer utilitzant pinyol d'oliva de mida de partícula entre 0.75 -1.5 mm. Aquesta grandària de partícula va resultar la més abundosa, representant el 60% de la granulometria.

1.4.2.Determinació del contingut de cations en el pinyol d'oliva

Per determinar el contingut de metalls alcalins o alcalinoterris que pot alliberar el pinyol d'oliva, i conèixer aproximadament la capacitat de bescanvi iònic que pot tenir el material, es va procedir a protonar la superfície del pinyol. Per aquest motiu es va rentar el pinyol amb àcid i es va procedir a determinar la quantitat de cations que s'alliberaven. En concret, es va analitzar la quantitat de K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} ja que són el cations que es troben majoritàriament formant part en la composició del pinyol d'oliva (Blanco Lopez *et al.*, 2000).

Per aquest motiu es va posar en contacte 0.5g de pinyol d'oliva amb 15 mL d'una dissolució d'HCl 0.1 M dins un tub de vidre i es va posar en agitació a 30 rpm durant 1 hora. Passat aquest temps, es va filtrar la solució amb un filtre de Nylon de mida de porus inferior a 0,45 μm i es va procedir a l'anàlisi dels cations mitjançant Espectroscòpia d'Emissió Atòmica per plasma acoblat inductivament (ICP). Per conèixer la quantitat d'aquests metalls que es van extreure només pel contacte amb aigua, i com a sistema de control, es va repetir exactament el mateix experiment però emprant aigua milli-Q en comptes de la solució àcida. Tots els assajos es van realitzar per duplicat i els resultats presentats corresponen a la mitjana dels valors.

1.4.3.Adsorció de metalls

Metodologia general

Els experiments d'adsorció es van realitzar en discontinu a 20 ± 2 °C. En tots els casos es va posar en contacte 0.2g de pinyol amb 15 mL de dissolució de metall en un tub amb tap roscat. El tub es va posar a agitar en un agitador rotatori a 30rpm, durant el temps necessari per assolir l'equilibri i, posteriorment, es va separar la dissolució del pinyol filtrant a través d'un filtre de cel·lulosa de mida de porus inferior a 0.45 μm . En el filtrat es va mesurar el pH i es va determinar per Espectroscòpia d'Absorció Atòmica en Flama la concentració de metall.

La quantitat de metall adsorbit en el pinyol es va calcular a partir de la diferència entre la concentració inicial de la dissolució de metall i la concentració trobada en el filtrat. Tots els experiments es van fer, com a mínim, per duplicat i els resultats que es presenten són la mitjana dels valors obtinguts.

1.4.4. Paràmetres estudiats

1.4.4.1. Efecte del pH de la solució

El pH de la solució és un paràmetre important que afecta a l'adsorció de metall a causa, principalment, de la modificació que pot causar en la distribució d'espècies del metall en solució així com també en el grau de dissociació dels grups funcionals del material adsorbent. Per tal d'optimitzar un procés d'adsorció determinat, cal conèixer doncs, en quines condicions de pH l'adsorció és màxima. Per determinar aquest valor de pH es van preparar dissolucions de concentració $1.0 \cdot 10^{-4}$ M de Cd(II), $2.5 \cdot 10^{-4}$ M de Cu(II), 1.710^{-4} M Ni(II), i $2.3 \cdot 10^{-4}$ M de Pb(II). El pH inicial es va ajustar a diferents valors dins l'interval de 1.5 a 6.0 unitats de pH pel cas del coure i el plom, i en l'interval de 2.0 a 7.5 en el cas del cadmi i el níquel. El pH màxim per a estudiar l'adsorció de cada metall es va escollir de manera que no es produís la seva precipitació en forma d'hidròxid. L'ajust del pH de les solucions es va fer afegint petits volums de dissolucions de HCl o NaOH 0.1 M. Una vegada preparades les solucions es van posar en contacte el pinyol d'oliva i es va mantenir en agitació 12 hores. Un cop ajustades les dissolucions al pH desitjat, no es va fer cap reajust d'aquest durant tot el temps que va durar el procés.

1.4.4.2. Efecte del temps de contacte

Per determinar el temps de contacte necessari per assolir l'equilibri es van preparar diverses sèries de tubs amb 0.2g de pinyol en cadascun d'ells. A cadascuna de les sèries es va addicionar 15 mL d'una dissolució de concentració $2.0 \cdot 10^{-4}$ M Cd(II) o Pb(II) o bé $1.5 \cdot 10^{-4}$ M de Cu(II) o Ni(II), individualment. El pH inicial de les dissolucions no es va modificar, i per tant, es trobava al voltant de 5.5 ± 1 , valor de pH de les dissolucions de metall en aigua destil·lada. Tots els tubs es van mantenir en agitació durant diferents temps que variaven dins l'interval comprès entre 5 minuts i 24 hores.

1.4.4.3. Influència del medi iònic

Per avaluar la influència en l'extracció del cadascun dels metalls provocada per la variació del medi iònic es van preparar dissolucions de concentracions 0.1M, 0.5M i 0.9M de NaCl i emprant aquest medis, es van preparar dissolucions que contenien aproximadament una concentració $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) per separat.

Així mateix i per avaluar de forma separada l'efecte en l'extracció de metall que provoca la presència de Na^+ i Cl^- , es van preparar dissolucions dels metalls en medi NaClO_4 , per aportar Na^+ a la dissolució en combinació amb un anió que no formi complexes amb el metall. Les dissolucions metàl·liques es van preparar seguint el mateix procediment i en les mateixes concentracions que les preparades anteriorment en medi NaCl.

Posteriorment es va posar en contacte el pinyol d'oliva amb les diferents dissolucions de metall i es van mantenir en agitació durant 12 hores.

1.4.4.4. Efecte de la concentració inicial

Per determinar la capacitat d'adsorció del pinyol d'oliva envers els metalls estudiats, es van preparar 10 dissolucions de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) per separat de concentracions compreses entre $0.3 \cdot 10^{-3}$ i 0.1 M. El pH de totes les dissolucions va ser al voltant de 5.5. Es va posar en contacte cada dissolució amb el pinyol i es va mantenir en agitació durant 12 hores.

1.4.4.5. Adsorció dels metalls en mescles binàries

És evident que els metalls no es solen trobar individualment en les solucions sinó que el més habitual és que es trobin formant barreges de dos o més metalls. Per avaluar la influència d'altres metalls en l'adsorció d'un metall en concret es van preparar barreges binàries amb les possibles combinacions de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II). Com sempre el pH inicial de totes aquestes solucions va ser al voltant de 5.5. Les solucions binàries de metalls es van preparar a concentracions equimolars en un rang de concentracions entre $0.15 \cdot 10^{-3}$ i $7.5 \cdot 10^{-3}$ M, i de cada mescla binària es van preparar 6 concentracions diferents. El temps d'agitació va ser com sempre de 12 hores.

1.4.4.6. Desorció de metall del pinyol d'oliva

En alguns materials adsorbents, sobretot quan aquests tenen un alt cost, s'estudia la possibilitat de desorbir el metall per poder reutilitzar el material. En aquests casos cal posar en contacte el material amb un medi favorable a l'alliberament del metall de la superfície adsorbent. En el nostre cas, i per reextreure el metall de la superfície del pinyol, es va utilitzar EDTA, un lligant orgànic que forma complexos amb els metalls divalents, i una dissolució àcida per a modificar el pH del medi i provocar variacions en l'equilibri d'extracció. En tots els casos es van utilitzar diferents concentracions dels dos agents reextractants.

Primer de tot es va realitzar una càrrega inicial de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) amb una dissolució diferent per a cada metall. La concentració triada va ser aquella amb la qual s'aconseguia una adsorció sobre el pinyol $2.5 \cdot 10^{-5}$ mols de cada metall. Per això es van preparar tubs amb 0.2g de pinyol cadascun i es va posar en contacte el material i les dissolucions de metalls durant 12 hores. El material es va filtrar i posteriorment es va rentar amb aigua destil·lada per eliminar el metall no adsorbit sobre el pinyol.

Posteriorment els 0.2 g dels residus de pinyol carregats amb els diferents metalls es van posar a agitar durant 12 hores amb 15 mL de dissolució de cadascun dels agents reextractants. En concret es van realitzar assajos a les concentracions de reextractants de 0.0005M, 0.001M, 0.005M, 0.01M i 0.1M de Na₂-EDTA i 0.001M, 0.001M, 0.01M i 0.1M d' HCl. Aquesta operació es va repetir tres cops més emprant cada cop el mateix volum d'agent reextractant fresc.

1.4.4.7. Anàlisi CP-MAS¹³C NMR

Per tal de determinar quins components del pinyol d'oliva participen en l'adsorció dels metalls divalents, el material es va analitzar mitjançant la tècnica CP-MAS¹³C NMR. Aquesta anàlisi es va fer tant del material original, és a dir abans de l'adsorció de metalls com després de l'adsorció, és a dir el material amb metalls adsorbits. Els espectres van ser obtinguts a temperatura ambient en un espectròmetre Varian 400 Unity Inova que opera a 100.57 MHz, equipat amb un capçal de 7 mm CP-MAS. Els experiments van ser efectuats sobre 65-80 mg de mostres de pinyol d'oliva empaquades en un rotor de ZrO₂.

1.5.RESULTATS

1.5.1.Determinació del contingut de cations en el pinyol d'oliva

Els resultats de la quantitat de cations alliberats pel pinyol d'oliva després de quatre contactes amb dissolucions d' HCl 0.1 M i aigua desionitzada es presenten a la taula 1. En aquesta taula es pot veure la concentració de cadascun dels cations que va quedar en solució després de cada rentat (a) i (b). A l'apartat (c) es presenta la quantitat de catió alliberada per cada gram de pinyol d'oliva calculada a partir de la diferència de cations alliberats amb HCl 0.1 M i aigua desionitzada.

Taula 1. Quantitat de cations alliberats pel pinyol d'oliva després del tractament amb HCl 0.1M (a) i amb aigua desionitzada (b).

Nombre de rentat	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
(a) Quantitat de cations alliberats amb 0.1 M HCl (mg/L)			
1	28.8	2.6	15.5
2	20.3	1.1	4.9
3	19.8	0.7	2.5
4	16.0	0.7	1.6
(b) Quantitat de cations alliberats amb aigua desionitzada (mg/L)			
1	4.1	0.4	7.7
2	4.7	0.3	3.0
3	3.8	0.2	2.4
4	2.8	0.2	1.7
(c) Quantitat de cations alliberats (meq/g) ^a			
Total	0.254	0.025	0.019

^a Diferència de cations alliberats amb HCl 0.1M i aigua desionitzada

A la taula podem veure com, en els dos casos, la major quantitat de cations alliberats a la solució va ser després del primer rentat. Tot i això, en els següents rentats també es van extreure quantitats significatives de tots el cations. En el cas de les solucions àcides, l'extracció de calci i magnesi amb HCl 0.1M va ser considerablement més elevada que amb aigua, arribant a ser sis vegades superior que en el cas de l'aigua en el primer rentat. Per contra, en el cas del potassi, l'extracció amb àcid va ser només el doble que l'obtinguda amb aigua, fet que ens indica la facilitat d'alliberament d'aquest catió de la superfície del pinyol.

La quantitat de miliequivalents totals alliberats pel pinyol va ser de 0.298 meq/g de pinyol. Aquest valor ens pot donar una idea de la capacitat de bescanvi catiònic que presenta el pinyol (Pagnanelli *et al.*, 2000) i ens indica la possibilitat que el bescanvi iònic sigui un dels mecanismes responsables de l'adsorció dels metalls.

1.5.2. Adsorció dels metalls

1.5.2.1. Efecte del pH de la solució

A les taules 2,3,4 i 5 es presenten els resultats d'adsorció obtinguts per als diferents pH de dissolució i pels diferents metalls assajats. En les taules es poden veure els pH mesurats i les concentracions obtingudes en les filtrats després del procés d'adsorció.

Taula 2. pH i concentració finals corresponents a les solucions de Cd(II) inicialment a diferents pHs inicials després del contacte amb el pinyol [Cd(II)]: 0.101 mmol/L.

pH _i	pH _f	C _f (mmols/L)
1.9	1.9	0.094
2.3	2.4	0.090
3.5	6.1	0.029
3.9	6.3	0.016
5.0	6.5	0.007
5.6	6.3	0.006
6.3	6.4	0.006
7.5	6.8	0.002

Taula 3. pH i concentració finals corresponents a les solucions de Cu(II) inicialment a diferents pHs inicials després del contacte amb el pinyol. [Cu(II)]:0.253 mmol/L.

pH _i	pH _f	C _f (mmols/L)
1.6	1.5	0.198
2.4	2.5	0.273
3.2	4.4	0.091
4.2	5.6	0.036
4.7	5.6	0.040
5.6	5.7	0.030

Taula 4. pH i concentració finals corresponents a les solucions de Ni(II) inicialment a diferents pHs inicials després del contacte amb el pinyol [Ni(II)]:0.170 mmol/L.

pH_i	pH_f	C_f (mmols/L)
1.8	1.8	0.163
2.6	3.0	0.150
3.3	6.0	0.091
4.1	6.4	0.053
4.7	6.6	0.047
5.7	6.6	0.042
6.7	6.7	0.034
7.2	6.6	0.030

Taula 5. pH i concentració finals corresponents a les solucions de Pb(II) inicialment a diferents pHs inicials després del contacte amb el pinyol [Pb(II)]:0.236 mmol/L.

pH_i	pH_f	C_f (mmols/L)
1.5	1.5	0.236
2.4	2.3	0.232
3.1	3.4	0.201
4.0	4.7	0.080
4.8	4.8	0.049
5.5	4.8	0.047

A les taules es pot veure com en general, en el cas de les dissolucions amb pH inicials més baixos el pH de la solució pràcticament no va variar, però per pH inicials >3, el pH final de la solució en tots els casos va tendir a la neutralitat. Per observar aquesta variació de pH de les solucions, a la següent figura s'ha representat el pH final de les solucions dels diferents metalls en funció del pH inicial.

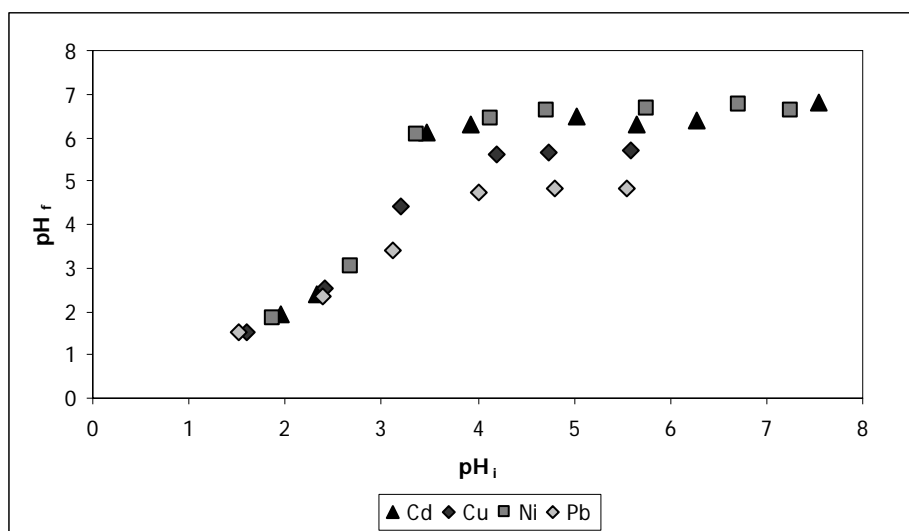


Figura 1. pH final de les solucions de metall després del contacte amb el pinyol d'oliva, en funció del pH inicial.

A la figura es pot observar com en tots els casos, a pH inicials superiors a tres, la solució final de metall va tendir a un mateix valor, corresponent a pH aproximadament 6.5 en el cas del cadmi i el níquel i pH 5.5 i pH 4.5 en el cas del coure i del plom, respectivament.

Per veure la dependència de l'adsorció en funció del pH de la solució, a la figura 2 s'ha representat el percentatge d'extracció de metall a cada concentració inicial.

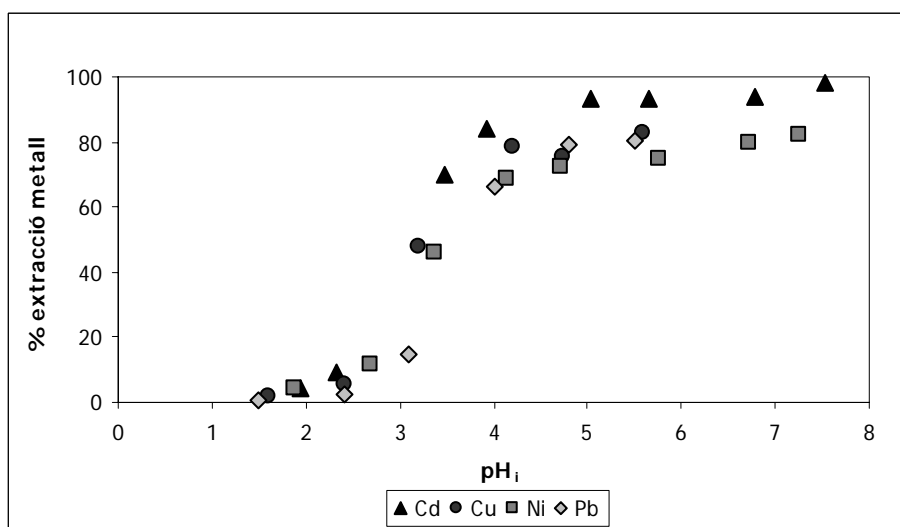


Figura 2. Percentatge d'adsorció dels metalls en funció del pH inicial de la dissolució.

Com es pot veure a la figura, el percentatge d'adsorció de metall va augmentar a mesura que augmentava el pH inicial de la solució. A pH inicials àcids, entre 1.5 i 2.5, pràcticament no es produïa adsorció, mentre que en el rang de pH entre 4 i 7, el percentatge d'extracció va superar el 85% en tots els casos. En general es pot

veure que, per tots els metalls, a per $\text{pH} > 5.0$ el percentatge d'adsorció es manté pràcticament constant.

Si representem el percentatge d'adsorció enfront el pH final es pot veure com, quan es va produir la màxima adsorció, el pH final de la solució va tendir a valors de pH propers a la neutralitat però amb un diferent valor de pH depenent de cada metall.

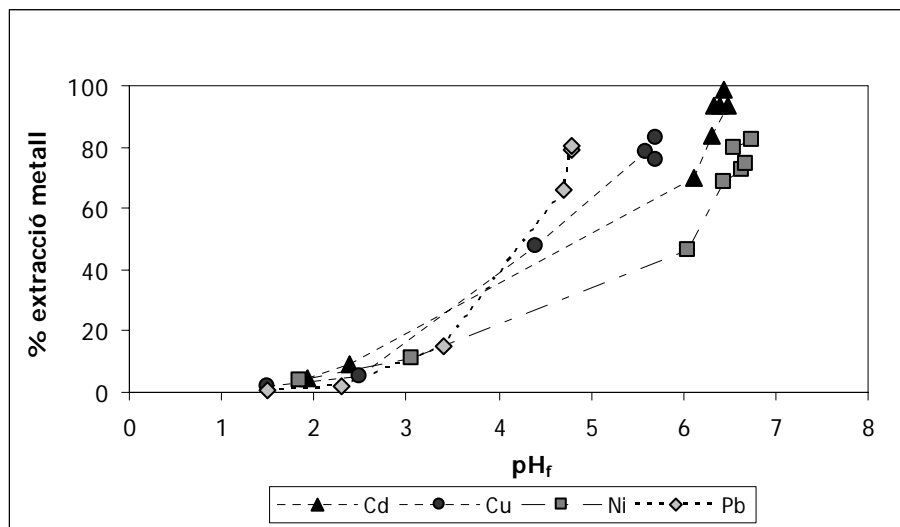


Figura 3. Percentatge d'extracció de metall en funció del pH final de cada dissolució de metall.

Dels resultats d'aquest apartat es desprèn que la major adsorció de tots els metalls amb el pinyol d'oliva es produeix a pH finals propers a la neutralitat. Així, es va decidir de continuar l'estudi sense ajustar el pH de les dissolucions dels metalls ja que aquestes preparades amb aigua desionitzada tenien un pH al voltant de 5.5. El fet que la millor adsorció s'obtingui al voltant d'aquest valor de pH, és un fet que ja han trobat altres investigadors que han estudiat l'adsorció de metalls divalents en diferents biomaterials. Aquest és el cas, per exemple, de l'adsorció de coure i níquel amb rapa de raïm (Villaescusa *et al.*, 2004), suro i yohimbe (Villaescusa *et al.*, 2000), cadmi, coure i plom amb cloves de cacauet, d'ametlla, panotxa de blat de moro i canya de sucre (Reddad *et al.*, 2002), coure i zinc amb turba (Ringqvist i Oborn, 2002).

L'absència d'adsorció a valors baixos de pH es pot explicar pel fet que, a pH àcids, la concentració de protons és alta, i els metalls estudiats són presents en la solució en forma de cations de metall lliure. Així, protons i cations competeixen per ser adsorbits sobre els llocs actius del material. Aquest fet es veu corroborat amb els resultats obtinguts anteriorment en la determinació del contingut de cations del pinyol d'oliva. El rentat del material amb medi HCl va provocar la substitució dels cations Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^{+} per protons. Sembla doncs, que el material presenta una certa afinitat envers els protons.

1.5.2.2. Efecte del temps de contacte

A la següent taula es presenten les concentracions finals de les solucions contenint els diferents metalls, juntament amb el pH de la solució després de diferents temps de contacte amb el pinyol d'oliva.

Taula 6. Evolució de la concentració de metall i del pH de la solució en funció del temps de contacte.

Temps (min)	Cd (II)		Cu (II)		Ni (II)		Pb (II)	
	Cf (mmol/L)	pH _f	Cf (mmol/L)	pH _f	Cf (mmol/L)	pH _f	Cf (mmol/L)	pH _f
0	0.220	5.3	0.149	5.5	0.160	5.5	0.230	5.5
5	0.149	5.9	0.099	5.6	0.115	6.3	0.214	5.4
20	0.146	5.9	0.092	5.6	0.113	6.3	0.164	5.2
40	0.142	6.0	0.090	5.6	0.106	6.1	0.148	4.9
60	0.139	6.0	0.089	5.5	0.103	6.4	0.140	4.8
120	0.135	5.9	0.089	5.6	0.101	6.1	0.140	4.8
240	0.128	5.9	0.089	5.6	0.097	6.2	0.139	4.7
300	0.125	5.9	0.089	5.7	0.098	6.1	0.139	4.7
360	0.123	5.8	0.088	5.7	0.098	6.1	0.139	4.7
480	0.120	5.8	0.088	5.5	0.098	6.1	0.139	5.5
600	0.120	5.8	0.088	5.5	0.098	6.1	0.139	5.4

A la taula es pot observar com en tots els casos, la quantitat de metall en la solució va disminuir progressivament a mesura que augmentava el temps de contacte. Si observem l'evolució del pH de la solució en funció del temps, podem veure que en tots els casos es va produir una petita variació del valor de pH cap a valors una mica més elevats.

Per tal de poder comparar l'evolució de la concentració i el pH al llarg del temps per les diferents dissolucions de metalls, a les figures 4 i 5 s'han representat els valors corresponents al percentatge d'adsorció i pH final de la solució en funció del temps, respectivament.

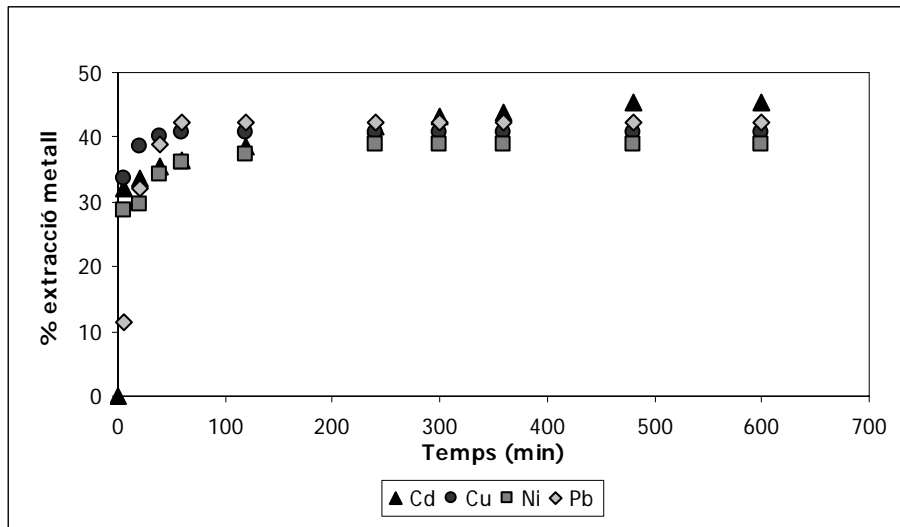


Figura 4. Percentatge d'adsorció de metall en funció del temps de contacte.

Com es pot veure a la figura 4, l'adsorció de metall sembla que succeeix en dues etapes. En els primers 60 minuts es va produir un ràpid augment del percentatge d'eliminació de metall de la solució. Aquesta etapa de ràpida adsorció va anar seguida d'un lent augment del percentatge d'adsorció durant les següents hores fins a assolir un valor constant. Aquesta segona etapa va durar més o menys temps depenent del metall. Així, si ens fixem en el temps que es va necessitar per assolir l'equilibri, en el cas del cadmi aquest temps va ser aproximadament de 10 hores, mentre que en el cas dels altres metalls, després de la primera hora de contacte ja s'havia assolit pràcticament l'equilibri. Tenint en compte aquests resultats, es va decidir utilitzar un temps de contacte de 12 hores en els següents assajos, per assegurar així que l'equilibri s'assoliria en tots els casos.

Si observem com es va produir la variació de pH de la solució en funció del temps, a la figura 5, podem veure com també la major variació de pH es va produir durant la primera hora de contacte, indicant-nos que existeix una relació entre l'adsorció de metall i el canvi de pH.

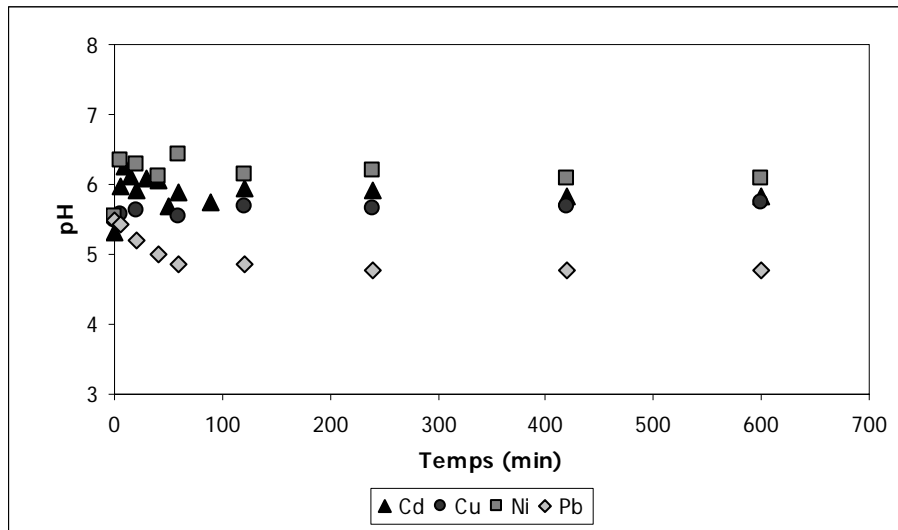


Figura 5. pH de les dissolucions de metall en funció del temps.

Cal remarcar que durant el procés d'adsorció, el pH de la solució del cadmi i el níquel va augmentar 0.5 unitats de pH, mentre que en el cas del plom va disminuir 0.7 unitats de pH i no es va observar cap variació de pH en el cas de l'adsorció de coure. Per tant, el pH final de la solució va ser diferent per cada metall. Com era d'esperar aquests valors varen coincidir amb els resultats de pH final obtinguts a pH inicial 5.5 quan es va estudiar l'efecte del pH inicial de la solució.

Tractament de les dades

Per conèixer la cinètica d'adsorció d'un sorbat en un sorbent, es poden utilitzar models matemàtics. Dels diferents models cinètics existents, es va escollir un dels models al qual les dades experimentals dels processos d'adsorció de metalls amb materials heterogenis ajusten millor. Aquest model és el model cinètic de pseudo-segon ordre proposat i Ho i col. (1996).

Aquest model es descriu amb la següent equació diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

on q_e i q_t són les capacitats d'adsorció a l'equilibri i en el temps t , respectivament (mol/g), k és la constant de velocitat d'adsorció de pseudo-segon ordre (g/mol min).

Separant les variables de l'equació (1):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (2)$$

i integrant l'equació (1) per les condicions inicials $t = 0$, $q_0 = 0$ s'obté.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (3)$$

Aquesta equació es pot expressar també com:

$$q_t = \frac{t}{1/kq_e^2 + t/q_e} \quad (4)$$

i es pot representar en la forma linealitzada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Si considerem que la velocitat inicial d'adsorció (mol/ g min) és:

$$h = kq_e^2 \quad (6)$$

amb l'equació 4 i 6 s'obté:

$$q_t = \frac{1}{1/h + t/q_e} \quad (7)$$

que es pot transformar en:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Les constants h i q_e es determinen gràficament representant t/q_t en front de t . Quan les dades experimentals segueixen el model de pseudo-segon, la representació d'aquestes dades s'ajusta a una recta.

Per determinar la cinètica d'adsorció dels metalls en el pinyol d'oliva es va determinar si el model de pseudo-segon ordre s'ajustava a les dades experimentals. Per això es van transformar les dades segons l'equació linealitzada del model, i representant el valor de t/q_t enfront del temps es van obtenir les gràfiques que es presenten a la següent figura.

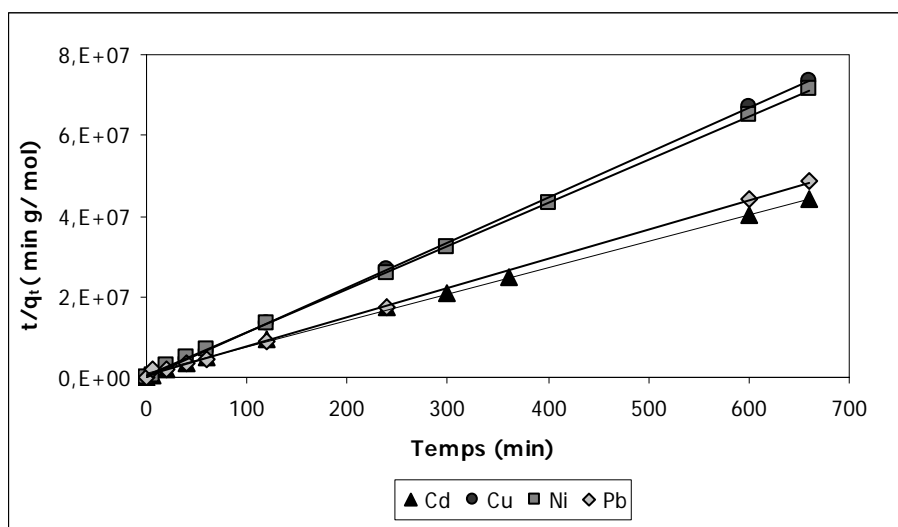


Figura 6. Representació de les dades d'adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) segons el model cinètic de pseudo-segon ordre.

A la figura podem observar com les diferents sèries de dades corresponents a l'adsorció dels quatre metalls en pinyol d'oliva s'ajusten a una recta, tal com ho reflecteixen els valors dels coeficients de regressió presentats a la taula 7. Aquest alt ajust ens indica que el procés d'adsorció dels metalls segueix una cinètica de pseudo-segon ordre. A partir de les equacions de les rectes obtingudes es van calcular els paràmetres cinètics, velocitat d'adsorció inicial (h) i quantitat de metall adsorbit a l'equilibri (q_e), que caracteritzen el procés i que es presenten a la taula 7.

Taula 7. Paràmetres cinètics del model de pseudo-segon ordre per l'adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II).

	C_i 10^{-4} (mol/L)	R^2	q_e 10^{-5} (mol/g)	h 10^{-6} (mol/g min)
Cd(II)	2.2	0.998	1.5	1.3
Pb(II)	2.3	0.999	1.3	2.1
Ni(II)	1.6	0.999	0.8	6.8
Cu(II)	1.5	0.999	0.9	17.3

Si es compara la quantitat de metall adsorbit a l'equilibri, l'adsorció més gran es va produir en el cas del Cd(II), seguit del Pb(II), el Ni(II) i el Cu(II). En canvi, si ens fixem en la velocitat inicial d'adsorció podem veure com el Cu(II) va ser el metall que es va adsorbir amb més rapidesa, seguit del Ni(II), el Pb(II) i el Cd(II). Per tant, tot i que el cadmi i el plom van ser els metalls que més es van adsorbir, la velocitat inicial en que es van adsorbir va ser més baixa que en el cas del níquel i el coure. Aquesta mateixa tendència que els metalls més ràpidament adsorbits presentaven una menor adsorció va ser també observada per Reddad *et al.*, 2002, en estudiar l'adsorció de metalls divalents en canya de sucre.

Per verificar el bon ajust del model de pseudo-segon ordre proposat a les dades experimentals es van calcular els punts teòrics corresponents a les corbes de les cinètiques d'adsorció utilitzant els paràmetres de la taula 7. A la figura 7 s'han

representat les corbes teòriques calculades juntament amb les dades experimentals d'adsorció de metall en funció del temps.

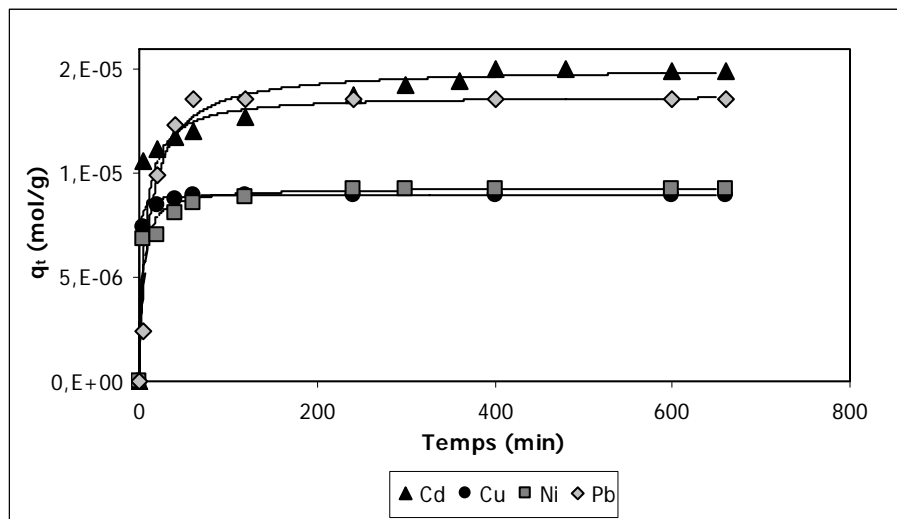


Figura 7. Quantitat de metall extret per gram de pinyol en funció del temps (símbols) i corbes obtingudes a partir dels valors calculats segons el model de pseudo segon ordre (línies).

A la figura es pot veure la bona correlació entre els valors experimentals i els calculats amb el model cinètic de pseudo-segona ordre. Aquest tipus de model cinètic ajusta en molts casos les cinètiques d'adsorció de metalls amb materials heterogenis, com és el cas de l'adsorció de metalls divalents amb turba (Ho *et al.*, 1996) o polpa de canya de sucre (Reddad *et al.*, 2002), o amb sagú (Quek *et al.*, 1998). Precisament, Ho, 2004 que va ser qui va proposar aquest model cinètic, ha publicat un article en el qual presenta una relació de diferents materials adsorbents la cinètica dels quals segueix el model de pseudo-segona ordre.

1.5.2.3. Influència del medi iònic

Els resultats corresponents a l'adsorció dels diferents metalls en el pinyol d'oliva en presència de les sals NaCl o NaClO₄ es presenten a les taules 8 i 9, respectivament. En aquestes taules es presenta el percentatge de metall extret en presència de diferent concentració de sals, referit a la quantitat extreta quan no hi havia presència de sals en la solució, valor considerat com a 100 % d'extracció.

Taula 8. Influència de la concentració de NaCl en solució en l'adsorció dels metalls.

[NaCl] (mol/L)	Cd(II) % adsorció	Pb (II) % adsorció	Ni(II) % adsorció	Cu(II) % adsorció
0.0	100	100	100	100
0.1	12.3	29.1	14.4	28.5
0.5	7.5	12.8	0.4	21.8
0.9	4.3	10.7	0.4	13.3

Taula 9. Influència de la concentració de NaClO_4 en solució en l'adsorció dels metalls.

$[\text{NaClO}_4]$ (mol/ L)	Cd(II) % adsorció	Pb (II) % adsorció	Ni(II) % adsorció	Cu(II) % adsorció
0.0	100	100	100	100
0.1	21.7	37.4	17.0	60.2
0.5	13.6	22.5	1.5	24.8
0.9	5.4	21.3	0.4	18.8

A les taules es pot veure que la presència de les dues sals en solució provoca una important disminució de l'adsorció dels metalls en totes les concentracions de sals assajades. Fins i tot a les concentracions més baixes (0.1 M), l'extracció de tots els metalls va disminuir més d'un 70% quan hi havia presència de NaCl en solució. Comparant metalls i concentracions de sal, la disminució de l'adsorció va ser lleugerament més important en presència de NaCl que de NaClO_4 . Aquest fet ens indica que la major contribució a la disminució de l'extracció de metall és causada per la presència de Na^+ en solució, atès que aquest catió es troba en totes dues sals. De totes formes cal tenir en compte que en el cas de la presència de NaCl en la solució, els Cl^- probablement també afecten a l'adsorció degut a la formació de clorocomplexos amb els metalls i per tant minvant la quantitat de cations de metall lliure en dissolució. També cal considerar que la presència de Cl^- en solució, juntament amb aquests metalls, a pH 5.5 provoca la disminució del metall lliure (M^{2+}) i l'aparició de clorocomplexes del metall $(\text{MCl}_n)^{n-2}$. Si es dibuixen les gràfiques de distribució d'espècies en solució dels metalls en funció del pH (Puigdoménech, 2001), a un pH 5.5 i en presència d'una concentració de clorurs de 0.1 mol/L, el metall en solució es troba en l'espècie metàl·lica MCl^+ en un 70% en el cas del Pb(II) i el Cd(II), i en un 25% en el cas del Cu(II) and Ni(II).

El fet que es produeixi una disminució en l'adsorció de metall quan en el medi hi ha presència de NaCl pot ser causat per una competència en l'adsorció que es crea entre els dos cations. De fet, alguns autors expliquen que aquesta és la principal causa (Lee i Yang, 1997). Altres autors però (Stumm i Morgan, 1996; Niu i Volesky, 2003), consideren que quan hi ha un augment de la força iònica del medi aquesta provoca una disminució de l'adsorció ja que, considerant que en l'adsorció entre el metall i el material intervenen forces d'atracció electrostàtiques, aquestes forces es veurien afectades per la presència d'altres sals en la solució. Cal pensar doncs, que en l'adsorció dels diferents metalls en el pinyol, els dos fenòmens podrien participar en la disminució de l'adsorció del metall en presència de les dues sals, a més de considerar també la disminució afegida per la formació de clorocomplexos, esmentada anteriorment, quan en el medi hi ha presència de NaCl.

La disminució en l'adsorció deguda a la presència de sals ha estat també observada per altres autors quan han estudiat l'adsorció de metalls divalents amb diferents materials. Aquest ha estat el cas, per exemple, de l'extracció de Cu(II) i Ni(II) amb rapa de raïm (Villaescusa *et al.*, 2004), o amb yohimbe i suro (Villaescusa *et al.*, 2000), Cu(II) amb turba (Ringqvist i Oborn, 2002), o de Cd(II), Cu(II) i Ni(II) amb canya de sucre (Reddad *et al.*, 2002).

1.5.2.4. Efecte de la concentració inicial

Els resultats dels assajos d'adsorció corresponents a dissolucions amb diferents concentracions inicials de metall es mostren a les taules 10 i 11. En aquestes taules es presenten els valors de concentració inicial i a l'equilibri de les solucions de Cd(II) i Cu(II), i Ni(II) i Pb(II), respectivament.

Taula 10. Influència de la concentració inicial de metall en l'adsorció de Cd(II) i Cu(II) en pinyol d'oliva. pH_i: 5.5

Cd (II)		Cu (II)	
C _i (10 ⁻³ mol/L)	C _e (10 ⁻³ mol/L)	C _i (10 ⁻³ mol/L)	C _e (10 ⁻³ mol/L)
0.3	0.1	0.3	0.1
0.8	0.5	0.7	0.4
1.6	1.2	1.4	1.1
2.6	2.2	2.3	2.0
5.4	4.7	4.7	4.3
8.2	6.2	7.1	6.7
16.3	15.4	14.3	13.8

Taula 11. Influència de la concentració inicial de metall en l'adsorció de Ni(II) i Pb(II) en pinyol d'oliva. pH_i: 5.5.

Ni (II)		Pb (II)	
C _i (10 ⁻³ mol/L)	C _e (10 ⁻³ mol/L)	C _i (10 ⁻³ mol/L)	C _e (10 ⁻³ mol/L)
0.3	0.1	0.3	0.1
0.7	0.4	0.7	0.4
1.5	1.2	1.5	1.1
2.6	2.2	2.4	1.9
4.9	4.5	4.4	3.9
7.9	7.4	6.7	6.2
15.6	15.1	13.6	12.9

Tractament de les dades

A partir de les dades experimentals es van obtenir les isoterms d'adsorció corresponents a l'adsorció dels quatre metalls en el pinyol d'oliva. Així, es va representar la quantitat de metall adsorbit versus la concentració de metall que restava en solució. Una vegada obtingudes les isoterms, es va comprovar si les dades experimentals seguien algun model d'isoterma.

Els dos models d'isoterms d'adsorció més extensament utilitzats en l'extracció d'un únic component són els corresponents a les equacions de Langmuir (1915) i Freundlich i col. (1939) (Serarols, 2000). Els dos models descriuen una ampla

gamma d'equilibris d'adsorció i permeten una interpretació física senzilla de com es produeixen les interrelacions entre una substància adsorbida i una fase que adsorbeix. Aquests models d'equilibri que s'estableixen són vàlids per les condicions que es modelen, però els resultats no poden ser extrapolables quan es varien les condicions del medi.

Isoterma de Langmuir

El model de Langmuir va ser originàriament desenvolupat per representar la quimisorció. Aquest model es basa en les interaccions adsorbent-adsorbat i no té en compte les agrupacions moleculars ni les variacions de l'energia de la interacció amb l'adsorbent. Per aplicar la isoterma d'adsorció de Langmuir cal 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 i l'afinitat de cada lloc d'interacció per les molècules de solut és la mateixa.
- No es tenen en compte les interaccions entre les molècules adsorbides.
- Les molècules de solut adsorbides estan localitzades, i per tant, no es mouen sobre la superfície.

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

$$q_e = \frac{q_{\max} C_e b}{1 + b C_e} \quad (9)$$

On q_{\max} és la capacitat màxima adsorbida de solut per unitat de pes d'adsorbent i b la constant de Langmuir relacionada amb l'energia d'adsorció que reflecteix quantitativament l'afinitat entre l'adsorbent i el l'adsorbat. Quant més alt és el valor de b , més afinitat i més fortaleza d'unió existeix entre el solut i l'adsorbent. q_e i C_e són els valors d'extracció d'adsorbat i concentració de la dissolució respectivament, en les condicions d'equilibri per cada concentració.

El càlcul de q_e es realitza a partir de les dades experimentals de la següent forma:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{w} \quad (10)$$

On V és el volum de la dissolució, C_i i C_e són les concentracions inicials i a l'equilibri, respectivament i w el pes d'adsorbent.

Per a poder determinar els valors q_{\max} i b per cada parella adsorbat-adsorbent es linealitzava l'equació 9 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (11)$$

Representant C_e / q_e respecte C_e es troba el valor de $1 / bq_{\max}$ com a ordenada en l'origen i $1 / q_{\max}$ com a valor del pendent de la recta.

El valor de q_{\max} és la quantitat màxima adsorbida de solut per unitat de pes d'adsorbent, i està relacionada amb la màxima capacitat d'adsorció i el valor de b és una constant empírica relacionada amb l'energia o entalpia neta d'adsorció del sistema que indica l'afinitat entre el solut i l'adsorbent. Quan més alt és el valor de b , més afinitat i més fortaleza existeix entre el solut i l'adsorbent.

Isoterma de Freundlich

L'expressió de Freundlich és un cas especial per energies superficials heterogènies en que el terme b de l'equació de Langmuir (equació 9) varia en funció de la superfície coberta, a causa de variacions del calor d'adsorció. Per tant, en aquests casos, es considera que la superfície d'adsorció és heterogènia i les interaccions entre l'adsorbat i l'adsorbent no sempre són iguals.

Aquesta isoterma es pot aplicar quan es compleixen les dues següents premisses:

- No hi ha associació o dissociació de molècules després de ser adsorbides a la superfície de l'adsorbent.
- No hi ha adsorció química.

Per tant, la isoterma de Freundlich serà vàlida quan l'adsorció sigui només un procés físic i no hi hagi un canvi en la configuració de les molècules quan han estat adsorbides.

L'equació empírica de Freundlich es defineix com:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (12)$$

On q_e i C_e són els valors d'extracció d'adsorbat i concentració de la dissolució respectivament, en les condicions d'equilibri per cada concentració, K és una

constant d'equilibri i n és una constant referida a l'energia d'adsorció entre l'adsorbent i l'adsorbat

L'equació (12) pot ser linealitzada a partir de la seva expressió en forma de logaritmes:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (13)$$

Aquesta linealització ens permet determinar la constant K , que és una indicació de la capacitat d'adsorció i el valor $1/n$ que indica la intensitat de l'adsorció.

L'estudi d'aquests diferents paràmetres, permet conèixer el comportament d'un material adsorbent en front l'adsorció d'un o varis metalls en solució, a més, de donar-nos informació sobre la naturalesa de la interacció entre el metall i el sòlid adsorbent.

Les isoterms experimentals obtingudes es van modelar segons aquests dos model d'isoterms. Per tal de comprovar l'ajust del model es van representar les dades experimentals segons les equacions linealitzades dels dos models. A les figures 8 i 9 es poden observar les gràfiques corresponents a les dades experimentals expressades segons les equacions linealitzades de Langmuir i Freundlich, respectivament.

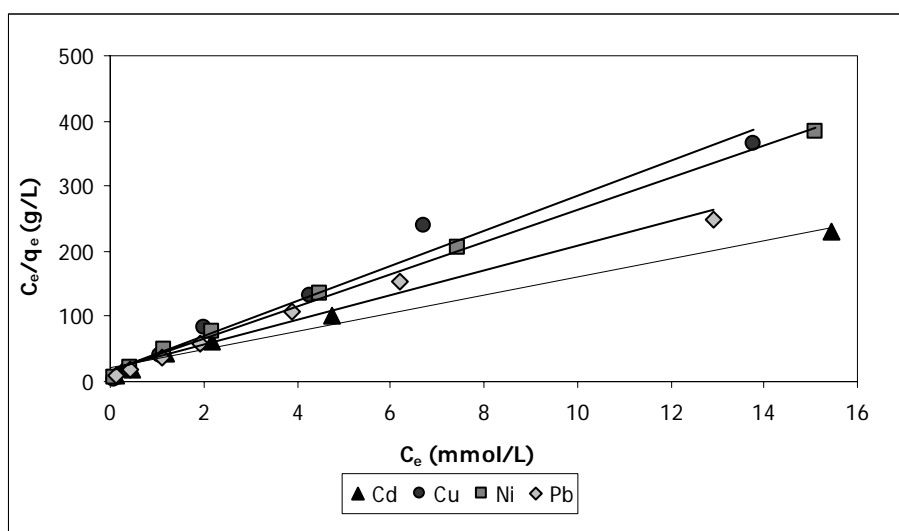


Figura 8. Representació gràfica de les dades d'equilibri d'adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) segons l'equació linealitzada del model d'isoterma de Langmuir.

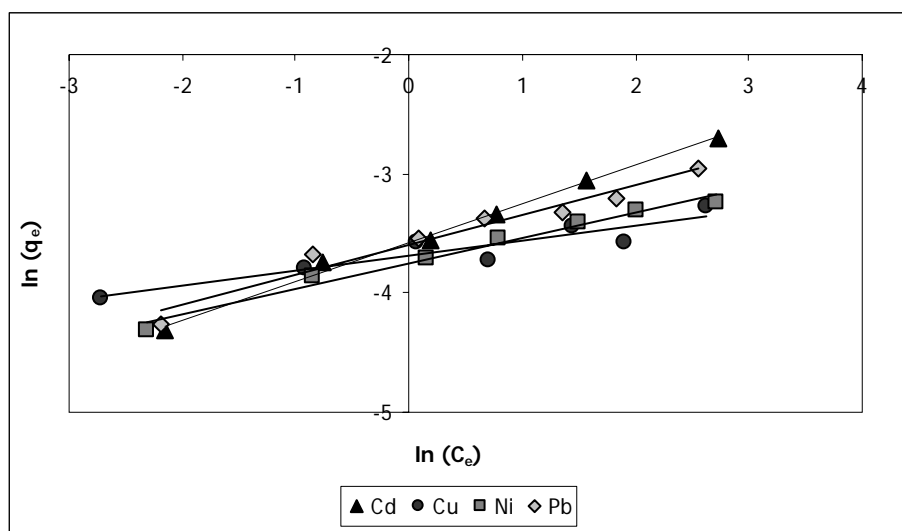


Figura 9. Representació gràfica de les dades d'equilibri d'adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) segons l'equació linealitzada del model d'isoterma de Freundlich.

A les figures 8 i 9 es pot veure com les dades experimentals s'ajusten de forma adequada a dues rectes. A partir de les equacions de les rectes obtingudes en cada cas, es van calcular els paràmetres corresponents a la isoterma per a cada metall. Aquests resultats es presenten a la taula 12 en la qual es pot observar que el coeficient de correlació corresponent a l'ajust de les dades a una recta és en el model d'isoterma de Langmuir és lleugerament més alt que al de Freundlich pel que fa l'adsorció de Pb(II), Ni(II) i Cu(II). En canvi, en el cas de l'adsorció del Cd(II), el coeficient de correlació és més elevat en l'ajust segons el model de Freundlich.

Taula 12. Paràmetres de la isoterma de Langmuir i Freundlich per l'adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) en pinyol d'oliva.

	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} $10^{-5}(\text{mol/g})$	b $10^3(\text{L/mol})$	R^2	$K \cdot 10^{-5}$	n	R^2
Cd(II)	7.219	0.648	0.982	26.148	3.087	0.994
Pb(II)	5.284	1.048	0.979	15.277	4.011	0.958
Ni(II)	4.033	1.586	0.997	10.274	4.687	0.980
Cu(II)	3.733	1.534	0.974	6.032	7.834	0.860

Observant els resultats de la taula podem veure com el pinyol presenta una capacitat màxima d'adsorció diferent per cada metall. De fet, la capacitat màxima d'adsorció pels metalls estudiats segueix, de major a menor, el següent ordre: Cd(II)>Pb(II)>Ni(II)>Cu(II). Si observem els valors b de la taula, podem veure que, el material presenta una major afinitat pel Ni(II) i el Cu(II) que pels altres dos metalls i que en el cas del Cd(II), tot i ser el metall adsorbit en més quantitat, és pel que el material presenta una menor afinitat. Aquest ordre creixent de quantitat de metall adsorbida coincideix amb l'ordre observat quan es van ajustar les dades cinètiques d'adsorció dels quatre metalls al model de pseudo-segon ordre.

Per verificar l'ajust dels models d'isotermes a les dades experimentals es van calcular les corbes teòriques a partir dels paràmetres de la taula 12, i es van representar juntament amb els valors experimentals. Les representacions corresponents a les isotermes del model de Langmuir i Freundlich es poden veure a les figures 10 i 11, respectivament.

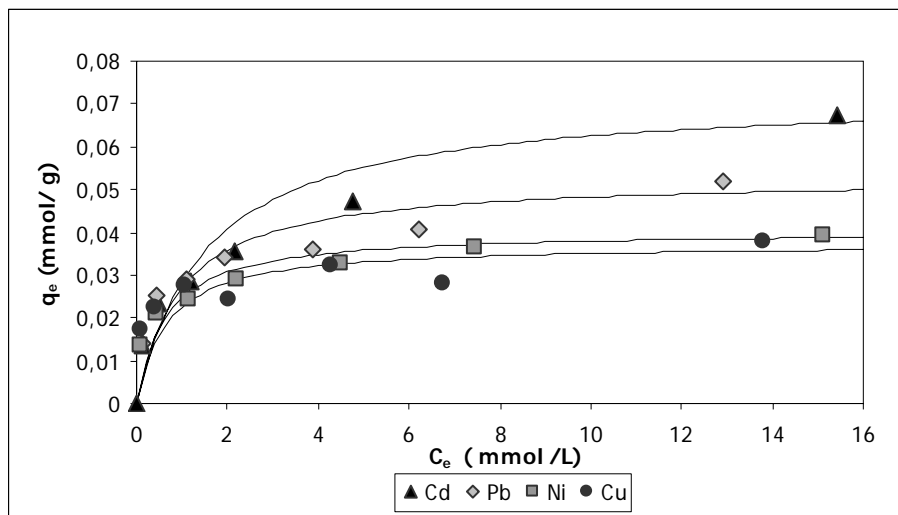


Figura 10. Isotherma d'adsorció per Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) en pinyol d'oliva. Dades experimentals (símbols) i dades calculades segons el model de Langmuir (-).

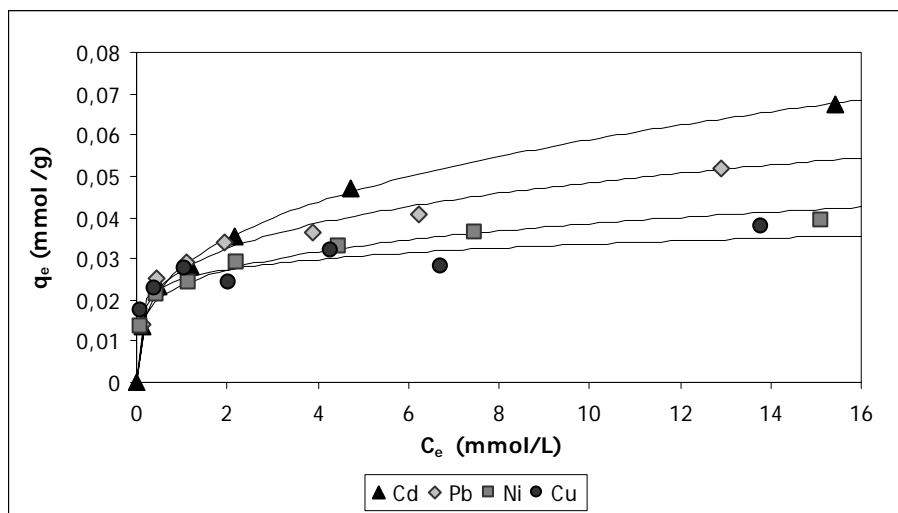


Figura 11. Isotherma d'adsorció per l'adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) amb pinyol d'oliva. Dades experimentals (símbols) i dades teòriques calculades segons el model d'isoterma de Freundlich (-).

A les figures es pot veure com, efectivament, els dos models d'isoterma s'ajusten prou bé a les dades experimentals. Els valors de capacitat màxima i afinitat obtinguts en aquest treball a partir de la Isotherma de Langmuir s'han comparat amb els valors trobats a la bibliografia per a altres adsorbents de característiques similars al pinyol d'oliva. Els valors d'aquests dos paràmetres juntament amb la referència bibliogràfica corresponent es presenten a la taula 13.

Taula 13. Comparació del valors dels paràmetres de Langmuir obtinguts per l'adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) en aquest treball amb alguns dels valors trobats a la bibliografia.

	Cd(II)		Pb(II)		Ni(II)		Cu(II)		Font
	$q_{\max} 10^{-5}$ (mol/g)	$b 10^3$ (L/mol)	$q_{\max} 10^{-5}$ (mol/g)	$b 10^3$ (L/mol)	$q_{\max} 10^{-5}$ (mol/g)	$b 10^3$ (L/mol)	$q_{\max} 10^{-5}$ (mol/g)	$b 10^3$ (L/mol)	
Pinyol d'oliva	7.2	0.65	5.2	1.05	4.0	1.59	3.7	1.53	Aquest treball
Suro					7.0	32.0	4.7	11.0	Villaescusa <i>et al.</i> , 2000
Panotxa blat de moro	25.0 ⁺		27.0 ⁺		42.0 ⁺		45.0 ⁺		Vaughan <i>et al.</i> , 2001
Pinyol de dàtil	5.8	4.40							Banat <i>et al.</i> , 2003
Rapa de raïm					18.0	1.37	15.0	1.46	Villaescusa <i>et al.</i> , 2004
Serradures d'arc			1.5	103.35			2.8	20.38	Yu <i>et al.</i> , 2000
Clova cacauet	5.3	13.2	18.8	18.7			4.8	12.0	Brown <i>et al.</i> , 2000
Serradures de pi	17.6	6.40	10.7	10.77					Taty-costodes <i>et al.</i> , 2003
Serradures d'avet	1.1	*	2.1	*	1.0	*	1.7	*	Marin i Ayele, 2002
Yohimbe					15.1	61.6	15.0	16.0	Villaescusa <i>et al.</i> , 2000

⁺ Adsorció a concentració inicial 20 mM.

* Valors no indicats

Si es comparen els valors de capacitat màxima d'adsorció del pinyol d'oliva amb els d'altres materials de naturalesa semblant es pot veure que en la majoria dels casos, els resultats d'adsorció obtinguts amb d'altres adsorbents superen la capacitat màxima dels residus de pinyol d'oliva. Cal dir però, que mentre que alguns dels materials emprats per altres autors presenten una densitat baixa, com és el cas de la clova de cacauet (0.12 g/cm^3 (Brown *et al.*, 2000)) o la panotxa de blat de moro (0.3 mg/cm^3 (Vaughan *et al.*, 2001)), el pinyol d'oliva té una densitat molt més elevada (1.25 mg/cm^3). Considerant aquest fet, a igual volum de material, amb el pinyol d'oliva s'aconseguirien millors resultats d'adsorció que amb alguns dels materials presentats a la taula 13.

1.5.2.5. Adsorció dels metalls en mescleres binàries.

Els resultats de l'adsorció conjunta de dos metalls en el pinyol d'oliva es presenten a les següents taules (taules 14-18). A cada taula es mostren la concentració inicial i la concentració després de l'adsorció de cadascun dels metalls presents a la solució.

Taula 14. Mescla Cd-Cu. Concentracions de Cd i Cu inicials i després de l'adsorció en pinyol d'oliva.

Cd (II)		Cu (II)	
C_i (mmol/L)	C_f (mmol/L)	C_i (mmol/L)	C_f (mmol/L)
0.3	0.2	0.3	0.1
1.4	1.3	1.3	1.1
5.1	4.1	4.9	3.8
8.2	6.1	7.9	5.8
13.1	12.2	12.6	11.8

Taula 15. Mescla Cd-Ni. Concentracions de Cd i Ni inicials i després de l'adsorció en pinyol d'oliva.

Cd (II)		Ni (II)	
C_i (mmol/L)	C_f (mmol/L)	C_i (mmol/L)	C_f (mmol/L)
0.3	0.2	0.3	0.2
0.6	0.4	0.5	0.4
1.4	1.2	1.4	1.3
2.9	2.6	2.9	2.7
5.1	4.7	4.9	4.6
6.9	6.6	7.5	7.2
16.6	16.2	14.3	14.2

Taula 16. Mescla Cd-Pb. Concentracions de Cd i Pb inicials i després de l'adsorció en pinyol d'oliva.

Cd		Pb	
C _i (mmol/L)	C _f (mmol/L)	C _i (mmol/L)	C _f (mmol/L)
0.3	0.2	0.2	0.04
0.63	0.5	0.5	0.2
5.12	4.8	1.3	0.9
8.15	7.8	6.1	5.7
16.8	16.4	15.0	14.6

Taula 17. Mescla Cu-Ni. Concentracions de Cu i Ni inicials i després de l'adsorció en pinyol d'oliva.

Cu		Ni	
C _i (mmol/L)	C _f (mmol/L)	C _i (mmol/L)	C _f (mmol/L)
0.2	0.1	0.3	0.2
0.5	0.3	0.6	0.5
1.3	1.0	1.5	1.3
4.0	3.7	4.9	4.8
5.9	5.6	7.6	7.5
12.2	11.6	13.7	13.5

Taula 18. Mescla Cu-Pb. Concentracions de Cu i Pb inicials i després de l'adsorció en pinyol d'oliva.

Cu		Pb	
C _i (mmol/L)	C _f (mmol/L)	C _i (mmol/L)	C _f (mmol/L)
0.2	0.1	0.2	0.05
0.4	0.3	0.5	0.2
1.3	1.2	1.3	1.0
2.5	2.4	2.7	2.1
4.0	3.9	4.5	4.1
6.2	6.0	7.7	7.2
12.1	11.9	13.7	13.0

Taula 19. Mescla Ni-Pb. Concentració inicial i final de metall de la mescla binària Ni-Pb en contacte amb el pinyol d'oliva.

Ni		Pb	
C _i (mmol/L)	C _f (mmol/L)	C _i (mmol/L)	C _f (mmol/L)
0.3	0.2	0.2	0.03
0.6	0.5	0.5	0.2
3.0	2.8	2.7	2.2
7.4	7.3	7.3	6.6
13.7	13.7	15.2	14.5

A partir de les dades presentades en les taules anteriors es va calcular la quantitat de cadascun dels metalls de la mescla binària adsorbida en el pinyol. Quan es van comparar aquestes quantitats amb les quantitats de metall adsorbit de cadascun d'ells quan es trobaven de forma individual en la solució, es va observar que, en alguns casos, la presència d'un altre metall no afectava a l'adsorció de l'altre i en canvi, en altres casos, tots dos metalls en la mescla es veien afectats per la presència de l'altre. A tall d'exemple a les figures 12(a) i 12(b) es mostren els resultats obtinguts per les mescles Cu(II)-Pb(II) i Cu(II)-Ni(II), respectivament. Tal com es pot veure en la figura 12(a) l'adsorció de plom no es va veure pràcticament influenciada per la presència de coure en solució. Per contra, la presència de plom va fer disminuir dràsticament l'adsorció de coure. Aquest efecte es va presentar també en algunes altres mescles binàries sobretot en les que el plom hi era present. En canvi, el cas dels resultats obtinguts per la mescla binària Cu(II)-Ni(II) presentats en la figura 12(b), és un clar exemple de la influència d'un i altre metall en l'adsorció del segon. Aquest fet sembla indicar que es produeix una competència entre els metalls per ser adsorbits sobre el material.

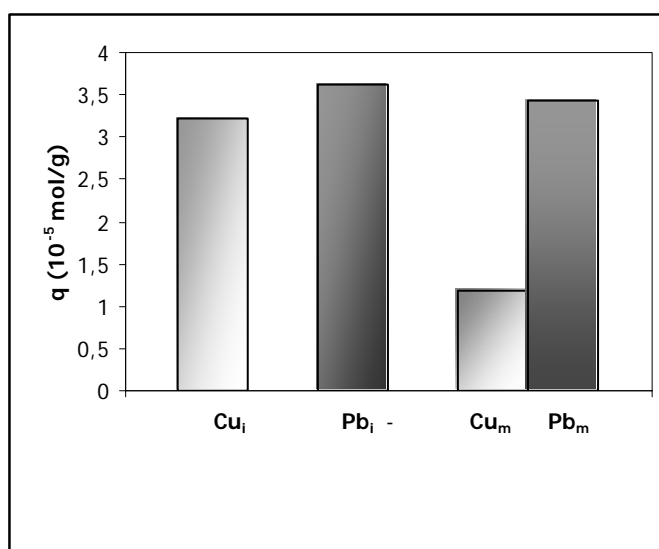


Figura 12 (a). Adsorció de Cu(II) i Pb(II) en pinyol d'oliva quan es troben individualment (i) o formant part d'una mescla binària (m), per la mateixa concentració inicial de Cu(II) i Pb(II), $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

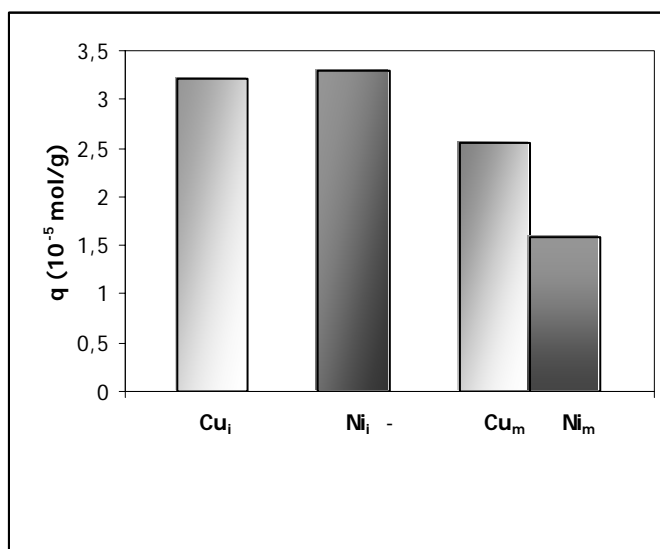


Figura 12 (b). Adsorció de Cu(II) i Ni(II) en pinyol d'oliva quan es troben individualment (i) o formant part d'una mescla binària (m), per la mateixa concentració inicial de Cu(II) i Ni(II), $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Tractament de les dades

Les dades experimentals corresponents a les isoterms dels metalls quan es troben en mescles binàries es varen tractar per tal de determinar si aquestes s'ajustaven al model ampliat de Langmuir (Al-Asheh *et al.*, 1998), el qual es pot escriure com

$$q_1 = \frac{q_{\max 1} b_1 C_{\text{eq}1}}{1 + b_1 C_{\text{eq}1} + b_2 C_{\text{eq}2}} \quad (14)$$

$$q_2 = \frac{q_{\max 2} b_2 C_{\text{eq}2}}{1 + b_1 C_{\text{eq}1} + b_2 C_{\text{eq}2}} \quad (15)$$

on q_1 i q_2 són les quantitats de metall adsorbit per unitat de massa pel primer i segon component, respectivament, $C_{\text{eq}1}$ i $C_{\text{eq}2}$ són les concentracions a l'equilibri, $q_{\max 1}$ i $q_{\max 2}$ representen la capacitat màxima d'adsorció i b_1 i b_2 són les constants d'afinitat de Langmuir pel primer i el segon component de la mescla, respectivament. Utilitzant el programa SPSS 10.1 per Windows es van calcular els paràmetres del model aplicant el mètode dels mínims quadrats, és a dir, es va minimitzar la suma d'errors quadràtics (SSR) (Meyers, 1990):

$$\text{SSR} = \sum_{i=1}^N \left[\left(q_{1i} - \frac{q_{\max 1} b_1 C_{\text{eq}1i}}{1 + b_1 C_{\text{eq}1i} + b_2 C_{\text{eq}2i}} \right)^2 + \left(q_{2i} - \frac{q_{\max 2} b_2 C_{\text{eq}2i}}{1 + b_1 C_{\text{eq}1i} + b_2 C_{\text{eq}2i}} \right)^2 \right] \quad (16)$$

Els resultats obtinguts segons el model es presenten a la taula 20, on es poden veure la capacitat màxima d'adsorció de cada metall que forma la mescla, juntament amb l'afinitat que presenta cadascun d'ells i el valors de SSR.

Taula 20. Paràmetres de la isoterma ampliada de Langmuir per l'adsorció en pinyol d'oliva de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) en mescles binàries.

	$q_{\max} 10^{-5}$ (mol g ⁻¹)	$b_1 10^3$ (L mol ⁻¹)	$b_2 10^3$ (L mol ⁻¹)	SSR
Cu(II)	3.972	1.671		3.298
Cd(II)	6.533		0.820	8.326
Cu(II)	4.284	2.507		5.643
Ni(II)	4.919		0.905	3.696
Cu(II)	5.064	0.663		6.600
Pb(II)	5.258		2.220	8.485
Ni(II)	3.883	1.439		2.985
Cd(II)	6.521		0.848	2.522
Ni(II)	5.216	0.558		4.524
Pb(II)	4.941		3.700	7.037
Cd(II)	6.767	0.715		3.476
Pb(II)	4.751		2.086	2.822

El primer que cal destacar dels resultats de la taula és que en tots els casos, la suma de els capacitats totals dels dos components de la mescla va donar sempre entre 9.2 i 11.5 10⁻⁵ mols/g de pinyol. Així, semblaria que aquest valor representaria la capacitat màxima d'adsorció total que té el pinyol d'oliva en aquestes condicions experimentals independentment de la mescla binària. Si es comparen els valors de q_{\max} obtinguts pels diferents metalls quan es troben en mescles binàries amb el valor obtingut quan el metall es troba tot sol en solució, els valors difereixen lleugerament. Cal recordar que els valors de capacitat màximes determinats en els metalls quan es trobaven de forma individual van ser 7.219x10⁻⁵, 5.284x10⁻⁵, 4.033x10⁻⁵ i 3.733x10⁻⁵ (mol/g) per l'adsorció del Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) respectivament. Per tant, tot i que s'observen lleugeres diferències, cal dir que la capacitat d'adsorció de cap dels metalls estudiats no varia sensiblement si es troba en mescla o de forma individual. Cal però tenir en compte que l'ajust de les dades experimentals al model confirma que s'estableix una certa competència entre els diferents metalls.

Si es comparen els valors de l'afinitat que presenta el material pels diferents metalls quan es troben en mescla binària i tot sols en dissolució, s'observa un augment de l'afinitat del material per un metall determinat quan aquest es troba en presència d'un altre. Aquest efecte succeeix per a tots els metalls, excepte en el cas del coure, en que la presència de plom fa disminuir l'afinitat del material cap a ell, i del níquel en l'afinitat del pinyol disminueix en tots els casos en presència de qualsevol dels altres metalls.

Una manera de presentar els equilibris d'adsorció en mescles binàries és a través de la representació en tres dimensions de les isoterms d'adsorció, on l'extracció d'un metall es representa en funció de la concentracions d'equilibri dels dos metalls.

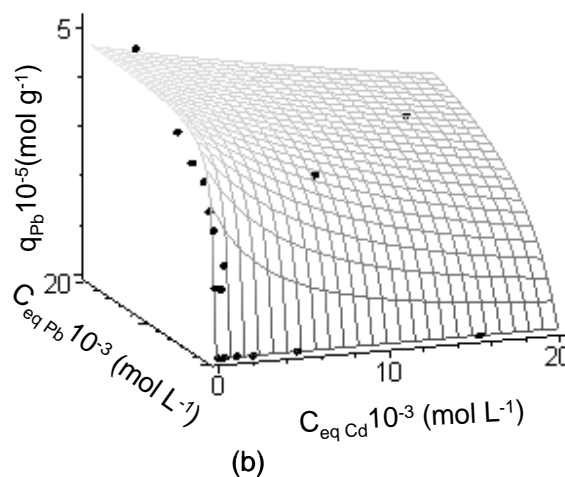
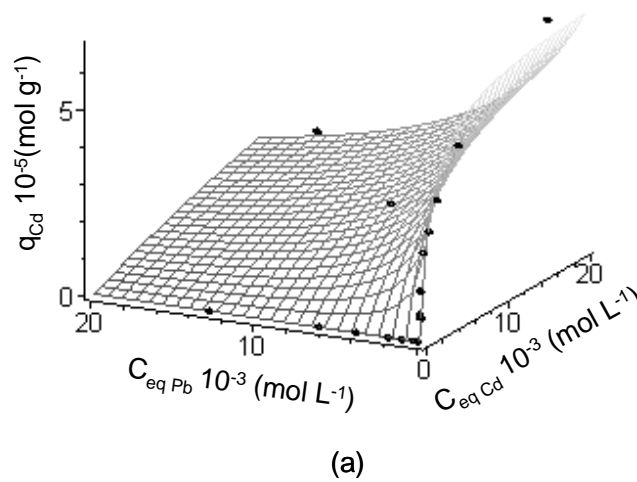


Figura 13. Isothermes d'adsorció de la mescla binària Cd(II)-Pb(II). Valors experimentals (símbols) i les dades obtingudes amb el model ampliat de Langmuir (línies). (a) adsorció de Cd(II) i (b) adsorció de Pb(II).

A tall d'exemple, a les figures 13(a) i (b) es mostren les representacions de les isoterms del cadmi i el plom en sistema binari. A la figura 13(a) s'ha representat l'adsorció de cadmi i en la 13(b) l'adsorció de plom, en tots dos casos en funció de les dues concentracions de metall en equilibri. Com es pot veure a les figures, en tots dos casos els punts experimentals s'ajusten adequadament a la superfície d'isoterma d'adsorció obtinguda a través del model.

Per confirmar que les superfícies proposades descriuen correctament el model, els valors d'adsorció calculat segons el model (q_{calc}) s'han representat enfront dels valors d'adsorció determinats experimentalment (q_{exp}), que es poden observar a la figura 14 (a) i (b), corresponents a l'adsorció del cadmi i el plom, respectivament.

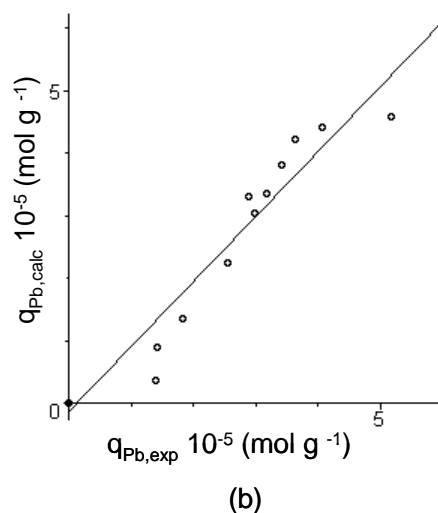
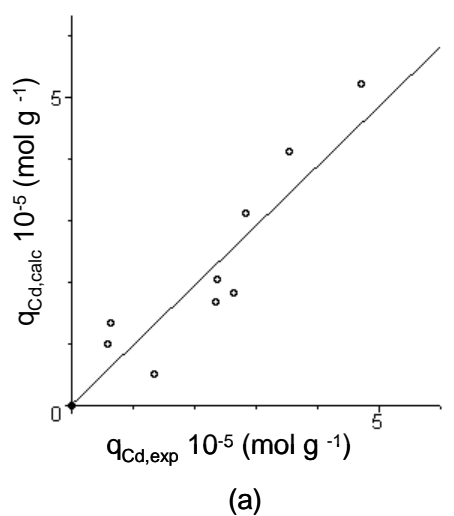


Figura 14. Valors de d'adsorció a l'equilibri calculats, enfront dels valors experimentals. (a) adsorció de Cd(II) i (b) adsorció de Pb(II).

De les figures es desprèn que existeix una bona correspondència entre els valors d'adsorció calculats segons el model i els valors obtinguts experimentalment. De fet, les equacions de les rectes obtingudes van ser $q_{\text{cal}} = 0.969 q_{\text{exp}} + 0.013 \times 10^{-5}$ ($R^2 = 0.973$) i $q_{\text{cal}} = 1.038 q_{\text{exp}} + 0.124 \times 10^{-5}$ ($R^2 = 0.974$) per cadmi i plom, respectivament. Aquests resultats ens confirmen que les dades s'ajusten de forma adequada al model, ja que aquestes s'ajusten a unes rectes que són properes a la bisectriu del primer quadrant (pendent propera a la unitat). En la resta de dades corresponents a les altres mescules de metalls, també es van obtenir valors de coeficients de correlació elevats entre els valors calculats i els experimentals, en tots els casos superiors a 0.96 i rectes properes a la bisectriu.

1.5.2.6. Desorció de metall del pinyol d'oliva

Els resultats de la desorció de cadascun dels metalls del pinyol d'oliva es mostren a les taules 21, 22 corresponents a la desorció de Cd(II), Cu(II) Ni(II) i Pb(II), amb HCl o EDTA, respectivament. Els resultats que es mostren a les taules són el metall total desorbit després de tres contactes amb l'agent reextractant a cada concentració indicada.

Taula 21. Percentatge de metall desorbit després de tres contactes amb diferents solucions d'HCl. Quantitat inicial de metall en el pinyol: 2.5×10^{-5} mols/g

HCl (mol L ⁻¹)	% Desorció			
	Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)	Cu(II)
1.0×10^{-4}	8.5	28.0	14.0	16.7
1.0×10^{-3}	33.2	56.6	36.4	30.2
1.0×10^{-2}	39.1	63.2	25.8	44.3
1.0×10^{-1}	49.2	68.2	33.1	57.2

Taula 22. Percentatge de metall desorbit després de tres contactes amb diferents solucions de EDTA. Quantitat inicial de metall en el pinyol: 2.5×10^{-5} mols/g

EDTA (mol L ⁻¹)	% Desorció			
	Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)	Cu(II)
5.0×10^{-4}	35.7	34.8	23.2	38.6
1.0×10^{-3}	37.0	45.2	27.4	43.1
5.0×10^{-3}	41.9	46.0	33.8	49.6
1.0×10^{-2}	43.8	53.5	32.6	50.1

Dels resultats de les taules es pot veure que amb cap dels agents reextractants utilitzats es va poder desorbit totalment el metall del pinyol d'oliva, ni tant sols després de tres contactes. En general, un augment de la concentració d'agent

reextractant va comportar una augment de la quantitat de metall desorbit, i a les concentracions més elevades (0.1M HCl i 0.01M EDTA), els percentatges de desorció finals van ser semblants. A les taules es pot observar també el diferent comportament en la desorció de cadascun dels metalls, de manera que per una mateixa concentració de reextractant, el percentatge de desorció varia significativament d'un metall a l'altre. Per exemple, amb l'HCl 0.1M, el percentatge de desorció del Pb(II) va ser quasi del 70%, mentre que en el cas del Ni(II) no va superar el 32%.

La desorció del material amb aquests agents reextractants utilitzats no ha estat prou efectiva, primerament perquè no s'ha aconseguit extreure el 100% del metall del pinyol d'oliva, però a més, per aconseguir percentatges elevats d'extracció cal fer els tractaments diverses vegades i això comporta una dilució important. Si a més, tenim en compte que el material utilitzat és un residu de baix cost, podem pensar que, tant des del punt de vista econòmic com operatiu, la millor opció és no reaprofitar el material adsorbent una vegada utilitzat per l'extracció de metalls.

1.5.3. Mecanisme de bescanvi iònic

Els resultats de l'evidència d'un mecanisme de bescanvi iònic en l'adsorció de metalls divalents en el pinyol d'oliva es mostren a les següents taules. A la taula 23, es mostren les quantitats de metall adsorbit per gram de pinyol, i les concentracions dels diferents cations alliberats després del contacte amb aigua milli-Q i amb les diferents solucions de metall.

Taula 23. Quantitat de metall adsorbit i quantitat de Mg, K⁺ i Ca²⁺ alliberat del pinyol d'oliva després del contacte amb les diferents solucions de metall.

	Total metall adsorbit (mmol/g)				Total cations alliberats (mmol/L)		
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Blanc					0.010	0.176	0.039
Cd(II)	8.0 · 10 ⁻²				0.062	0.259	0.412
Pb(II)		7.0 · 10 ⁻²			0.076	0.259	0.471
Ni(II)			3.4 · 10 ⁻²		0.133	0.240	0.389
Cu(II)				2.5 · 10 ⁻²	0.065	0.261	0.527

Com es pot veure a la taula, quan es va produir adsorció de metall es va produir un important augment d'alliberament de cations a la solució. El catió que va aparèixer a la solució amb més quantitat va ser el Ca²⁺, fet que podem considerar normal ja que és el catió majoritari en la composició del pinyol d'oliva, tal i com ja hem esmentat anteriorment (Blanco López *et al.*, 2000).

A la següent taula es mostren els mateixos resultats que a la taula 23, però en aquest cas, la quantitat de metall adsorbit i la de cations alliberats s'ha expressat en mil·liequivalents de metall per gram de pinyol d'oliva. En aquesta taula es mostra també la relació entre els equivalents de metall adsorbit respecte als equivalents de cations totals alliberats ($R_{M/C}$). Cal esmentar que, per fer els càlculs, no s'han restat

els valors del blanc ja que, en el cas de l'aigua, l'alliberament d'aquests cations no ha estat causat per l'entrada del metall.

Taula 24. Quantitat de Mg, K⁺ i Ca²⁺ alliberat del pinyol d'oliva després del contacte amb les solucions de metall.

	Total metall adsorbit (meq/g)				Total cations alliberats (meq/g)			R _{M/C}
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Cd(II)	0.160				7.7 10 ⁻³	6.2 10 ⁻³	5.6 10 ⁻²	2.3
Pb(II)		0.140			9.8 10 ⁻³	6.4 10 ⁻³	6.4 10 ⁻²	1.7
Ni(II)			0.068		1.8 10 ⁻²	4.8 10 ⁻³	5.3 10 ⁻²	0.9
Cu(II)				0.049	8.3 10 ⁻³	6.5 10 ⁻³	2.1 10 ⁻²	1.4

Dels resultats de la taula cal destacar que en el cas del Cu(II) i especialment el cas del Ni(II), els resultats de la relació entre metall adsorbit i cations alliberats s'aproxima molt a la unitat, fet que ens indica que l'adsorció d'aquests metalls es pot produir per un bescanvi iònic entre el metall i els cations originàriament presents en el pinyol. En el cas del cadmi i el plom, però, la relació entre els dos valors és molt més elevada i per tant, tot i que no podem descartar que el bescanvi iònic sigui un dels principals mecanismes d'adsorció d'aquest metalls, hem de considerar que també hi intervé algun altre mecanisme.

1.5.4. Anàlisi CP-MAS¹³C NMR

Encara que hi ha a la bibliografia un cert nombre d'anàlisis per CP-MAS¹³C NMR de diferents materials de plantes lignificades i de materials cuticulars, no es va trobar cap referència bibliogràfica relativa a la determinació dels principals grups funcionals del pinyol d'oliva. En la figura 15 es presenta l'espectre d'una mostra de pinyol d'oliva abans i després del tractament amb solucions de Ni(II), Cu(II) i Cd(II).

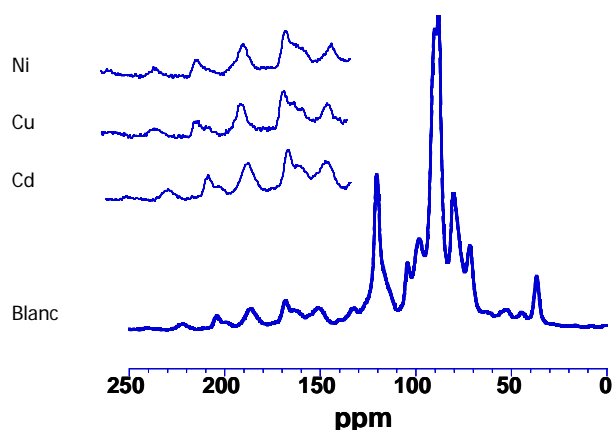


Figura 15. Espectre CP-MAS del pinyol d'oliva original i amb Cd(II), Cu(II) i Ni(II) adsorbit sobre la seva superfície.

Tal com es pot veure a la figura 15, apareixen les ressonàncies típiques de la cel·lulosa, hemicel·lulosa i dels components polimèrics de la lignina. Les assignacions dels senyals s'han realitzat d'acord amb les dades de CP-MAS¹³C-NMR de materials lignocel·lulòsics trobades a la bibliografia (Hatfield *et al.*, 1987; Kolodziejcki i Maciel, 1982; Browning, 1975) i s'han presentat a la taula 25.

Taula 25. Desplaçaments químics observats per ¹³C-RMN

Tipus de carboni	ppm	Tipus de carboni	ppm
Polisàrrid		Fenilpropanoid	
C6	62	C1,C3,C4,C5	115-150
C2,C3,C5	72	COO	172
C4	83		
C1	101		

En la regió de l'espectre des de 150 ppm a 50 ppm s'observen els desplaçaments característics de la cel·lulosa, formada per unitats com les representades a la següent figura:

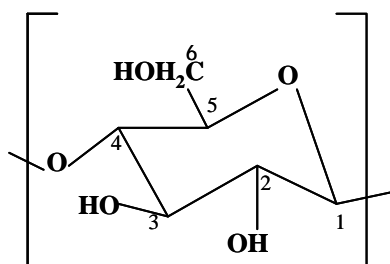


Figura 16. Estructura de la unitat de la cel·lulosa.

L'àtom de carboni C1 de les unitats de glucosa ressona a 105 ppm, l'àtom de carboni C4 apareix en el rang 89-84, mentre que els senyals corresponents als carbonis C2, C3 i C5 es troben entre 80-70 ppm i l'àtom de carboni C6 ressona a 66 ppm. A més a més, els senyals a 22 ppm i 174 ppm s'assignen respectivament a metil i a carbonis carboxílics dels grups d'acetat de hemicel·lulosa, indicant així la presència d'una petita quantitat d'aquest component polimèric en el pinyol d'oliva.

Pel que fa al component lignina, és ben conegut que aquesta complexa macromolècula està formada majoritàriament per residus de fenilpropanoid, com unitats siringil (S) i guaiacil (G), la proporció de les quals varia en funció de les diferents espècies de plantes. A la següent figura es mostren les estructures d'aquestes dues unitats components de la lignina.

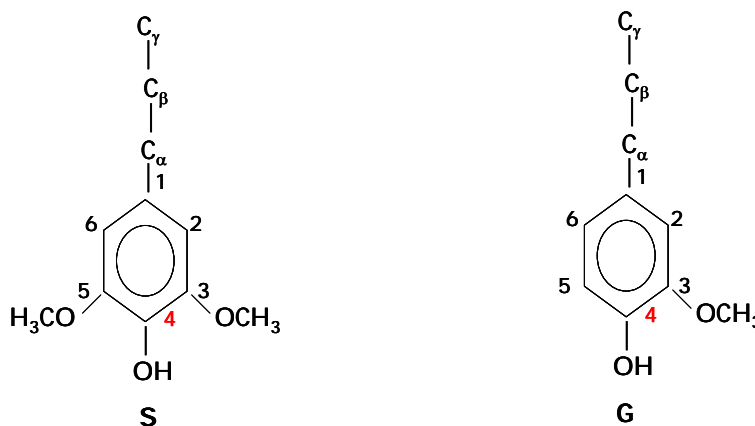


Figura 17. Estructures de les unitats siringil i guaiacil components de la lignina.

El senyal d'aquests àtoms de carboni aromàtics s'observen en la regió espectral compresa entre 160 i 110 ppm: el pic al voltant de 160 ppm és degut als carbonis de l'anell aromàtic substituïts per oxigen G3, S3 i S5; la ressonància al voltant de 148 ppm s'atribueix als carbonis G4 i S4; les ressonàncies en el interval 80-65 ppm, parcialment sobreposades amb els senyals dels components de cel·lulosa, són assignats als àtoms de carboni a, b i g; i la ressonància deguda al grup metoxi de les unitats G i S apareix a 56 ppm.

Quan es compara l'espectre de CP-MAS¹³C NMR del pinyol sense tractar i carregat amb metall es poden observar canvis significants deguts a la presència del metall, sobretot en els senyals compresos entre 150-140 ppm, mentre que els senyals que apareixen entre 110-50, atribuïts a les unitats de glucosa, romanen sense canvis. Aquests canvis, que provoquen un eixamplament de part d'aquests senyals suggereixen una coordinació específica entre els ions de metall paramagnètic i els grups OH dels anells aromàtics G i S.

Dels resultats abans comentats es desprèn que probablement el grups fenòlics de les unitats de siringil i de guaiacil estan implicats en la coordinació dels metalls.

1.6.REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Aioueche, F., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Piron, D L. i Mameri, N. (2000) Electro-activation of granular carbon from olive mill solid residue. *Can Environ Technol.* 21: 1215-1221.

Al-Asheh, S. i Duvnjak, Z.(1998). Binary metal sorption by pine bark: Study of equilibria and mechanisms. *Sep Sci Technol.* 33(9): 1303-1329.

Baçauoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Ben nouna, C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F J., Rivera-Utrilla, J. i Moreno-Castilla, C. (2001). Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon.*39: 425-432.

Banat, F., Al-Assheh, S. i Al-Makhadmeh, L.(2003). Kinetics and equilibrium study of cadmium ion sorption onto date pits- An agricultural waste. *Adsorption Sci Technol.* 23(3):245-260.

Blanco López, MC., Martinez-Alonso, A. i Tascon, JMD. (2000). Mineral matter characterization in olive stones by joint use of LTA, XRD, FT-IR and SEM-EDX. *Applied Spectroscopy.* 54(11):1712-1715.

Brown, P., Jefcoat, IA, Parrish, D., Gill, S. i Graham, E.(2000). Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Advances in Environmental Research.* 4:19-29.

Browning, BL. (1975). *The chemistry of wood.* Huntington. NY. RE Krieger Plubishing Co. pag.197

Fernández-Bolaños, J., Felizón, B., Heredia, A., Guillén, R. i Jiménez, A. (1999).Characterisation of the lignin obtained by alkaline delignification of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. *Bioresource Technololy.*68:121-132.

Freundlich, H i Heller W. (1939). On adsorption in solution. *J Amer Chem Soc.* 61: 2228.

Gharaibeh, S H., Moore, S V. i Buck A. (1998). Effluent treatment of industrial wastewater using processed solid residue of olive mill products and commercial activated carbon. *J Chem Technol Biotechnol.* 71: 291-298.

González, MT., Molina-Sabio, M. i Rodríguez-Reinoso, F. (1994). Steam activation of olive stones char, development of porosity. *Carbon.* 32(8):1407-1413.

Hatfield,GR., Maciel,GE., Erbatur,O. i Erbatur,G. (1987).Qualitative and Quantitative Analysis of Solid Lignin Samples by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry *Anal Chem.* 59:172-179

Ho, Y.S., Wase, D.A.J. i Foster, C.F. (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by Sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. 77:71-77.

Ho Y.S. (2004). Comment on "Cadmium removal from aqueous solutions by chitin, kinetic and equilibrium studies". *Water Res.* 38:2962-2964.

Kolodziejski, W., James, Frye, S. i Maciel, J.E. (1982). Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry with cross polarization and Magic-Angle Spinning for analysis of Lodge pole pine wood. *Anal Chem.* 54: 1419-1424.

Law, E.A. (2000). Aquatic pollution. An introductory text. 3rd ed, New York, USA. John Wiley & Sons, p 369-425.

Langmuir, I. (1915). Chemical reactions at low temperatures. *J Amer Chem Soc.* 37:1139.

Mameri, N., Aiouèche, F., Belhocine, D., Grib, H., Lounici, H., Piron, D.L. i Yahiat, Y. (2000). Preparation of activated carbon from olive mill solid residue. *J Chem Technol Biotechnol.* 75: 625-631.

Marin, J. i Ayele, J. (2002). Removal of some heavy metal cations from aqueous solutions by spruce sawdust I, Study of the binding mechanisms through batch experiments. *Environ Technol.* 23: 1157-1171.

Martínez Nieto, L. i Garrido Hoyos, S.E. (1994). El Alpechín, Un problema medioambiental en vías de solución (I). *Quibal.* 42: 755-765.

Meyers R H, (1990). Classical and modern regression with applications, 2nd ed, Boston, USA, PWS-KENT Publishing Company. p 424-451 [Chapter 9].

Montané, D., Salvadó, J., Torras, C. i Farriol X. (2002). High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. *Biomass and Bioenergy.* 22:295-304.

Niu, H. i Volesky, B. (2003). Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy.* 71: 209-215.

Pagnanelli, F., Petrageli, P M., Toro, L., Trifoni, M. i Veglio F. (2000). Biosorption of metal ions on *Arthrobacter sp.*, biomass characterisation and biosorption modelling, *Environ Sci Technol.* 34:2773-2778.

Puigdomènech I. (2001) [http:// technetium, Physchem, kth,se/Medusa](http://technetium.physchem.kth.se/Medusa).

Quek, S.Y., Wase, D.J.A i Foster, C.F. (1998). The use of sago waste for the adsorption of lead and copper. *Water S.A.* 24(3): 251-256.

Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. i LeCloirec, P. (2002) .Adsorption of several metal ions onto a low cost biosorbent, Kinetic and equilibrium studies. *Environ Sci Technol.* 36:2067-2073.

Ringqvist, L. i Oborn, I. (2002). Copper and zinc adsorption onto poorly humified *Spagnum* and *Carex* peat. *Water Res.* 36:2233-2242.

Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. i González, MT. (1995). The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon.* 32(1):15-23.

Serarols, J. (2000). Adsorció d'or i zinc amb resins impregnades XAD-2. Superfície d'equilibri un nou concepte per a l'adsorció. Tesi Doctoral. UdG.

Stumm, W. i Morgan, JJ. (1996). *Aquatic Chemistry*. New York. Wiley. p 7-50.

Taty-Costodes, V C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A. (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *pinus sylvestris*. *Journal Hazardous Materials.* B105:121-142.

Vaughan, T., Seo, C W. i Marshall, E. (2002). Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology.* 78: 133-139.

Vegliò, F., Beolchini, F. i Prisciandaro, M. (2003). Sorption of copper by olive mill residues. *Water Res.* 37: 4895-4903.

Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles N., Poch, J. i Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Res.* 38: 992-1002.

Villaescusa, I., Martínez, M. i Miralles, N. (2000). Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *J Chem Technol Biotechnol.* 75: 1-5.

Volesky, B. (2003). *Sorption and biosorption*. Montreal, Canada. BV Sorbex, Inc.

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. i Dorris KL. (2002). The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper, *J Hazardous Materials.* B80: 33-42.

CAPÍTOL 2

Adsorció de Cr(VI) en diferents residus vegetals

2.1. INTRODUCCIÓ

El crom va ser descobert a Sibèria el 1798 pel químic francès Vauquelin. S'anomena així a causa dels colors brillants que presenten els seus compostos i s'utilitza en multitud de processos industrials per la varietat cromàtica que presenten els seus compostos, però també per la resistència mecànica, duresa, resistència a la corrosió i la capacitat d'oxidació que presenten algunes de les seves espècies. Evidentment, l'ús d'aquest element en processos industrials ha estat la major causa d'aparició d'aquest metall en el medi ambient, tot i que el crom es troba en el medi de forma natural tant en el sòl, com en l'aigua i en l'aire a concentracions que varien notablement depenent del medi (Losi *et al.*, 1994).

El crom s'extreu majoritàriament en forma de cromita $[(Fe,Mg)O(Cr,Al,Fe)_2O_3]$, i els dipòsits naturals més grans es troben a Sudàfrica, Zimbabwe, Filipines, Turquia, Estats Units i els països de l'antiga Rússia.

El crom metàl·lic és un compost gris, dur, fràgil, brillant i resistent a la corrosió. S'utilitza en aliatges amb ferro, níquel o cobalt per la producció d'acer, especialment per l'obtenció d'acer inoxidable, procés on es genera una important contaminació del medi per crom que s'emet a l'exterior en forma de partícules.

La indústria química utilitza també la cromita com a font per a sintetitzar cromat sòdic i dicromat potàssic, a partir dels quals es preparen altres espècies de crom, com els dicromats d'altres sals i les sals de crom trivalent. Aquests reactius químics tenen multitud d'aplicacions industrials, majoritàriament en la producció de pigments, per recobriments metàl·lics, com inhibidors de la corrosió, en la síntesi orgànica, en l'adob de pells o en la preservació de la fusta (Losi *et al.*, 1994). Aquest important ús industrial del metall ha estat una de les principals fonts de descàrrega de crom en el medi, ja sigui a causa del l'abocament incontrolat dels afluents líquids, o per un inadequat tractament o eliminació dels residus industrials.

El crom metàl·lic i els seus aliatges són essencialment inerts i no presenten cap efecte tòxic sobre animals ni plantes, mentre que els compostos de crom (III) poden ser irritants pels ulls i la pell, a causa normalment de la seva naturalesa àcida, ja que, en general, el crom (III) és un element nutritiu essencial, que s'ingereix de forma habitual en alguns aliments, tot i que la seva ingesta en quantitats elevades pot provocar efectes tòxics en l'organisme. Per contra, els compostos de crom hexavalent són irritants i corrosius i fàcilment absorbits pels pulmons, sistema digestiu i per la pell. A més, és més tòxic en aquest estat d'oxidació pels humans que en l'estat d'oxidació trivalent, amb una toxicitat de l'ordre de 1000 vegades superior a la que presenten els compostos de crom (III) (www.chromium-asoc.com). Aquest fet fa necessari evitar el seu abocament al medi natural, i per tant, cal controlar les emissions gasoses i eliminant-lo prèviament dels afluents contaminats abans que aquests siguin abocats al medi.

L'eliminació del crom hexavalent dels afluents contaminats es fa a través de la seva reducció i precipitació en forma de crom trivalent. En el tractament estàndard, s'ajusta el pH de l'afluent a tractar fins a pH 2-3, normalment amb àcid sulfúric, i es

redueix químicament el metall addicionant agents reductors com ara SO_2 , NaHSO_3 o FeSO_4 . L'eficàcia de la reducció depèn fonamentalment del temps de reacció, del pH i del tipus i concentració d'agent reductor utilitzat, per la qual cosa, cal que en tot moment es controli el procés per assegurar la màxima reducció de crom hexavalent. Finalment cal condicionar el medi a un pH bàsic de forma que es produeixi la precipitació del crom trivalent en forma d'hidròxid. En un tractament d'eliminació de metalls sol ser habitual que es tracti una barreja de metalls amb el mateix sistema. Per aquest motiu, i per precipitar conjuntament tots els metalls, majoritàriament s'addiciona NaOH fins ajustar l'afluent a $\text{pH} > 8$. Una vegada formats els hidròxids de metall, l'afluent es clarifica i, en molts casos, es filtra per millorar l'eficàcia del tractament. En els casos en que les condicions estan perfectament ben controlades, i emprant els reactius i els tractaments adequats, amb aquest sistema es pot arribar a eliminar el crom de la solució fins a nivells de $1 \mu\text{g/L}$ (Lankford, 1990).

Per eliminar directament crom hexavalent dels afluents contaminats, es poden utilitzar també resines de bescanvi iònic. En aquest cas però, cal un control del pH de la solució, ja que el pH del medi és un paràmetre crític per aconseguir una bona eliminació del metall. A $\text{pH} < 4$, l'àcid cròmic ataca la resina, mentre que a $\text{pH} > 6$, no es produeix un bescanvi iònic efectiu entre els grups funcionals de les resines i les espècies de crom hexavalent en solució (Lankford, 1990).

A causa del difícil tractament habitual d'eliminació de crom de solucions aquoses, i amb la finalitat d'assolir concentracions finals d'afluents tractats realment baixos, utilitzant una tecnologia que no sigui costosa, alguns investigadors es van plantejar la possibilitat de reduir el Cr(VI) o d'extreure'l de forma relativament senzilla, utilitzant la bioreducció o bioadsorció amb microorganismes vius, com ara bacteris o algues (Horitsu *et al.*, 1987; Coleman i Paran, 1983). La utilització de matèria viva per a la reducció o adsorció del metall comporta un control exhaustiu del medi, i a més, cal condicionar-lo per a que els organismes vius puguin fer la seva funció, amb l'addició de nutrients, controlant el pH i la presència de sals o altres metalls que podrien afectar la vida dels organismes vius. Tot i això, el principal desavantatge de la utilització d'organismes vius en la reducció/adsorció de crom hexavalent és el llarg temps d'operació requerit i la no eliminació total de metall de la solució (Losi *et al.*, 1994).

Posteriorment alguns investigadors van iniciar treballs d'investigació emprant materials de baix cost sense vida, tant a partir de microorganismes morts, com ara bacteris (Loukidou *et al.*, 2004) i algues (Kratochvil *et al.*, 1998), o productes naturals, com turba (Sharma i Foster, 1995), residus vegetals com fulles en descomposició (Sharma i Foster, 1994b), fulles de pi (Ukun *et al.*, 2002), serradures (Sharma i Foster, 1994a) o residus industrials, majoritàriament d'indústries alimentàries, com residus de soja (Danesbar *et al.*, 2002), panotxa de blat de moro i canya de sucre (Sharma i Foster, 1994a) o segó de blat (Dupont i Guillon, 2003). Tots aquests treballs han demostrat que els materials lignocel·lulòsics presenten una bona capacitat per adsorbir crom hexavalent, capacitat que depèn de les condicions i el material emprat com adsorbent.

En els estudis amb materials de baix cost, els investigadors utilitzen, majoritàriament, materials abundants en el seu àmbit geogràfic proper, i que la

seva obtenció o tractament previ no suposi un cost afegit al procés. En alguns casos fins i tot, el material emprat són residus vegetals o industrials sense un destí final definit (Bailey *et al.*, 1999).

Tal com s'ha esmentat en la introducció d'aquesta memòria, el residus vegetals de escorça de yohimbe, rapa de raïm i granulat de suro havien resultat ser bons adsorbents de metalls divalents. Per altra banda, en el capítol anterior s'ha vist que els residus de pinyol d'oliva també poden ser emprats com a material adsorbent de metalls divalents. Així doncs, es va pensar emprar aquests quatre residus vegetals per adsorbir crom hexavalent que és un dels metalls que es pot trobar en el nostre medi ambient com a resultat de la presència d'indústries de tractament de pells i recobriments metàl·lics. L'escorça de yohimbe prové d'una indústria farmacèutica, rapa de raïm d'una cooperativa vitivinícola i el granulat de suro d'una empresa de fabricació de taps per vi i cava. Finalment, el pinyol d'oliva prové, tal i com ja s'ha esmentat, d'una indústria extractora d'oli d'oliva. Excepte en el cas de suro, tots aquest subproductes no tenen un destí final concret, i representen un problema per les indústries generadors a causa de l'elevat volum de material residual que obtenen cada any. Per això, la utilització d'aquest material com a adsorbent de metalls suposaria un doble avantatge: per una banda, la valorització d'un residu en ser utilitzat com adsorbent i per l'altra, el desenvolupament d'una tecnologia neta i de baix cost per eliminar Cr(VI) de solucions aquoses.

El material que anomenem yohimbe és en realitat l'escorça de l'arbre de yohimbe (*Pausinystalia yohimbe*) que es cultiva especialment al Camerun i a Nigèria. L'escorça de yohimbe té una estructura fibrosa i una elevada pigmentació que li dona un característic color fosc. D'aquesta escorça d'arbre s'extreu un alcaloide anomenat yohimbina, emprat en la indústria farmacèutica com a principi actiu per les disfuncions sexuals masculines, tot i que darrerament s'està investigant els seu ús en el tractament dels desordres d'ansietat (Barad *et al.*, 2003). Per aquest motiu, l'escorça d'aquest arbre s'importa dels països sudafricans cap a indústries farmacèutiques europees o americanes, on es processa el material per extreure l'alcaloide. Finalitzat aquest procés, queda un residu vegetal del que es desconeix quin és el destí final, i no s'ha trobat cap referència de que se li hagi donat mai cap ús concret.

La rapa de raïm és la part llenyosa del raïm despulat de grans i es genera en gran volum en indústries vinícoles quan es separa del gra de raïm abans de la maceració i fermentació del most. Aquest residu vegetal no s'aprofita en cap procés, i normalment, després d'assecar, s'utilitza com a combustible. Darrerament s'ha iniciat l'estudi d'aquest material com a un residu de baix cost per a l'extracció de metalls divalents amb diferents tipus de rapa de raïm, i s'ha estudiant el seu ús per l'extracció de coure i níquel (Machado *et al.*, 2002; Villaescusa *et al.*, 2004).

El suro és la part exterior de l'escorça de l'alzina surera (*Quercus suber*), constituïda per un teixit molt lleuger, porós i impermeable que protegeix el tronc, les branques i les arrels grosses. Aquest material s'extreu dels arbres i s'utilitza bàsicament com a matèria primera per a la fabricació de taps i els residus d'aquest material, s'utilitzen posteriorment per a la fabricació d'aglomerats de suro. Tot i això, i a causa de la importància del sector del suro en les nostres comarques, es va creure interessant

estudiar també la utilització d'aquest material com a adsorbent de crom. Cal dir, que la utilització del suro com adsorbent d'alguns metalls divalents ja ha estat estudiada, com és el cas de l'extracció de coure i el níquel (Villaescusa *et al.*, 2000) o com també del ferro i zinc (Machado *et al.*, 2002).

Tal com s'ha explicat amb detall en el capítol anterior, el pinyol és un material residual que es genera en les indústries extractores d'oli d'oliva. Des de la implantació de les noves tècniques d'extracció, aquest component de l'oliva es separa abans de l'extracció de l'oli de pinyola per així disminuir el volum de material a tractar. Aquest residu vegetal s'ha emprat majoritàriament com a combustible, o s'addiciona directament al sòl com a fertilitzant (Martinez-Nieto i Garrido Hoyos, 1994). En l'actualitat s'han obert diverses vies per a l'aprofitament del residu del pinyol d'oliva. En concret s'ha estudiat la possibilitat d'utilitzar-lo com a font de carboni per a l'obtenció de carbó actiu (Rodríguez Reinoso, 1995; Girgis *et al.*, 2002), com a font per obtenir lignina (Fernandez-Bolaños *et al.*, 1999) o per la producció de furfural (Muntané *et al.*, 2002).

Tots aquests materials estan constituïts majoritàriament per hemicel·lulosa, cel·lulosa i lignina. Aquests compostos, tal com es pot veure a les figures 1,2 i 3, contenen grups funcionals a la seva superfície, com és el cas de grups alcohol o cetona que poden interaccionar amb els diferents compostos i actuar com a grups actius adsorbents (Dupont i Guillon, 2003).

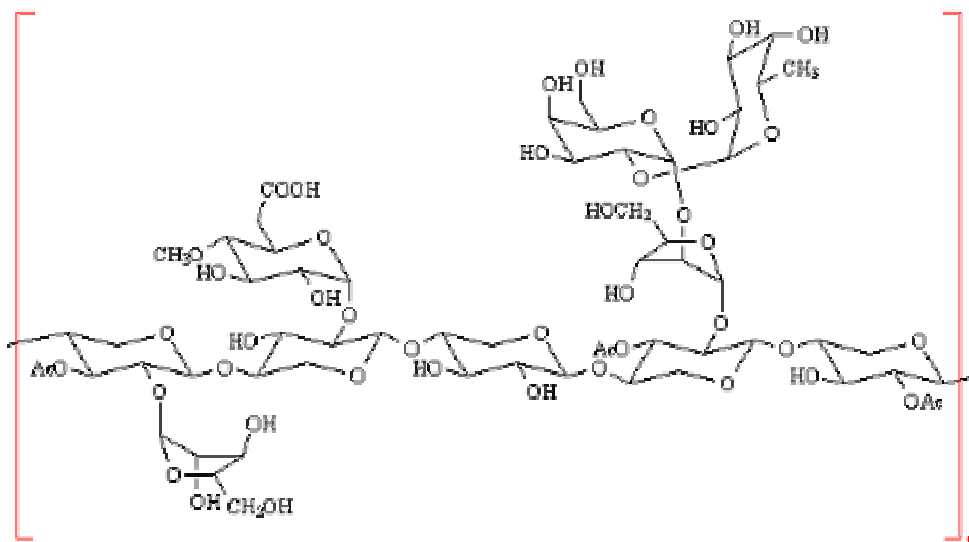


Figura 1. Estructura química de la hemicel·lulosa (www.geocities.com)

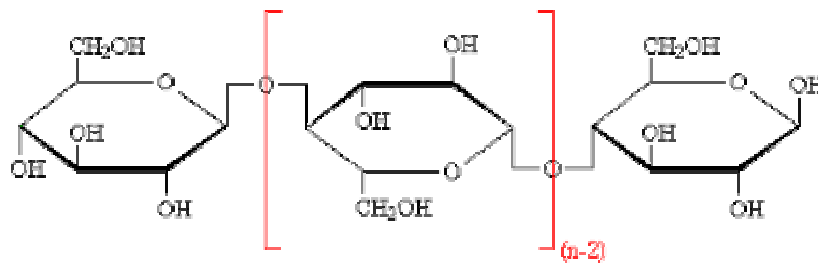


Figura 2. Estructura química de la cel·lulosa (www.geocities.com)

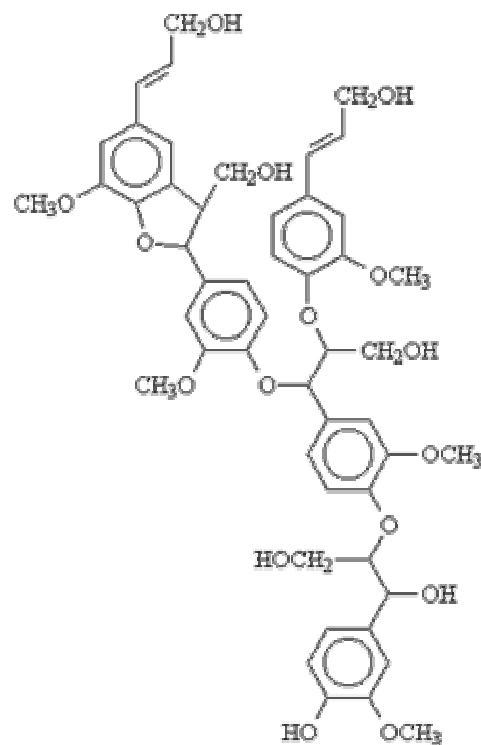


Figura 3. Estructura química de la lignina (www.geocities.com)

Tot i que aquests quatre materials tenen una naturalesa semblant, les seves propietats físiques i la seva estructura química no és ben bé la mateixa. A taula 1 podem veure algunes de les propietats físiques d'aquesta materials, com àrea l'àrea superficial, la densitat, la porositat o la mida de porus, analitzats mitjançant porosimetria de mercuri Pascal 140 i Pascal 240.

Taula 1. Propietats dels residus vegetals.

	àrea superficial (m ² /g)	porositat (%)	densitat partícula (g/cm ³)	mida de porus (µm)
yohimbe	8.21	28.17	1.13	31.98
rapa	21.57	30.99	0.9	47.78
suro	52.04	63.30	0.15	52.04
oliva	13.43	13.51	1.25	46.60 / 0.006

Com es pot veure a la taula el suro és el material que presenta una major àrea superficial a causa de la major porositat que presenta respecte als altres materials. La densitat de partícula és elevada en el cas del pinyol d'oliva i la yohimbe, comparat especialment amb la baixa densitat que té el pinyol. Si ens fixem en la mida de porus, també és el suro el que presenta una de mida de porus mitjà més elevat. En el cas del pinyol d'oliva, els resultats de l'anàlisi mostren clarament que es existeixen dos tipus de superfícies diferents, cadascuna amb una mida de porus completament diferents.

Per fer-nos una idea de l'aspecte inicial en que es troben els diferents materials emprats en aquest capítol, a les següents figures 4, 5, 6 i 7 es presenten les fotografies digitals processades amb el programa Quarz PCI de la yohimbe, la rapa, el suro i el pinyol d'oliva, respectivament, obtingudes amb el microscopi electrònic de rastreig Zeiss-DSM Scanning Electrode Microscope (SEM).

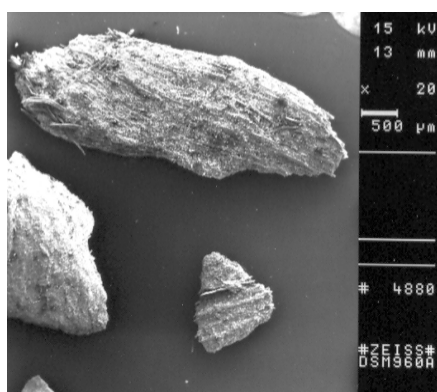


Figura 4. Fotografia de la yohimbe obtinguda amb el microscopi electrònic de rastreig.



Figura 5. Fotografia de la rapa de raïm obtinguda amb el microscopi electrònic de rastreig.

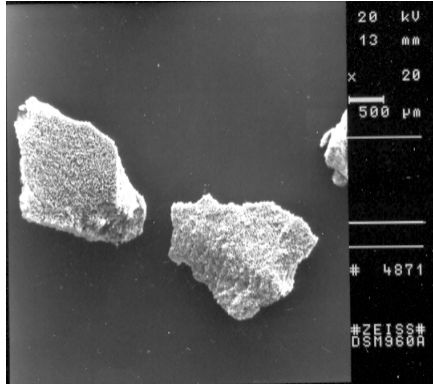


Figura 6. Fotografia del suro obtinguda amb el microscopi electrònic de rastreig.

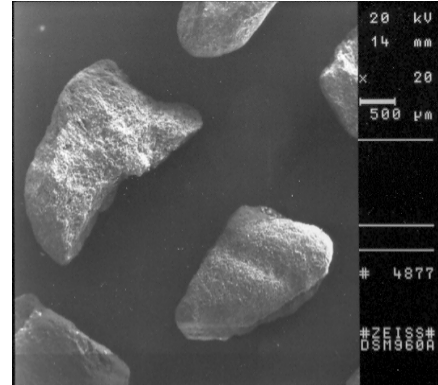


Figura 7. Fotografia del pinyol d'oliva obtinguda amb el microscopi electrònic de rastreig.

A les figures es pot veure perfectament la forma irregular que presenten els diferents materials, així com també les diferents estructures superficials, que són clarament més fibroses en el cas de la yohimbe i la rapa.

2.2.OBJECTIUS

L'objectiu d'aquest capítol és avaluar el comportament dels residus vegetals, escorça de yohimbe, rapa de raïm, suro i pinyol d'oliva com a materials adsorbents de Cr(VI) de dissolucions aquoses.

Per tal d'assolir aquest objectiu, s'estudiarà la influència dels principals paràmetres que afecten al procés d'adsorció com el pH de la dissolució, el temps de contacte, la concentració inicial de metall i la presència de NaCl en solució en l'adsorció de crom, en cadascun dels residus vegetals.

Es determinarà la cinètica d'adsorció així com també la capacitat màxima d'adsorció dels diferents materials per Cr(VI).

Es compararan els resultats d'adsorció obtinguts amb tots quatre residus per tal de determinar el o els materials que presentin millors característiques com a adsorbent de crom hexavalent de dissolucions aquoses.

Finalment, s'estudiarà la possibilitat de desorbir el crom adsorbit en cadascun dels materials per tal d'esbrinar si els residus poden ser emprats en diferents cicles d'adsorció/desorció.

2.3.EXPERIMENTAL

2.3.1.Reactius

Per preparar dissolucions de crom:

- $K_2Cr_2O_7$:Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Per ajustar el pH:

-HCl,35% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

-NaOH, 98% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Per preparar el medi iònic:

-NaCl :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

- $NaClO_4$:Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Per preparar les dissolucions desorbents:

-HCl,35% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

-NaOH, 98% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Dissolucions patró per absorció atòmica:

- $CrCl_3$:Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

2.3.2.Equips

- pHàmetre CRISON pH-meter Basic 20.
- Aparell d'Espectroscòpia d'Absorció Atòmica de Flama VARIAN SpectrAA 220FS.
- Tamisador Screener (FT-91).
- Agitador rotatori de tubs Cenco Instruments.
- Forn P-SELECTA.

2.4.METODOLOGIA

2.4.1.Metodologia general

En aquest treball s'ha partit de residus vegetals tal com provenien de les diferents indústries. En el cas de rapa el residu es va tallar a trossos més petits. Tots els materials es van rentar tres vegades amb aigua destil·lada per extreure la pols i altres substàncies dipositades sobre la seva superfície, i posteriorment tots ells es van assecar en una estufa a 110°C. Finalment, es van tamisar per separar la fracció entre 1.0 -1.5 cm.

Els experiments es van realitzar en discontinu a 20 ± 2 °C. En tots els casos es van posar en contacte 0.1g de yohimbe, rapa i suro, o bé 0.2g de pinyol d'oliva amb 15 mL de dissolució de metall. La barreja es va posar en tubs de vidre, es va tancar i es van posar a agitar en un agitador rotatori (Cenco Instruments) a 30rpm durant el temps necessari per assolir l'equilibri, valor diferent per cada adsorbent. Finalment es va separar la dissolució del sòlid per filtració. En el filtrat es va mesurar el pH i la concentració de metall. Tots els experiments es van realitzar per duplicat i els resultats que es presenten són la mitjana dels dos valors.

La determinació del pH es va realitzar amb un pHàmetre Crison model Digilab 517 i determinació de crom total es va realitzar mitjançant Espectroscòpia d'Absorció Atòmica de flama, amb l'aparell Varian SpectrAA 220FS.

2.4.2.Paràmetres estudiats

2.4.2.1. Efecte del pH de la solució.

Per determinar el pH a què es produïa la màxima extracció es va preparar una dissolució de 10 mg/L de Cr(VI). Diferents al·lotes d'aquesta solució es van ajustar amb HCl o NaOH 0.1M fins obtenir diferents pH dins el rang comprès entre 1.0-7.5 unitats de pH. Es va posar en contacte el material amb les diferents dissolucions, mantenint en agitació durant 24 hores.

2.4.2.2. Efecte del temps de contacte

Per determinar el temps de contacte necessari per assolir l'equilibri, així com conèixer la cinètica d'adsorció de crom amb els materials es van preparar diverses sèries que contenien els quatre diferents materials adsorbents. A les sèries preparades amb yohimbe i pinyol d'oliva es va afegir 15 mL d'una dissolució de 10 mg/L de Cr(VI) a pH 2.0, i a les sèries preparades amb rapa i pinyol, 15 mL de dissolució de metall a la mateixa concentració, però a pH 3.0. Cada sèrie de tubs es va posar a agitar i es van anar extraient tubs a diferents intervals de temps, entre 5 minuts i 48 hores.

2.4.2.3. Influència del medi iònic

Per avaluar la influència en l'adsorció metall que provoca la variació del medi iònic, es van preparar dissolucions de concentracions 0.1M, 0.5M i 1.0M de NaCl. A cadascuna d'aquestes dissolucions es va addicionar K_2CrO_4 fins a obtenir concentracions de metall de 10 mg/L. Es va preparar solucions a dos pH inicials diferents, a pH inicial 2.0 pels assajos amb yohimbe i pinyol i pH inicial 3.0 per la rapa i el suro.

Es va posar en contacte els diferents materials amb les dissolucions de metall amb NaCl i mantenint en agitació durant 24 hores.

2.4.2.4. Efecte de la concentració inicial.

Per determinar la capacitat d'extracció de crom amb els diferents materials es van preparar diferents dissolucions de Cr(VI) en el rang de concentracions comprés entre 10-1500 mg/L a pH 2.0 pels assajos amb yohimbe i pinyol i pH 3.0 per la rapa i el suro. Es va posar en contacte cada dissolució amb el material corresponent i es va mantenir en agitació durant 24 hores.

2.4.2.5. Desorció de crom dels residus vegetals.

En alguns materials adsorbents, sobretot quan aquests tenen un alt cost, s'estudia la possibilitat de desorbir el metall per poder reutilitzar el material. En aquests casos cal posar en contacte el material amb un medi favorable per l'alliberament del metall de la superfície adsorbent. En el nostre cas, havent determinat la importància que té pH de la solució, es va intentar desorbir el metall utilitzant diferents solucions àcides o bàsiques, per tal de modificar el pH del medi i provocar variacions en l'equilibri d'extracció.

Primerament va caldre fer una càrrega de metall sobre cadascun dels materials. Per aquest motiu es van preparar diferents tubs amb 0.1 g de rapa, suro i yohimbe, o 0.2g de pinyol, i es va posar en contacte amb les dissolucions de 100 mg/L a pH 2.0 per la yohimbe i el pinyol i a pH 3.0 amb la rapa i el suro, durant 24 hores. Posteriorment es va filtrar els sòlids i es van rentar amb 15 mL d'aigua destil·lada per eliminar el metall no adsorbit sobre material.

Posteriorment es va posar en contacte i en agitació 15 mL de HCl o NaOH a les concentracions de 0.1, 0.5 i 1.0 M amb el material prèviament carregat, durant 24 hores. Aquesta operació d'extracció de metall es va repetir tres cops més, seguint el mateix procediment.

2.5.RESULTATS

2.5.1.Efecte del pH de la solució.

A la taula 2 es presenten els resultats de pH final i concentració final (C_f) de les solucions, a diferent pH inicial, després de 24 hores de contacte.

Taula 2. Variació del pH de la solució i concentració de metall després del contacte amb el material. [Cr(VI)]:10 mg/L. Temps contacte: 24 h.

Yohimbe			Rapa			Suro			Pinyol d'oliva		
pH_i	pH_f	C_f Cr(VI) (mg/L)	pH_i	pH_f	C_f Cr(VI) (mg/L)	pH_i	pH_f	C_f Cr(VI) (mg/L)	pH_i	pH_f	C_f Cr(VI) (mg/L)
1.3	1.3	4.0	1.4	1.5	6.8	1.4	1.4	4.9	1.3	1.0	6.7
2.1	3.3	1.7	3.0	4.7	2.8	3.1	4.6	2.9	2.1	2.0	5.0
3.0	7.3	9.6	5.3	5.2	3.7	5.3	6.0	6.7	3.0	4.4	7.1
4.4	7.2	9.8	5.9	5.4	4.1	5.9	6.2	7.0	4.4	6.3	8.5
5.2	7.4	9.6	6.4	5.5	4.5	6.4	6.1	7.2	5.2	6.3	8.7
6.3	7.4	9.8	6.9	5.6	4.8	6.9	6.3	7.3	6.3	6.5	8.7
7.3	7.5	9.9	7.9	5.8	5.4	7.9	6.3	7.5	7.3	6.7	8.7

Observant els resultats de la taula es pot veure que per pHs inicials al voltant de 1.5, el contacte de la solució amb els materials no va produir una variació significativa de pH, però sí s'observa una disminució important de la concentració de metall en solució, que va arribar a ser superior al 50% en el cas de l'extracció amb yohimbe i suro. A pH inicial entre 2.0 i 3.0, s'observa un lleuger augment del pH de la solució, que en cap cas va superar 1.5 unitats de pH de variació, i va ser en aquest interval de pH quan es va produir una major disminució de la concentració de crom en solució en tots els materials. En els assajos en què el pH inicial de la solució van ser superiors a 3.0, el valor del pH d'equilibri va tendir cap a la neutralitat, independentment de quin era el pH inicial. En els pH s inicials més elevats la disminució de la concentració de metall en solució va ser inferior en tots els casos, indicant una més baixa adsorció.

D'aquest experiment cal destacar, que les dissolucions ajustades a un pH superior a 3.0 que es van posar en contacte amb yohimbe van quedar de color marró fosc, a causa, probablement, de la dissolució dels tanins que es troben en aquest material, i que es solubilitzen en els medis bàsics. També cal remarcar la dificultat que va suposar filtrar les dissolució que havien estat en contacte amb la rapa a pH més neutres. Alguns autors que han estudiat l'adsorció de metalls amb lignina han remarcat que aquest material és molt soluble a pHs > 3.0, i la solució presenta unes característiques que fan difícil la seva filtració (Lalvani *et al.*, 2000).

A la figura 8 s'ha representat el percentatge d'extracció de crom respecte el pH inicial de la solució. Tal com es pot observar, en els pH inicials àcids, entre pH 2.0 i 3.0, el percentatge d'extracció va ser més alt. En el cas de la yohimbe, a pH > 3 l'adsorció va ser en tots els casos inferior al 10%, mentre que, amb els altres materials, el percentatge d'extracció va anar disminuint progressivament a mesura que augmentava el pH inicial.

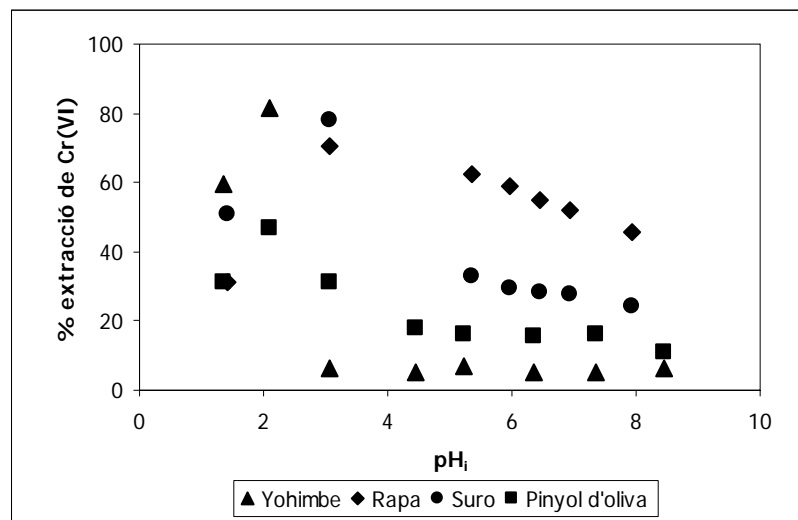


Figura 8. Percentatge d'extracció de crom en funció del pH inicial de la solució. [Cr(VI)]:10 mg/L. Temps contacte: 24h

D'aquesta figura es desprèn que l'adsorció de crom és altament dependent del pH, i la màxima adsorció és a pH 2.0 per l'extracció amb yohimbe i pinyol d'oliva i a pH 3.0 per l'extracció amb rapa i suro. Aquesta dependència pot ser molt probablement a causa de la variació de les espècies de Cr(VI) que es troben en solució i que varien amb el pH. En el rang de pH entre 1.5 i 5.5, i a la concentració inicial de l'assaig, el Cr(VI) en dissolució aquosa es troba majoritàriament en forma de l'espècie aniónica HCrO_4^- , mentre que a $\text{pH} > 6.5$, el crom es troba majoritàriament en l'espècie aniónica CrO_4^{2-} (Puigdomènech, 2001).

Per explicar la variació de pH que es va produir en els assajos realitzats a diferents pHs inicials calia conèixer què succeïa en posar en contacte els materials amb els medis ajustats als mateixos pHs, però sense metall. D'aquesta manera es podria determinar si la variació era causada pel simple contacte del medi amb el material, o si la variació es produïa com a conseqüència del procés d'adsorció. A la taula 2 es pot observar la variació de pH que es va produir en posar en contacte els diferents residus vegetals amb aigua destil·lada ajustada a diferents pHs.

Taula 3. pH final de l'aigua destil·lada ajustada a diferents pH inicials. Temps de contacte: 24 h.

	Yohimbe	Rapa	Suro	Pinyol d'oliva
pH _i	pH _f	pH _f	pH _f	pH _f
1.6	1.7	1.7	1.7	1.7
2.2	3.4	2.7	2.4	2.4
3.0	6.8	4.9	3.8	4.8
4.0	7.2	5.7	5.6	6.2
milli-Q (5.5)	7.2	5.7	6.0	6.4
6.9	7.2	5.5	6.1	6.4

Com es pot observar a la taula, i de la mateixa manera que succeïa amb les dissolucions que contenen crom, en tots els contactes de material amb solucions

àcides es va produir un augment del pH de la solució, mentre que en les solucions menys àcides, els valors finals van tendir cap a la neutralitat. Per veure millor la variació del pH produïda conjuntament en tots els materials, a la figura 9 s'ha representat el pH final de la solució en funció del pH inicial.

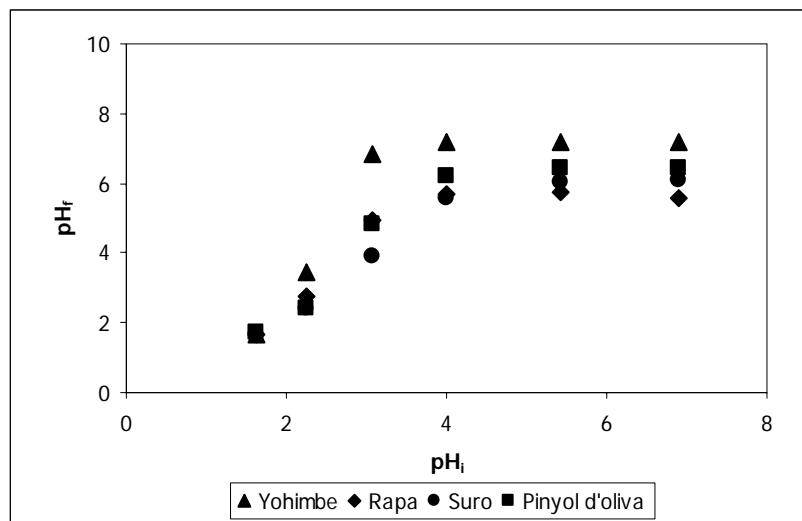
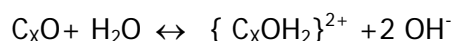


Figura 9. pH final de la solució en contacte amb els residus vegetals en funció del pH inicial.

A la figura es pot veure com en tots els materials, a pH superiors a 3.0 els valors de pH final de la solució van tendir cap a un únic valor, que va ser diferent per cada material, essent la yohimbe el material que provoca un canvi de pH més important, seguit del pinyol d'oliva, el suro i la rapa. Aquesta variació de pH observada ens indica que els materials per ells mateixos tenen la capacitat de protonar-se, i que aquesta capacitat varia segons el tipus de material. L'augment de pH observat es podria explicar per la presència de grups oxo (C_xO i C_xO_2) sobre la superfície dels materials vegetals. Segons Sharma i Foster, 1994, aquests grups poden provocar la hidròlisi de l'aigua segons la reacció:

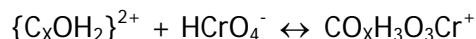


Aquesta reacció provocaria la formació d'una càrrega positiva en els grups superficials, i l'alliberament de grups OH^- a la solució, fet que es veuria reflectit en l'augment de pH, tal i com es va observar en el nostre cas.

Cal tenir en compte doncs, que per cada material s'establiria un equilibri diferent, causat per la diferent quantitat de grups funcionals que es protonen. Per tant, la variació de pH del medi no va ser només dependent de la quantitat de metall adsorbit, ja que quan aquest no es troba present en la solució, també varia el pH, i per tant, la major contribució a la variació del pH seria causada per la protonació de la superfície del material.

Si es té en compte el fet que a pHs àcids existeix aquesta protonació superficial del material, per tant, aquest està carregat positivament, i que la forma predominant de Cr(VI) a aquest pH es troba en forma de l'espècie aniònica $HCrO_4^-$, es pot deduir

que un dels mecanismes d'adsorció que participa en l'adsorció de Cr(VI) podria ser per atraccions electrostàtiques entre els anions en solució i la superfície positiva dels materials vegetals. Segons Sharma i Foster, 1994, la reacció que tindria lloc seria:



i per tant, les atraccions electrostàtiques jugarien un important paper en aquesta adsorció. A pH menys àcids, tot i que la superfície del material encara es podria trobar carregada positivament, hi podria haver una competència entre els anions $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , i OH^- que es traduiria en una menor adsorció de metall sobre els diversos materials.

Per observar més bé aquest efecte, a la següent figura, s'ha representat la quantitat de metall extret per cada material en funció del pH final de les solucions, i s'hi ha superposat el diagrama de distribució de les espècies de Cr(VI) a la concentració de 10 mg/L, concentració emprada en l'assaig.

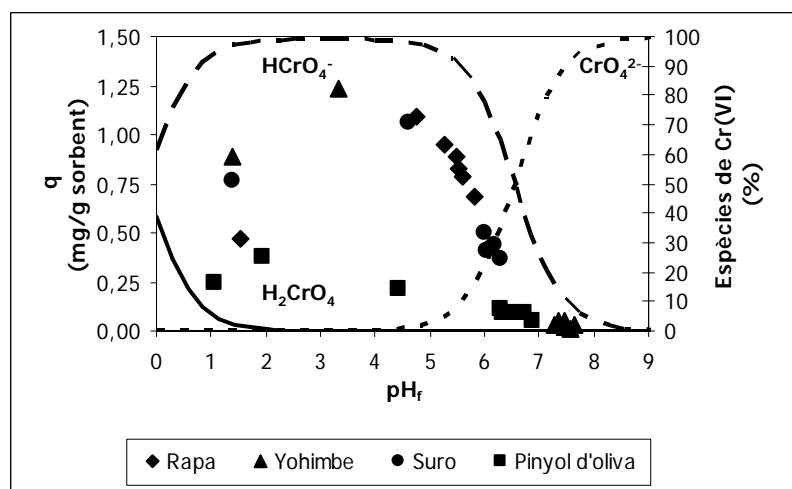


Figura 10. Quantitat de Cr extret per gram de material en funció del pH d'equilibri (símbols) i diagrama de distribució de les espècies de Cr(VI) en solució en funció del pH (línies). [Cr(VI)]:10 mg/L. Temps contacte:24h

En aquesta figura s'observa que la màxima adsorció de metall es va produir a pH final entre pH 2.0 i 4.0 i en aquestes condicions, el crom hexavalent es troba en solució en forma de $HCrO_4^-$. Per tant, és l'espècie química $HCrO_4^-$ del Cr(VI) la que s'adsorbeix majoritàriament sobre els residus. També s'observa que l'adsorció va disminuir a mesura que decreixia el percentatge de $HCrO_4^-$ en solució, i per tant, quan es va incrementar la presència de CrO_4^{2-} en solució.

Altres autors que han estudiat l'adsorció de Cr(VI) amb materials de naturalesa vegetal també han determinat que els medis àcids són els més favorables per a que es produeixi l'extracció de Cr(VI). Els pH d'extracció òptims amb alguns d'aquests materials van ser pH 2.0-3.0 amb civada mòlta (Gardea-Torresdey *et al.*, 2000), residus d'oliva, serradures, fulles de pi, clova d'ametlla i cactus (Dakiky *et al.*,

2002), segó de blat (Dupont i Guillon, 2004), algues marines (Cabatingan *et al.*, 2001). El algun cas però, l'adsorció estava més afavorida a pH encara més àcids, com és el cas de l'adsorció de Cr(VI) amb residus de soja, en què el valor d'extracció òptim es va trobar a pH 1.0. Segons Kratchovil *et al.*, 1998, cada material presenta un valor de pH òptim per adsorbir el crom hexavalent, ja que els mecanismes d'adsorció de crom sobre el material varien depenent de l'acidesa del medi.

2.5.2.Efecte del temps de contacte

A la taula 4 es presenten el resultats de la concentració final de la solució (C_t), i la quantitat de metall adsorbit per gram de material en funció del temps de contacte amb cadascun dels materials assajats.

Taula 4 .Concentració de la dissolució de Cr(VI) i quantitat de metall adsorbit en funció del temps de contacte. $[Cr(VI)_i]$: 10 mg/L. pH_i : 2.0 per yohimbe i pinyol i pH_i : 3.0 per rapa i suro.

Temps (h)	Yohimbe		Rapa		Suro		Pinyol d'oliva	
	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)
0	8.9	0.00	10.0	0.00	10.0	0.00	9.2	0.00
0.25	7.1	0.43	9.2	0.12	6.8	0.47	7.9	0.15
0.5	6.9	0.45	9.1	0.13	6.6	0.50	7.7	0.17
0.75	6.7	0.49	7.9	0.30	6.5	0.51	7.5	0.18
1	6.4	0.53	7.9	0.32	5.9	0.61	7.0	0.22
2	5.2	0.72	6.7	0.49	5.4	0.68	6.9	0.23
3	4.3	0.85	6.7	0.49	4.8	0.77	6.5	0.26
6	2.8	1.07	3.2	1.01	4.0	0.89	6.3	0.27
8	2.1	1.18	2.7	1.08	3.7	0.94	6.1	0.29
12	1.7	1.24	2.5	1.12	3.5	0.96	5.6	0.32
15	1.6	1.26	2.1	1.18	3.4	0.98	5.2	0.36
20	1.3	1.30	2.1	1.18	3.4	0.99	5.0	0.37
24	1.2	1.30	2.1	1.18	3.4	0.99	4.5	0.41
36	1.2	1.30	2.1	1.18	3.4	0.99	4.5	0.41
48	1.2	1.30	2.1	1.18	3.4	0.99	4.5	0.41

A la taula es pot observar com, en tots els casos i tal com era d'esperar, la concentració final de la solució de crom va anar disminuint a mesura que augmentava el temps de contacte, i per tant, va anar augmentant la quantitat de metall adsorbit sobre els diferents materials. També es pot veure que després de 20 hores pràcticament la concentració de les dissolucions es mantenia constant. Amb aquest resultats, es va decidir que el temps de contacte que es mantindria en els següents experiments seria de 24 hores, per assegurar així que s'assoliria l'equilibri en tots els experiments. Temps de contacte similars han estat utilitzat per altres investigadors en els assajos d'extracció de Cr(VI) amb altres materials, com és el cas de carbó (Lakatos *et al.*, 2002), serradures de d'arç, (Yu *et al.*, 2003), fulles es descomposició (Sharma i Foster, 1994b) o segó de blat (Dupont i Guillon, 2003). En representar la concentració de la dissolució en funció del temps, per cadascun dels experiments realitzats, tal com s'ha fet a la figura 11, es pot veure que, en realitat, l'adsorció de crom es produeix en dues etapes.

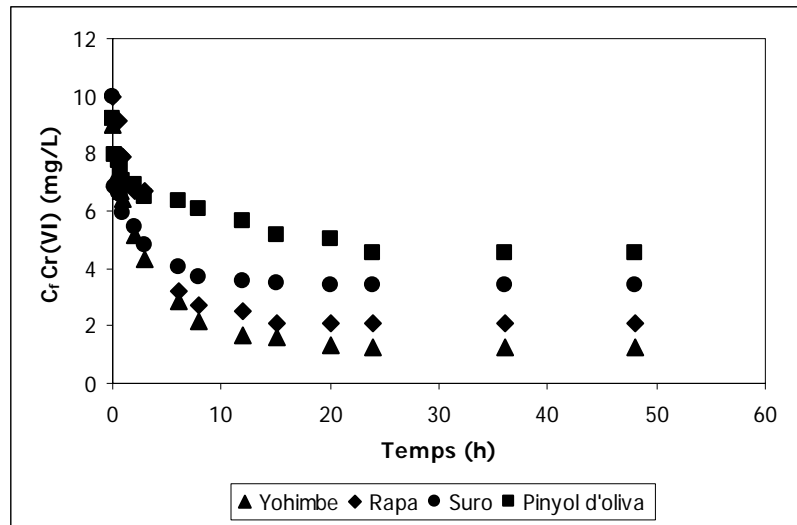


Figura 11. Concentració de crom en solució en funció del temps de contacte. [Cr(VI)]:10 mg/L. pH_i: 2.0 per yohimbe i pinyol i pH_i: 3.0 per rapa i suro.

En la primera etapa i en aproximadament 3 hores, es va produir l'extracció del 50-60% del crom total extret en l'equilibri amb tots els materials, i la resta de metall es va anar extraient lentament al llarg de les següents hores. En la figura s'observa que a mesura que va anar augmentant el temps, les variacions de concentració per cada material va evolucionar de manera diferent, indicant una cinètica diferent per cada material. La determinació d'aquesta velocitat ens permetria conèixer amb més detall el diferent comportament de l'extracció en funció del temps.

Tractament de les dades

Per determinar la cinètica d'adsorció de crom amb els residus vegetals es van determinar l'ajust del model cinètic de pseudo-segon ordre a les dades experimentals.

Tal com s'ha explicat en el capítol anterior, l'equació de pseudo-segon ordre es pot linealitzar i les dades experimentals es poden representar d'acord amb aquesta equació. A la figura 12 es presenten les gràfiques de les dades experimentals d'adsorció de Cr(VI) amb els diferents materials, que han estat obtingudes a partir de l'equació linealitzada del model cinètic de pseudo-segon ordre ($\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$).

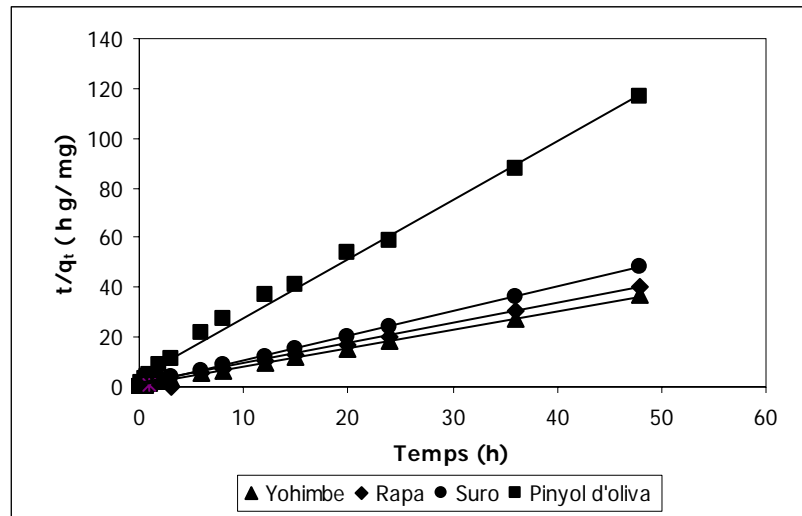


Figura 12. Representació de les dades d'adsorció de Cr(VI) segons el model cinètic de pseudo-segon ordre. [Cr(VI)]:10 mg/L. pH_i: 2.0 per yohimbe i pinyol d'oliva i pH_i: 3.0 per rapa i suro.

A la figura 12 podem observar com cadascuna de les sèries de dades corresponents a l'adsorció de crom amb un material diferent s'ajusten a una recta, tal com ho demostren els coeficients de correlació que es poden observar a la taula 5, i que en tots els casos van ser superiors a 0.99. Aquest alt ajust ens indica que el procés d'adsorció de crom amb aquest materials segueix una cinètica de pseudo-segon ordre. A partir de les equacions d'aquestes rectes es van calcular els paràmetres cinètics, h i q_e, que caracteritzen el procés i que es presenten a la taula 5.

Taula 5. Paràmetres cinètics del model de pseudo-segon ordre per l'adsorció de Cr(VI) en els diferents materials. [Cr(VI)]: 10 mg/L. pH_i: 2.0 per yohimbe i pinyol i pH_i: 3.0 per rapa i suro.

	r ²	q _e (mg/g)	h (mg/g min)
Yohimbe	0.999	1.3	0.018
Rapa	0.994	1.2	0.012
Suro	0.999	1.0	0.027
Pinyol d'oliva	0.993	0.4	0.004

Dels resultats de la taula es pot extreure que, per a una concentració inicial de 10 mg/L de Cr(VI), la quantitat de crom adsorbit en la yohimbe i la rapa va ser tres vegades més elevada que en el pinyol d'oliva, i lleugerament superior a la del suro. Precisament el suro va ser el material que més ràpidament va adsorbir el crom ja que la velocitat inicial d'adsorció va ser més alta que en la yohimbe i la rapa, indicant-nos que, tot i que va adsorbir menys quantitat de metall, aquest procés va tenir lloc més ràpidament. Per contra, i observant els resultats de la velocitat d'adsorció de Cr(VI) amb pinyol d'oliva, es pot veure que aquest procés d'adsorció va ser més lent i menys efectiu.

Per verificar el bon ajust de les dades experimentals amb el model proposat es van calcular les corbes de les cinètiques d'adsorció utilitzant els paràmetres de la taula 5. En la figura 13 s'han representat les dades experimentals i els valors calculats segons el model cinètic de pseudo-segon ordre proposat per Ho i col.

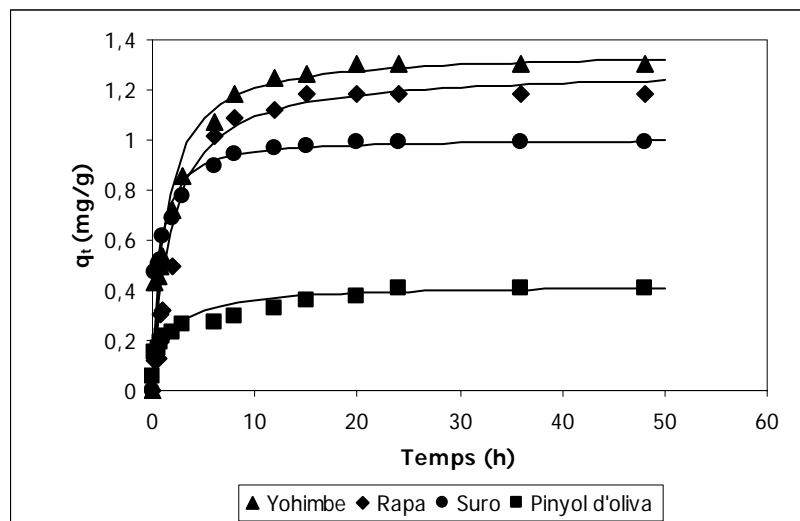


Figura 13. Quantitat de Cr extret per gram de material en funció del temps (símbols) i valors calculats segons el model de pseudo-segon ordre (línies). $[Cr(VI)]: 10$ mg/L. $pH_i: 2.0$ per yohimbe i pinyol d'oliva i $pH_i: 3.0$ per rapa i suro.

Tal com s'aprecia a la figura, existeix una bona correlació entre els punts experimentals i els valors calculats segons el model que reflecteix els alts coeficients de correlació obtinguts i que s'han mostrat a la taula 5. En aquesta figura queda també reflectida la major adsorció de la yohimbe, la rapa i el suro respecte el pinyol d'oliva. En un recent estudi d'adsorció de Cr(V) amb bacteris *Aeromonas caviar* (Loukidou *et al.*, 2004) es va determinar també, que el model cinètic de pseudo-segon ordre ajustava les dades de la cinètica d'adsorció de crom en aquest substrat.

2.5.3. Influència del medi iònic

Per estudiar l'efecte que una variació del medi iònic provoca en l'adsorció de Cr(VI) amb els materials emprats en aquest estudi es van realitzar assajos d'extracció en presència de diferents concentracions de NaCl en el medi. A les següents taules 6, 7, 8 i 9 es presenten les concentracions inicials, finals i el percentatge d'extracció de metall en funció de la concentració de NaCl, per la yohimbe, rapa, suro i pinyol d'oliva, respectivament.

Taula 6. Concentració inicial, final i percentatge d'adsorció de Cr(VI) en yohimbe per diferents concentracions de NaCl en solució. pH_i: 2.0. Temps de contacte: 24 h.

NaCl (M)	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	Extracció (%)
0.0	9.7	1.5	83.7
0.1	9.7	1.6	83.1
0.5	9.4	2.0	78.4
1.0	8.5	1.9	76.7

Taula 7. Concentració inicial, final i percentatge d'adsorció de Cr(VI) en rapa, per diferents concentracions de NaCl en solució. pH_i: 3.0. Temps de contacte: 24 h.

NaCl (M)	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	Extracció (%)
0.0	12.1	2.5	78.9
0.1	10.8	2.6	75.9
0.5	12.3	2.9	76.3
1.0	11.2	2.6	76.3

Taula 8. Concentració inicial, final i percentatge d'adsorció de Cr(VI) en suro per diferents concentracions de NaCl en solució. pH_i: 3.0. Temps de contacte: 24 h.

NaCl (M)	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	Extracció (%)
0.0	12.0	3.4	71.4
0.1	10.8	4.2	60.7
0.5	12.3	5.0	59.4
1.0	11.2	4.5	59.3

Taula 9. Concentració inicial, final i percentatge d'extracció de Cr(VI) en pinyol d'oliva per diferents concentracions de NaCl en solució. pH_i: 2.0. Temps de contacte: 24 h.

NaCl (M)	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	Extracció (%)
0.0	9.7	4.8	50.3
0.1	9.7	5.8	39.6
0.5	9.4	5.8	38.4
1.0	8.5	5.4	36.6

Dels resultats de les taules es desprèn que la presència de NaCl en solució va comportar que, en tots els casos, es produís disminució de la quantitat de metall extret pels materials. Comparant els valors d'extracció de crom entre les solucions sense NaCl i les de major concentració, 1.0 M, la major variació en el percentatge d'extracció es va trobar amb el pinyol d'oliva i el suro, amb 13.7 i 12.1 punts de

disminució, respectivament, seguit de la rapa, amb una variació de 7 punts, i finalment la yohimbe, amb una disminució de 2.6 punts.

Per observar millor aquests descens d'extracció de metall i la influència de la concentració inicial de NaCl, a la figura 14 s'ha representat el percentatge d'extracció de crom per cada material i a cada concentració de NaCl i per cadascun dels materials adsorbents.

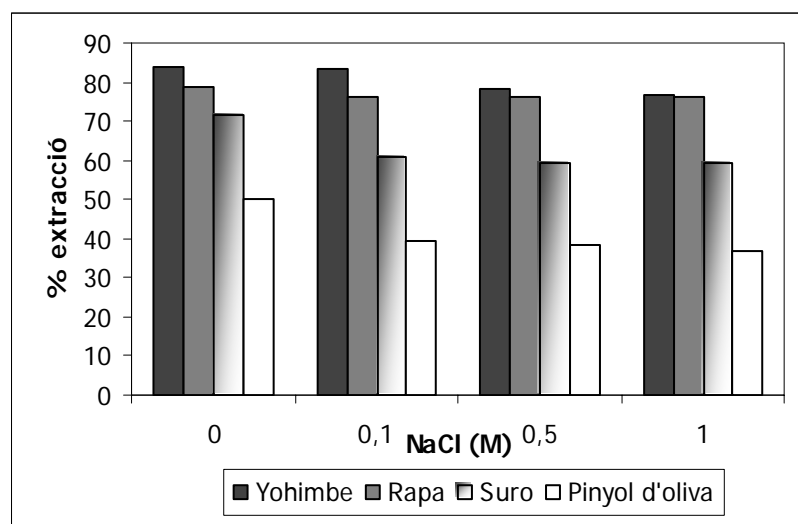


Figura 14. Percentatge d'extracció de crom en funció del contingut de NaCl en solució $[Cr(VI)] \approx 10$ mg/L. pH: 2.0 per yohimbe i pinyol i pH: 3.0 per rapa i suro. Temps contacte: 24h.

En el diagrama es pot observar que la presència de NaCl, fins i tot a concentracions de 0.1M, va provocar la disminució del percentatge d'extracció de metall en tots els materials, ja que comparant les barres corresponents a l'extracció sense NaCl en solució amb les corresponents a l'extracció amb NaCl en solució, s'observa una lleugera disminució en tots els casos, tot i que, excepte en el cas de la yohimbe, no es veu una clara disminució de l'extracció de metall al augmentar la concentració de NaCl. En l'extracció amb yohimbe, però, tot i que va ser el material que menys es va veure afectat per la presència de NaCl, sembla que hi ha una disminució lleugerament més gran de l'extracció quant més elevada és la concentració de NaCl en solució.

L'efecte en l'extracció de crom que pot provocar la presència de NaCl en la solució pot ser degut a tots dos components de la sal. Per una banda, la presència de Na^+ , que podria competir amb els protons i provocar una disminució de les càrregues positives sobre el material, però per l'altra banda la presència de Cl^- en el medi també podria fer disminuir l'adsorció de $HCrO_4^-$, ja que el fet que ambdues espècies tinguin la mateixa càrrega negativa pot fer que es creï una competència a ser adsorbits pels materials. Cal tenir en compte que la presència de clorurs en la solucions de Cr(VI) no afecta la distribució de les espècies, ja que el Cl^- no forma complexos amb el crom en aquest estat d'oxidació.

És important destacar el diferent efecte que la presència de sals provoca en l'extracció de crom en cada metall. El baix efecte que provoca la presència de NaCl en l'extracció de crom amb rapa i yohimbe ens fa pensar que el Cl⁻, que es troba a concentracions més elevades que la del metall, no provoca un efecte important en l'extracció de metall amb aquests dos residus vegetals.

2.5.4. Efecte de la concentració inicial

Els resultats de l'efecte en l'extracció de Cr(VI) amb els quatre residus vegetals es mostren a la taula 10, on es poden observar els valors de concentració final i quantitat de metall adsorbida per gram de material, per a les diferents solucions inicials assajades.

Taula 10. Concentració d'equilibri i quantitat de metall extret amb yohimbe, rapa, suro i pinyol d'oliva per dissolucions de Cr(VI) a diferent concentració inicial. [Cr(VI)]:10 -1500 mg/L. pH_i: 2.0 per yohimbe i pinyol i pH_i: 3.0 per rapa i suro. Temps contacte:24h.

Yohimbe			Rapa			Suro			Pinyol d'oliva		
C _i	C _e	q _e	C _i	C _e	q _e	C _i	C _e	q _e	C _i	C _e	q _e
(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)
8.3	1.7	0.9	11.4	4.2	1.1	5.3	0.8	0.6	8.3	4.5	0.2
32.1	3.7	4.2	43.0	19.5	3.5	11.4	4.0	1.1	26.0	9.3	1.3
51.4	8.2	6.5	95.4	35.4	9.0	43.0	14.5	4.2	50.5	24.4	1.9
63.9	11.8	7.8	148.3	69.8	11.7	95.4	31.9	9.5	61.6	32.3	2.2
95.5	26.6	10.3	182.4	90.0	13.8	148.3	70.8	11.6	94.8	51.8	3.2
139.6	38.7	15.1	191.6	86.6	15.7	191.6	108.6	12.4	136.5	75.9	4.5
287.8	100.8	28.0	370.5	182.2	28.2	259.7	177.0	12.4	280.9	169.6	8.3
451.1	198.1	37.9	400.1	194.0	30.9	370.5	270.0	15.1	450.0	338.3	8.4
715.4	457.0	38.3	550.0	550.0	50.0	502.0	391.0	16.6	717.1	607.4	8.2
935.9	678.0	38.7	740.0	377.2	54.4	763.4	651.2	16.8	882.5	778.5	7.8
1260.0	900.0	38.7	1102.4	718.4	57.6	1102.4	900.0	16.8	1040.0	929.0	8.3
1413.1	1158.2	38.2	1444.3	1059.0	57.8	1444.3	1331.4	16.9	1413.0	1302.0	8.3

Com es pot observar a la taula, per totes les concentracions inicials es va produir un descens de concentració de metall en solució, amb una variació més gran quant més elevada era la concentració inicial. Per tant, la quantitat de metall adsorbit va augmentar a mesura que s'incrementava la concentració inicial de crom en solució. Per concentracions superiors a 500 mg/L, la quantitat de metall adsorbit per la yohimbe, la rapa i el suro es va mantenir pràcticament constant, indicant-nos que s'havia arribat a la saturació del material, mentre que en el cas de la rapa, l'adsorció de crom va augmentar i no es va observar que el material es saturés fins a la concentració inicial de 1000 mg/L.

Tractament de les dades

Amb les dades experimentals es van calcular, per cadascun d'ells, la isoterma d'adsorció que es va obtenir representant la quantitat de metall adsorbit respecte a la concentració de metall en solució en les condicions d'equilibri. Les isotermes obtingudes es van modelar segons els dos models d'isotermes d'adsorció més

extensament utilitzats per a l'extracció d'un únic component: la isoterma de Langmuir (1915) i la isoterma de Freundlich i col. (1939).

A través de la transformació de les dades experimentals, segons l'equació lineal proposada per Freundlich, es va determinar que aquest model d'isoterma no ajustava els equilibris establerts en cada situació. En canvi, el model d'isoterma de Langmuir s'ajustava de forma adequada a les dades d'adsorció de crom amb els quatre materials. Emprant aquest model es va calcular la capacitat de cada material per a adsorbir el crom (q_{\max}) així com l'afinitat que presenta cada material per adsorbir aquest metall (b).

A la figura 15 es presenten les gràfiques de les dades d'equilibri d'adsorció de Cr(VI) amb els diferents materials, utilitzant l'equació linealitzada del model d'isoterma

d'equilibri de Langmuir ($\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}}C_e$).

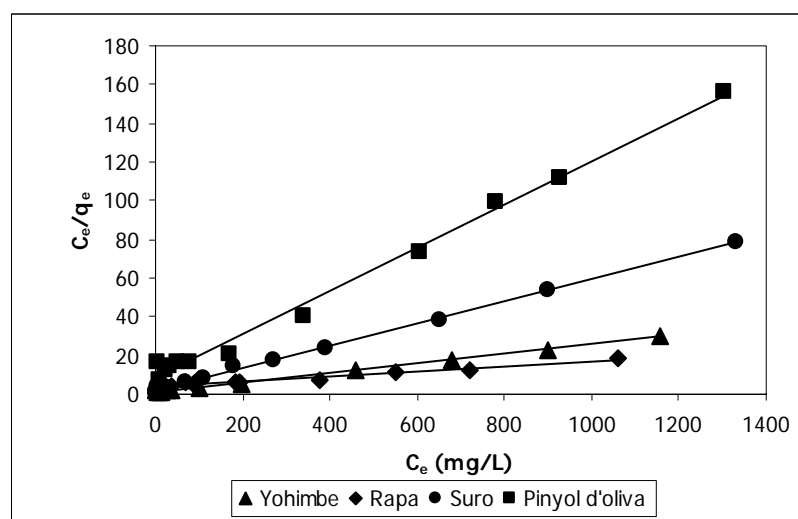


Figura 15. Representació gràfica de les dades d'equilibri d'adsorció de Cr(VI) linealitzades segons el model de isoterma de Langmuir. [Cr(VI)]:10 -1500 mg/L. pH_i: 2.0 per yohimbe i pinyol i pH_i: 3.0 per rapa i suro. Temps contacte:24h.

A la figura podem observar com cadascuna de les sèries de dades corresponents a l'adsorció de crom amb un material concret s'ajusten a una recta, tal com ho demostren els coeficients de correlació que es poden observar a la taula 11, i que, en tots els casos van ser superiors a 0.98. Aquest alt ajust ens indica que el procés d'adsorció de crom amb aquests materials es pot ajustar al model d'isoterma de Langmuir. A partir de les equacions d'aquestes rectes es van calcular els valors de q_{\max} i b que caracteritzen el sistema i que es presenten a la taula 11.

Taula 11. Paràmetres de l'isoterma de Langmuir per l'adsorció de Cr(VI) amb rapa, yohimbe, suro i pinyol d'oliva. [Cr(VI)]:10 -1500 mg/L. pH_i: 2.0 per yohimbe i pinyol i pH_i: 3.0 per rapa i suro. Temps contacte:24h.

	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	r^2
Rapa	58.9	0.004	0.986
Yohimbe	42.5	0.019	0.993
Suro	17.0	0.022	0.999
Pinyol d'oliva	9.0	0.012	0.980

Tal com es pot veure a la taula, els materials que presenten una màxima capacitat d'adsorció són la rapa i la yohimbe, en què l'extracció màxima assolida va ser de 59 mg Cr(VI)/g de rapa i 42.5 mg Cr(VI)/g yohimbe. Per contra, amb el suro, la màxima extracció no superava la meitat de l'adsorció amb aquests materials, amb una capacitat màxima de 17 mg Cr(VI)/g suro, mentre que el pinyol presentava una capacitat màxima d'adsorció molt més reduïda, 9.0 mg Cr(VI)/g pinyol. Si es comparen els valors d'afinitat dels materials cap al metall (b), es pot veure que el suro té una afinitat cap al crom superior als altres materials, ja que el valor de la constant d'energia és superior al valor determinat per la yohimbe i pinyol d'oliva, mentre que amb la rapa, material que presentava menys afinitat per adsorbir crom, l'afinitat obtinguda va ser de més de 5 vegades més baixa que en el cas del suro. Tot i la baixa capacitat d'adsorció que presenta el pinyol respecte als altres materials, cal remarcar que aquest material té una elevada densitat si el comparem amb els altres materials, tal com hem pogut veure a la taula 1 de la introducció. Per tant, comparant per un mateix volum de material, l'extracció de crom per part del pinyol no seria tant inferior com en els resultats presentats.

Molts autors que han estudiat l'adsorció de crom hexavalent amb residus d'origen vegetal han determinat també que el model d'isoterma que s'ajusta millor en cada cas és el model d'isoterma de Langmuir. Com exemple, a la taula 12 es mostren les capacitats màximes d'extracció de crom hexavalent, juntament amb la constant d'afinitat b, d'alguns materials d'origen vegetal que han estat publicats. En aquesta taula també s'han inclòs els materials objectes d'aquest estudi, per poder així comparar aquests valors.

Taula 12. Capacitat màxima d'extracció i constant d'afinitat de diferents materials emprats per a l'extracció de Cr(VI).

Material	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	Font bibliogràfica
Turba	119.9	0.002	Sharma i Foster, 1995a
Algues marines	66.4	0.024	Cabatingan et al., 2001
Rapa	58.9	0.004	Aquest treball
Fulles en descomposició	43.1	0.013	Sharma i Foster, 1994
Yohimbe	42,5	0.019	Aquest treball
Segó de blat	35.0	6.7 *	Dupont i Guillon, 2003
Residus d'oliva	33.4	0.004	Dakiky et al., 2002
Clova de coco	29,0	-	Sharma i Foster, 1994a
Serradures	28.1	0.003	Sharma i Foster, 1994a
Fulles de pi	21.5	0.005	Dakiky et al., 2002
Canya de sucre	17.4	0.007	Sharma i Foster, 1994a
Suro	17.0	0.022	Aquest treball
Serradures d'arç	15.8	0.009	Dakiky et al., 2002
Fibres de palmera	14.0	-	Tan et al., 1993
Carbó actiu granulat	13.3	0.07	Aggarwal et al., 1999
Panotxa de blat de moro	13.8	0.005	Sharma i Foster, 1994 a
Clova d'ametlla	10.6	0.005	Dakiky et al., 2002
Pinyol d'oliva	9.0	0.012	Aquest treball
Cactus	7.0	0.006	Dakiky et al., 2002
Residus de soja	0.28	0.623	Daneshvar et al., 2002

*expressat en g/L

Tal com es pot observar a la taula, els valors de capacitat màxima d'adsorció de crom amb els nostres materials són semblants a molts dels valors obtinguts amb altres residus vegetals. Cal destacar, que en el cas de la rapa, el valor obtingut va ser bastant elevat, tot i que l'extracció amb turba (Sarma i Foster, 1995) supera les capacitats màximes dels material vegetals. En el cas de la yohimbe, el valor que es va obtenir també suposa un valor elevat comparativament amb els altres materials, fet que fa que aquests dos residus vegetals presentin una elevada possibilitat d'utilització. Cal dir però, que en cada estudi les condicions experimentals emprades van ser les òptimes per l'extracció de metall, i els resultats que es presenten a la taula són els que es va obtenir un valor de capacitat màxima d'extracció més elevada.

Per tal de verificar el bon ajust de les dades experimentals amb el model d'isoterma proposat, es van calcular les isoterms teòriques utilitzant els paràmetres de la taula 11. En la següent figura es pot observar la representació gràfica de les dades experimentals i els valors calculats segons el model d'isoterma de Langmuir.

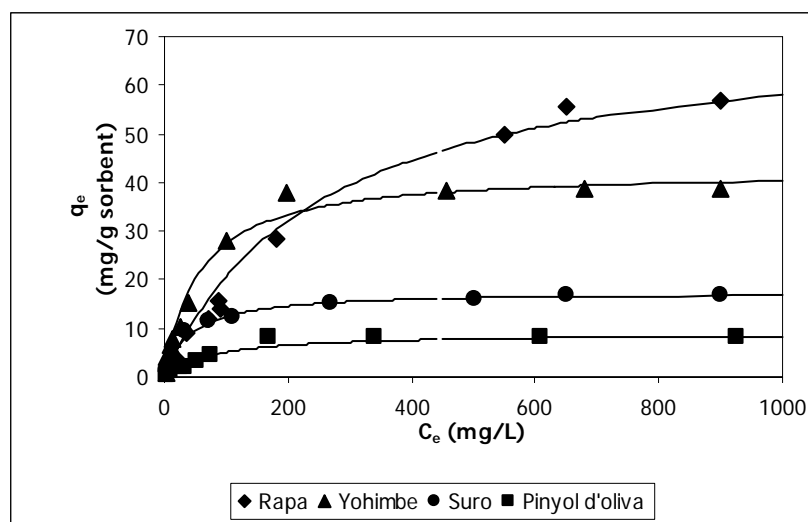


Figura 16. Valors experimentals de la isoterma d'adsorció (símbols) i valors calculats segons en model de Langmuir (línies) per l'adsorció de Cr(VI) amb rapa, yohimbe, suro i pinyol d'oliva. [Cr(VI)]: 10 -1500 mg/L. pH_i: 2.0 per yohimbe i pinyol i pH_i: 3.0 per rapa i suro. Temps contacte: 24h.

En la figura s'observa que les dades experimentals s'ajusten molt bé al model d'isoterma de Langmuir. De la figura cal destacar que, per concentracions baixes, la yohimbe va ser el material que més quantitat de crom va adsorbir, però per concentracions inicials superiors a 300 mg/L, la rapa supera en capacitat d'adsorció a la yohimbe.

El fet que les dades d'equilibri d'adsorció s'ajustin bé a la isoterma de Langmuir ens indica que l'adsorció del crom es realitza en una única capa, i per tant, la interacció entre el crom i el material es realitza a la superfície. La diferent capacitat que presenta cadascun dels materials ens demostra que, tot i la semblant naturalesa vegetal que tenen en quant a origen, a la superfície de cada material existeix o bé diferents grups funcionals, o bé en diferent quantitat, que interaccionen amb el crom en cada situació d'equilibri. Les elevades capacitats d'adsorció que presenten la rapa i la yohimbe a la mida de partícula estudiada, en indiquen l'important nombre de grups disponibles per a interaccionar amb el metall.

2.5.5. Desorció de crom dels residus vegetals.

Els resultats dels assajos de desorció realitzats amb les dues dissolucions desorbents i pels quatre materials es presenten a les taules 13, 14, 15 i 16, on es mostren els percentatges de desorció aconseguits a cada contacte i el total de crom extret en tots els contactes pels assajos amb la yohimbe, rapa, suro i pinyol d'oliva, respectivament.

Taula 13. Percentatge de metall desorbit de la yohimbe per cada contacte amb HCl, NaOH o H₂O. [Cr(VI)]_i: 8 mg/g. Temps contacte:24h

Num contacte	1	2	3	4	total
Extracció	%	%	%	%	%
0.1 HCl	4.3	2.1	1.6	0.9	8.9
0.5 HCl	6.7	1.8	1.2	1.2	10.9
1.0 HCl	6.2	2.7	2.6	1.4	12.9
0.1 NaOH	28.2	11.6	9.7	4.6	54.1
0.5 NaOH	36.4	18.7	10.4	3.7	69.2
1.0 NaOH	46.4	19.2	5.6	3.5	74.7
aigua Milli-Q (5.5)	1.7	0.4	0.3	0.3	2.7

Taula 14. Percentatge de metall desorbit de la rapa per cada contacte amb HCl, NaOH o H₂O.[Cr(VI)]_i: 5 mg/g. Temps contacte:24h

Num contacte	1	2	3	4	total
Extracció	%	%	%	%	%
0.1 HCl	14.8	6.0	5.7	2.3	28.8
0.5 HCl	25.0	6.4	4.6	2.2	38.2
1.0 HCl	24.9	7.8	5.1	3.2	41.0
0.1 NaOH	37.7	11.8	7.2	5.8	62.5
0.5 NaOH	41.8	17.1	10.6	5.3	74.8
1.0 NaOH	60.9	17.4	9.7	3.6	91.6
aigua Milli-Q (5.5)	3.8	1.3	0.7	0.6	6.4

Taula 15. Percentatge de metall desorbit de la suro després de diferents contactes amb dissolucions desorbents. [Cr(VI)]_i: 5 mg/g. Temps contacte:24h

Num contacte	1	2	3	4	total
Extracció	%	%	%	%	%
0.1 HCl	8.0	5.9	4.3	3.1	21.3
0.5 HCl	10.5	8.5	6.6	3.8	29.4
1.0 HCl	18.3	11.1	11.3	8.3	49.1
0.1 NaOH	16.9	5.7	4.1	3.6	30.3
0.5 NaOH	-	-	-	-	-
1.0 NaOH	-	-	-	-	-
aigua Milli-Q (5.5)	2.2	1.9	1.2	0.7	5.9

Taula 16. Percentatge de metall desorbit de pinyol d'oliva després de diferents contactes amb dissolucions desorbents. [Cr(VI)]_i: 10 mg/g. Temps contacte:24h

Num contacte	1	2	3	4	total
Extracció	%	%	%	%	%
0.1 HCl	1.0	1.0	0.9	0.7	3.7
0.5 HCl	3.3	2.4	2.1	2.0	9.8
1.0 HCl	4.0	3.6	3.2	3.1	13.9
0.1 NaOH	1.9	0.8	1.2	0.5	4.4
0.5 NaOH	3.7	3.4	1.7	1.0	9.8
1.0 NaOH	6.4	4.0	2.9	2.4	15.7
aigua Milli-Q (5.5)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3

Dels resultats de les taules es pot veure que, en tots els casos, les dissolucions àcides no semblen molt eficients per a extreure el crom del material. En el primer contacte de desorció va ser en el que es va aconseguir extreure el percentatge més alt de metall. Els percentatges de desorció més elevats emprant medi àcid es van aconseguir amb la dissolució HCl 1M, amb una desorció en el primer contacte del 25% en la rapa, el 18% en el suro i només el 6% en la yohimbe i el 4% en el pinyol. En els següents contactes els percentatges d'adsorció van ser significativament inferiors, tot i que després dels quatre contactes es va arribar a desorbir quasi el 50% del metall inicialment adsorbit en la rapa i el suro. Cal destacar, però, que el contacte d'aquesta solució àcida amb el suro va provocar la desintegració de les partícules d'aquest material.

En el cas de les dissolucions bàsiques assajades, els valors de percentatge de desorció van ser clarament més elevats que en els cas dels medis àcids. La solució amb que es va aconseguir màxima desorció va ser amb NaOH 1.0 M, amb un percentatge de desorció del 46% en la yohimbe, 42% en la rapa, i 6,5% en el pinyol d'oliva. En el cas del suro, el contacte amb les dissolucions de NaOH 0.5 i 1.0 M, va provocar la destrucció total de les partícules de material. Amb els altres materials i després dels quatre contactes es va arribar a un total de desorció de 75% amb yohimbe i 91% amb rapa, i en el cas del pinyol a un màxim del 15%. Tot i que els percentatges de desorció van ser significativament més elevats en medis bàsics que en medis àcids, el contacte d'aquest medi amb els vegetals, excepte en el cas del pinyol, va provocar un deteriorament important de les partícules vegetals que fan poc viable la seva reutilització posterior. El mateix tipus de deteriorament del material ha estat també observat per altres autors que han investigat la desorció en medis bàsics, com és el cas de la desorció de crom de turba (Sharma i Foster, 1995), on la utilització de medis bàsics (1.0 M) va originar la desorció del metall principalment a causa de la destrucció d'aquest, o bé en algues marines (Kratochvil *et al.*, 1998), en que el contacte amb NaOH també va provocar la destrucció de l'estructura cel·lular de les algues.

Per tant, considerem que les solucions assajades per a desorbir el metall d'aquest materials no van ser les més adequades, primerament a causa de que es van

necessitar volums de solucions desorbents molt elevades per aconseguir percentatges de desorció elevats, i a més, en els casos en que es va aconseguir màxima desorció, el material va quedar inutilitzat per a la seva reutilització.

També cal destacar que el contacte dels vegetals amb metall amb aigua no es va desorbir el metall en percentatges elevats, com a màxim es va desorbir un 6% de metall amb la rapa després de quatre contactes, indicant-nos la fortalesa de l'adsorció del metall amb els diversos materials.

Com que la desorció del crom del material no sembla una tasca fàcil, i vist el grau de deteriorament que pateixen alguns dels materials després d'un tractament intens de desorció, es podria pensar que realitzar un tractament per a reutilitzar el material no sortiria a compte, ni des del punt de vista operatiu ja que el material no tindria la mateixes característiques que a l'inici, ni des del punt de vista econòmic, ja que al ser materials de baix cost, el tractament de regeneració del material podria suposar un cost superior al d'emprar material residual original.

2.6.REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Bai, RS. i Abraham,TE. (2001). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. Bioresource Technology. 79: 73-81.

Bailey,SE, Olin, TJ., Bricka, RM. i Adrian, DD. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Wat Res. 33(11): 2469-2479.

Cabatingan, LK, Apagay RC., Rakels, LI., Ottens,M, i van der Wielen, AM. (2001). Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. Ind Eng Chem Res. 40:2302-2309.

Cain, C., Blouin, A.M. i Barad, M. (2004). Temporally massed CS presentations generate more fear extinction than sp presentations. Journal of experimental psychology.29(4) 323-333.

Coleman, RN. i Paran, JH. (1983). Accumulation of hexavalent chromium selected bacteria. Environ Technol Lett. 4:149-156.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra,A. i Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. 6:533-540.

Daneshvar, N., Salari,D., i Aber, S. (2002). Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. Journal of hazardous materials. B94:49-61.

Dupont, L i Guillon, E.(2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. Environ Sci Technol. 37: 4235-4241.

Fernández-Bolaños, J., Felizón, B., Heredia, A., Guillén, R. i Jiménez, A. (1999).Characterisation of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. Bioresource Technology.68:121-132.

Gardea-Torresdey, JL., Tiemman, KJ., Armendariz, V., Bess-Oberto, L., Chianelli, RR., Parson, JG. i Gamez, G. (2000). Characterization of Cr(VI) binding and reduction of *Avena monida* (oat) biomass.B80:175-188.

Ho, YS., Wase,DAJ. i Foster, CF. (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by Sphagnum moss peat. Environmental Technology. 77:71-77.

Horitsu,H., Futo, S., Miyazawa,Y., Ogai, S i Hawaii, K. (1987). Enzymatic reduction of hexavalent chromium by hexavalent chromium tolerant *Pseudomonas ambigua*. Agric Biol Chem. 51(9): 2417-2420.

Kratchovil, D., Pimentel, P. i Volesky, B. (1998). Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biomass. Environ Sci Technol. 32: 2693-2698.

Lakatos, J., Brown, SD. i Snape, K. (2002). Coals as sorbent for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams. *Fuel*. 81: 691-698.

Lalvani, SB., Hübener, A. i Wiltowski, TS. (2000). Chromium adsorption by lignin. *Energy Sources*. 22: 45-56.

Langmuir, I. (1915). Chemical reactions at low temperatures. *J Amer Chem Soc*. 37:1139.

Lankford, PW. (1990). Toxicity reduction in industrial effluents. Ed W.Wesley Eckenfelder. Van Nostrand Reinhold. NY.pg 98-124.

Losi, ME., Amrhein, C. i Frankenberger, WT. (1994). Environmental biochemistry of chromium. *Reviews of environmental contamination and toxicology*. 16: 91-121.

Loukidou, MX., Zouboulis, AI., Karapantsios, TD. i Matis, KA. (2004). Equilibrium and kinetic modelling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*. 242: 93-104.

Machado, R, Carvalho, JR. i Neveira, MJ. (2002). Removal of trivalent chromium (III) from solutions by biosorption in cork powder. *J Chem Technol Biotechnol*. 77(12): 1340-1348.

Machado, R, Santos, C., Correira, MJN i Carvalho, JR. (2003). Biosorption of copper by grape stalks and pine bark biomasses. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. 3(1). 108-118.

Martínez Nieto, L. i Garrido Hoyos, SE. (1994). El Alpechín, Un problema medioambiental en vías de solución (I). *Quibal*. 42: 755-765.

Montané, D., Salvadó, J., Torras, C. i Farriol X. (2002). High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. *Biomass and Bioenergy*. 22:295-304.

Puigdomènech I. (2001) [http:// technetium, Physchem, kth, se/Medusa](http://technetium, Physchem, kth, se/Medusa).

Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. i González, MT. (1995). The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*. 32(1):15-23.

Sharma, DC. i Forster, CF. (1994a). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresour Technol*. 47: 257-264.

Sharma, DC. i Forster CF. (1994b). The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould. *Bioresour Technol*. 49: 31-40.

Sharma, DC. i Forster, CF. (1995) Continuous adsorption and desorption of chromium ions by sphagnum moss peat. *Process Biochemistry*. 30 (4):293-298.

Ucun, H., Bayhan, YK., Kaya, Y., Cakici, A. i Algur, OF. (2002). Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresour Technol.* 85: 155-158.

Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J. i Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Res.* 38: 992-1002.

Villaescusa, I., Martínez, M. i Miralles, N. (2000). Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *J Chem Technol Biotechnol.* 75: 1-5.

Yu, LJ., Shukla, SS., Dorris, KL., Shukla, A. i Margrave, JL. (2003). Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *Journal of hazardous materials.* B100:53-63.

CAPÍTOL 3

Estudi de la capacitat d'adsorció i reducció de Cr(VI) a Cr(III) dels residus de rapa de raïm i escorça de yohimbe

3.1. INTRODUCCIÓ

El crom és un metall conegut per les múltiples reaccions químiques i biològiques en que es veu involucrat en els sistemes naturals, les quals governen la seva especiació i el seu comportament.

El crom hexavalent és un agent oxidant fort que es redueix quan en el medi hi ha presència d'un donador d'electrons. Aquesta reducció té lloc fins i tot en medis naturals, ja que la presència de matèria orgànica en solució, juntament amb Cr(VI), provoca la reducció d'aquest a Cr(III). Fins i tot en aigües amb alts continguts en Cr(VI) s'han descobert bacteris anaeròbics que acceleren la reducció d'aquest metall a Cr(III) (Losi *et al.*, 1994).

Mentre que la reducció de Cr(VI) a Cr(III) succeeix en els sistemes naturals de forma habitual, l'oxidació del Cr(III) té lloc amb molt poca freqüència, de manera que el crom trivalent es la forma més estable en que es troba el crom en els ambients naturals. A més, a causa de la seva baixa solubilitat a $\text{pH} > 5$, el Cr(III) és menys mòbil que el Cr(VI). Aquest fet comporta una més baixa dispersió del metall quan aquest es troba en ecosistemes aquàtics o en sòls.

L'existència del bacteris reductors de crom hexavalent va fer pensar a diversos investigadors que l'ús d'aquest bacteris en sistemes controlats podria ser interessant d'emprar com a mètode de bioreducció i bioremediació (Romamenko *et al.*, 1976). D'altra banda, la utilització de microorganismes vius i morts com adsorbents de Cr(VI) també presenta unes bones perspectives, tot i que la dificultat de mantenir viu el material biològic i el control exhaustiu amb que cal seguir el procés de biosorció ha fet poc atractiu la utilització d'aquest mètode. En canvi, s'ha aprofundit en els estudis d'adsorció de crom amb organismes no vius com algues marines (Kratchovil *et al.*, 1998 ; Gupta *et al.*, 2001) o bacteris (Bai i Abraham, 2002; Vegliò *et al.*, 1997; Loukidou *et al.*, 2004) o bé amb materials lignocel·lulòsics, com ara serradures, panotxa de blat de moro o canya de sucre (Sharma i Foster, 1994a), turba (Sharma i Foster, 1994b), o segó de blat (Dupont i Guillon, 2003).

Alguns d'aquests investigadors que han utilitzat residus de baix cost per adsorbir Cr(VI) han constatat que els materials adsorbents utilitzats presenten una certa capacitat per reduir el Cr(VI) a Cr(III) i que aquesta reducció podria formar part d'un mecanisme implicat en l'adsorció del crom sobre aquest tipus de materials (Kratchovil *et al.*, 1998; Sharma i Foster, 1994b; Dupont i Guillon, 2003).

Tal com s'ha vist en l'estudi d'adsorció de crom amb els quatre residus vegetals, els materials que presenten unes millors perspectives per a ser emprats com adsorbents de Cr(VI) són la rapa i la yohimbe, ja que tenen unes capacitats màximes d'adsorció de crom més elevades. Per tal d'aprofundir en el coneixement del mecanisme d'adsorció de Cr(VI) en aquests materials es va creure interessant estudiar si, aquests dos materials, tenen la capacitat de reduir Cr(VI) a Cr(III) i si aquest fet està relacionat amb l'adsorció de crom hexavalent.

3.2.OBJECTIUS

En aquest capítol es vol estudiar si els residus de rapa i yohimbe tenen la capacitat de reduir Cr(VI) a Cr(III) i si aquest mecanisme participa en el procés d'adsorció de Cr(VI) en aquests materials.

Per assolir aquest objectiu, l'estudi s'iniciarà determinant la presència de Cr(III) en la solució que resta després del contacte dels residus amb dissolucions de Cr(VI). S'estudiarà l'evolució de la concentració de Cr(III) en solució en funció del temps de contacte i també el percentatge de reducció en funció de la concentració inicial de crom hexavalent.

Mitjançant anàlisi per Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raig-X (XPS) es determinarà l'estat o estats d'oxidació en que el crom està adsorbit en la superfície dels materials.

Per tal de determinar els grups funcionals de l'estructura del material implicats en l'adsorció i/o reducció del Cr(VI), s'efectuaran anàlisis per Espectroscòpia d'Infraroig (FTIR).

Finalment, per tal de poder relacionar l'adsorció de crom en els dos estats d'oxidació, Cr(VI) i Cr(III), es realitzarà en paral·lel l'estudi d'adsorció de Cr(III) en els materials en les mateixes condicions emprades en l'estudi del Cr(VI).

3.3.EXPERIMENTAL

3.3.1.Reactius

Dissolucions de crom:

- $K_2Cr_2O_7$:Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.
- $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$:Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Ajust del pH:

- HCl ,35% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.
- NaOH :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Dissolucions patró per Absorció Atòmica:

- $CrCl_3$:Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Dissolucions patró per Espectroscòpia Molecular:

- $K_2Cr_2O_7$:Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Reactiu colorimètric per Espectroscòpia Molecular:

- Difenilcarbazida : Fluka,Biochemika, Steinheim (Suïssa)
- Etanol : Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.
- H_2SO_4 : Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

3.3.2.Equips

- pHàmetre CRISON pH-meter Basic 20.
- Aparell d'Espectroscòpia d'Absorció Atòmica de Flama VARIAN SpectrAA 220FS.
- Aparell d'espectroscopia Molecular.Espectofotòmetre CECIL CE2021.
- Tamisador Screener (FT-91).
- Agitador rotatori de tubs Cenco Instruments.
- Forn P-SELECTA.

3.4.METODOLOGIA

3.4.1.Metodologia General

En aquesta part de l'estudi, es van utilitzar els mateixos residus de rapa i yohimbe i amb la mateixa mida de partícula (1.0-1.5 mm) que en el capítol interior.

Els experiments es van realitzar en discontinu a 20 ± 2 °C. En tots els casos es va posar en contacte 0.1g de rapa o yohimbe amb 15 ml de dissolució de crom. La barreja es va posar en tubs de vidre, es van tancar i es van posar a agitar en un agitador rotatori (Cenco Instruments) a 30rpm durant 24 hores. Finalment es va separar la dissolució del sòlid, per filtració, i en el filtrat es va mesurar el pH i es va determinar la concentració de metall. Tots els experiments es van realitzar per duplicat i en aquest treball es presenten les mitjanes dels resultats.

La determinació del pH es va realitzar amb un pHàmetre Crison model Digilab 517.

La determinació de crom total es va realitzar mitjançant Espectroscòpia d'Adsorció Atòmica, amb l'aparell Varian SpectrAA 220FS.

El Cr(VI) es va determinar per Espectroscòpia d'Absorció Molecular mitjançant determinació colorimètica, amb la reacció entre el Cr(VI) i la difenilcarbazida, seguint el mètode d'anàlisi estàndard (Standard methods for the examination of water and wastewater)

La quantitat de Cr(III) present a la solució es va calcular fent la diferència entre la concentració de crom total i la concentració de Cr(VI).

3.4.2.Adsorció de Cr(VI) i Cr(III)

3.4.1. Cinètiques d'adsorció de Cr(VI) i Cr(III)

Per determinar com el temps de contacte influïa en l'adsorció/reducció del crom en rapa i yohimbe de les dissolucions que contenien inicialment crom hexavalent es van preparar diverses sèries de tubs. Cada tub contenia 0.1 g de material i es va afegir 15 mL d'una dissolució de crom hexavalent a pH 3.0, en el cas de la rapa, i a pH 2.0 en el de la yohimbe. Cada sèrie de tubs es va posar a agitar i es van anar extraient tubs a diferents intervals de temps, entre 5 minuts i 48 hores. Immediatament després d'extreure el tub de l'agitador, es va separar el sòlid del líquid per filtració i es va mesurar el pH del filtrat. Aquest assaig es va realitzar emprant dissolucions de crom hexavalent de tres concentracions inicials diferents al voltant de 50, 100 i 200 mg/L.

Per tal d'estudiar el comportament dels materials enfront dissolucions de Cr(III) en les mateixes condicions emprades en el cas del crom hexavalent, el mateix tipus d'experiments i en les mateixes condicions es va estudiar la cinètica d'adsorció de Cr(III) en els dos materials. Els resultats obtinguts servirien per esbrinar la possible adsorció de Cr(III) provenint de la reducció de Cr(VI) per part de la rapa i la yohimbe en els experiments d'adsorció de crom hexavalent.

En tots els filtrats es va analitzar la concentració de crom total per Absorció Atòmica, i en el cas de les dissolucions de Cr(VI), el contingut d'aquest es va analitzar colorimètricament.

3.4.2. Isotermes d'adsorció de Cr(VI) i Cr(III)

Per determinar la capacitat d'adsorció de Cr(III) i la capacitat de reducció de la rapa i la yohimbe, segons la concentració inicial de Cr(VI), es van preparar diferents dissolucions de Cr(III) i Cr(VI) en el rang de concentracions comprés entre 50-1500 mg/L a pH 3.0 per la rapa i pH 2.0 pels assajos amb yohimbe. Es va posar en contacte cada dissolució amb el material corresponent i es va mantenir en agitació durant 24 hores.

3.4.3. Anàlisi del material per XPS I FTIR

Per analitzar l'estat d'oxidació en que es troba adsorbit el crom sobre la rapa i la yohimbe, mitjançant la tècnica de XPS, i veure si l'adsorció de metall afectava els grups funcionals dels materials, mitjançant la tècnica de FTIR, es va emprar el material en forma de pols. Per aquest motiu es van triturar els residus vegetals en un molinet i es va tamisar i es va separar el material de mida de partícula inferior a 0.4mm. Es van preparar 10 tubs que contenien cadascun 0.1g de rapa o yohimbe i es va addicionar 15 mL d'una solució de 1000 mg/L de Cr(VI) o Cr(III) a pH 3.0 per la rapa i pH 2.0 per la yohimbe. Es van posar a agitar durant 24 hores i es va filtrar la pols. Aquesta pols de material es va rentar amb 15 mL d'aigua milli-Q per eliminar el possible metall que es trobés a la superfície sense ser adsorbit i es va posar a assecar a l'estufa a 105°C fins obtenir un pes constant. Per conèixer la quantitat de metall adsorbit sobre la pols es va determinar la quantitat de metall total de la solució.

El mateix procediment es va repetir per a preparar material que servís com a blanc dels assajos. En aquest cas però, es va posar en contacte la pols de rapa i yohimbe en el medi ajustat al corresponent pH, però sense addició de metall.

Les anàlisi per XPS es varen realitzar en un espectròmetre VSM-hemisfèric amb un raig incident de Mg Ka. La font de raigs X funcionava a 100 W i els espectres van ser obtinguts a 15 KV. Els espectres FTIR van ser obtinguts amb un espectròmetre Bomem Michelson MB 100.

3.5.RESULTATS

3.5.1.Cinètiques d'adsorció de Cr(VI) i Cr(III)

3.5.1.1.Rapa

A la taula 1 es presenten les concentracions de Cr(VI) i Cr(III) resultants en els filtrats després del contacte de dissolucions de crom hexavalent amb la rapa durant diferents temps, i a tres concentracions inicials diferents.

Taula 1. Evolució de les concentracions de Cr total i Cr(VI) al llarg del temps després del contacte amb rapa. [Cr(VI)]_i: 50,100 i 200 mg/L de Cr(VI). pH_i: 3.0

[Cr(VI)] _i	50mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
Temps (h)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)
0.00	47.6	47.6	101.5	100.3	179.6	179.1
0.08	36.8	36.6	100.6	96.7	176.6	175.4
0.17	38.4	35.6	98.2	95.6	172.0	169.0
0.25	37.5	36.6	97.6	94.8	171.7	168.2
0.33	36.9	35.1	96.4	92.6	169.7	163.4
0.5	36.8	34.2	95.2	91.1	167.8	157.8
1	36.8	33.8	95.2	90.4	167.2	145.8
2	34.9	32.5	86.8	79.3	147.6	119.9
5	33.0	28.3	83.1	77.9	137.4	107.9
7	31.3	24.2	76.9	67.8	120.4	90.2
12	24.7	18.0	70.4	60.7	110.6	73.9
24	21.1	15.6	52.5	44.8	88.4	48.1
31	20.6	15.1	53.7	45.7	89.6	47.6
48	21.1	15.7	52.2	45.1	89.5	46.8

A la taula es pot observar que, ja des dels primers moments de contacte del Cr(VI) amb la rapa, va aparèixer una lleugera diferència entre el crom total i Cr(VI) que restava en solució, fet que es pot atribuir a la presència de Cr(III) provocat per la reducció parcial de Cr(VI) en la solució inicial. També s'observa que per majors temps de contacte va anar augmentant aquesta diferència, i per tant, es va anar incrementant la quantitat de Cr(III) residual present en solució. Cal destacar que, a major concentració de Cr(VI) inicial la quantitat de Cr(III) en solució a l'equilibri també va es va incrementar i que, a cada concentració es va establir un equilibri de reducció-oxidació diferent. La quantitat de crom trivalent a l'equilibri va passar de 5.4 mg/L per la concentració inicial de Cr(VI) de 50 mg/L a 42.7 mg/L per la de 200 mg/L.

Evidentment, i tal com s'havia observat en els experiments anteriors, a mesura que va augmentant el temps de contacte es va incrementar la quantitat de crom adsorbit sobre el material, i aquesta quantitat va ser superior quant més elevada va ser la concentració inicial de Cr(VI).

Per tal d'observar millor com van evolucionar les concentracions dels diferents tipus de crom de la dissolució s'ha representat l'evolució de la concentració de Cr total,

Cr(VI) i Cr(III), d'aquest darrer la concentració es va calcular per diferència de les concentracions de crom total i crom trivalent presentades a la taula 1. A tall d'exemple, a la figura 1 es presenten els resultats obtinguts en l'assaig realitzat a una concentració inicial de Cr(VI) de 50 mg/L.

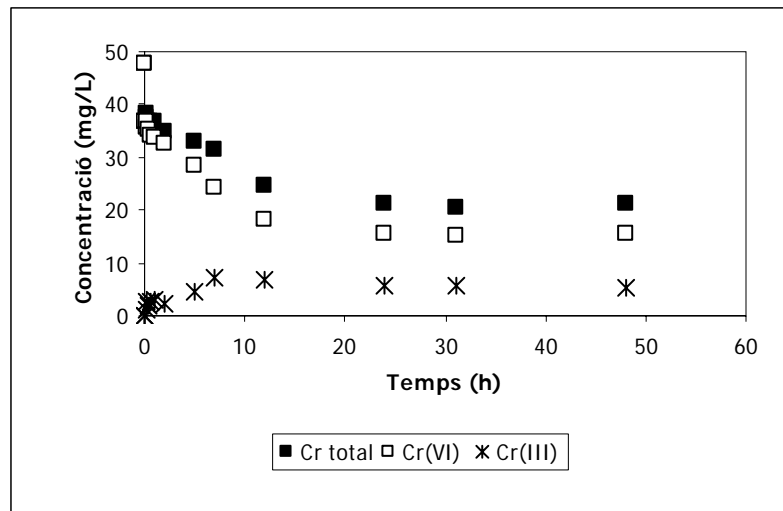


Figura 1. Evolució de la concentració de Cr total, Cr(VI) i Cr(III) després del contacte d'una dissolució de concentració inicial 50 mg/L de Cr(VI) amb rapa. pH_i: 3.0

A la figura es pot observar que, ja en el primer contacte, en la dissolució de Cr(VI) amb la rapa va aparèixer una concentració residual de Cr(III) en solució, i aquesta es va anar incrementant a mesura que augmentava el temps fins que es va assolir l'equilibri, a les 24 hores de contacte. A partir d'aquest moment no s'observa una variació de la concentració de Cr(III) en la solució, ni tampoc una variació en la concentració de Cr total. Aquest fet ens fa deduir que la reacció de reducció es produeix abans o en el mateix moment en que es produeix l'adsorció de crom però, en cap cas, posteriorment.

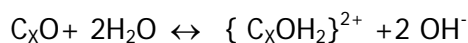
En aquest assaig també es va fer el seguiment de l'evolució del pH als filtrats. Per poder veure l'efecte de la variació del pH provocat pel propi material, es van realitzar també les mesures de pH després del contacte amb una solució d' HCl $1 \times 10^{-3} \text{M}$ (blanc). Aquestes dades es presenten a la taula 2, on es pot veure com va anar evolucionant el pH de les solucions després dels diferents temps de contacte.

Taula 2. Evolució del pH de la dissolució en funció del temps de contacte de la rapa amb el medi i el medi amb diferents concentracions inicials de Cr(VI). pH_i: 3.0. Temps contacte: 24h

Temps (h)	Blanc	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
	pH	pH	pH	pH
0.00	3.0	3.1	3.0	3.2
0.08	4.6	3.3	4.9	5.2
0.17	4.6	5.1	5.1	5.3
0.25	4.8	5.2	5.2	5.3
0.33	4.9	5.3	5.1	5.4
0.5	4.9	5.3	5.1	5.5
1	5.2	5.3	5.3	5.9
2	5.3	5.4	5.6	5.9
5	5.3	5.5	5.7	6.2
7.2	5.0	5.6	5.8	6.1
10.6	5.2	5.4	6.0	6.4
24.	5.0	5.5	6.2	6.6
33.7	5.1	5.6	6.2	6.5
48	4.9	5.4	6.2	6.6

A la taula s'observa que, en tots els casos, el pH va variar de forma important en els primers minuts de contacte i en totes les dissolucions. Per temps de contacte més llargs els pHs de les solucions van augmentar progressivament, fins arribar a un valor constant després de les 24 hores.

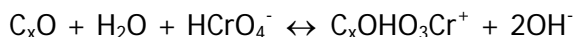
Cal destacar que les diferències entre el pH inicial i el pH després de 48 hores de contacte de la solució amb la rapa van ser de 1.88 unitats de pH per la dissolució sense metall, fet que ens indica la capacitat del material per protonar-se i fer disminuir el pH de la solució. L'augment de pH observat es pot explicar per la presència de grups oxo (C_xO i C_xO₂) sobre la superfície dels materials vegetals. Segons Sharma i Foster, 1994, aquests grups poden provocar la hidròlisi de l'aigua segons la reacció:



Aquesta reacció provocaria la formació d'una càrrega positiva en els grups superficials de la rapa, i l'alliberament de grups OH⁻ a la solució, fet que es veuria reflectit en l'augment de pH, tal i com es va observar en el nostre cas.

Per altra banda, aquesta diferència de pH es va incrementar en 0.5 unitats de pH per la solució inicial de 50 mg/L i 1.3 i 1.7 per les solucions inicials de crom de 100 i 200 mg/L, respectivament. Per tant, un augment de la concentració de metalls va comportar una major disminució dels protons en solució. Aquest fet que podria estar causat per diferents motius: per una banda, la protonació del material, i per l'altre,

l'adsorció de Cr(VI). Segons Sharma i Foster (1994), la combinació de la protonació del material i l'adsorció del mono hidrogenocromat, té lloc segons la reacció:



Per tant, una major adsorció de $HCrO_4^-$, comporta una major variació de pH.

Cal tenir en compte, també, que la reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III) consumeix protons:



i per tant, es necessiten més protons per reduir Cr(VI) en les solucions de concentració inicial més elevada, que són en les que es va detectar crom trivalent en solució. Per tant, la variació total del pH de la solució va ser probablement causada per la suma de les diferents contribucions, i no es pot conèixer quina ha estat la variació de protons causada únicament per la reducció de crom hexavalent, i precisament és aquesta variació la que permetria determinar el grau de reducció sofert per part del metall.

Per determinar si existeix una relació directa entre l'adsorció i la variació de pH, s'ha representat conjuntament l'evolució de la quantitat de metall adsorbit (referida a l'eix de l'esquerra) i el pH de la solució (referit a l'eix de la dreta), al llarg del temps. A tall d'exemple, a la figura 2 es presenten els resultats corresponents a la dissolució de concentració inicial de Cr(VI) de 50 mg/L i es mostren només les dades de les primeres hores de contacte, que corresponen al temps en que es va produir un canvi més significatiu.

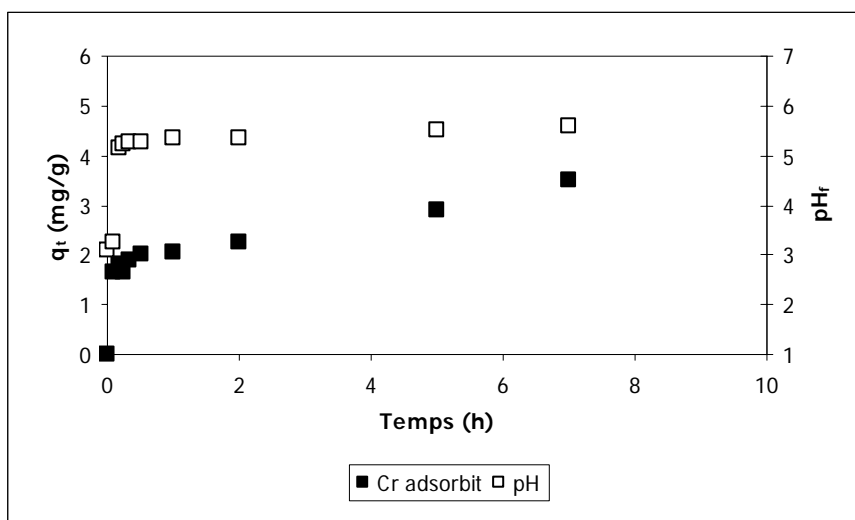


Figura 2. Evolució de la quantitat de Cr(VI) adsorbit en la rapa i variació del pH durant les primeres 7 hores [Cr(VI)]: 50 mg/L. pH_i: 3.0

Tal com es pot veure a la figura, en els primers moments de contacte, en els quals es va adsorbir una quantitat més gran de metall, es va produir també el canvi de pH més important. Per temps de contacte superiors a 1 hora, la quantitat de metall adsorbit va continuar augmentant lleugerament, però també la variació de pH es va anar produint més lentament. Aquesta variació del pH seria causada per l'increment, tant de l'adsorció de Cr(VI) com de la reducció d'aquest, ja que ambdós fenòmens són consumidors de protons i s'anirien produint al llarg del temps. Observant el paral·lelisme entre l'evolució de les dues sèries de dades experimentals, els dos fenòmens podrien estar estretament lligats.

Una vegada coneguda la capacitat de la rapa per reduir el crom hexavalent en solució, caldria conèixer si aquest material té capacitat d'adsorbir el Cr(III) en les condicions en que es produeix l'adsorció de crom hexavalent. Per aquest motiu, es van realitzar amb Cr(III) els mateixos assaigs d'adsorció que s'havien fet amb Cr(VI).

Els resultats dels experiments d'extracció de Cr(III) amb rapa i a les concentracions inicials de 50, 100 i 200 mg/L en funció del temps es mostren a la taula 3. En aquesta taula es presenten els valors de concentració de crom de la solució per diferents temps de contacte.

Taula 3. Concentració de Cr(III) en funció del temps després del contacte amb rapa per a diferents concentracions inicials de Cr(III). $[Cr(III)]_i$: 50, 100 i 200 mg/L. pH_i: 3.0

$[Cr(III)]_i$	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
Temps (h)	C_t (mg/L)	C_t (mg/L)	C_t (mg/L)
0.00	41.7	103.5	195.5
0.08	27.9	87.4	175.3
0.17	25.8	72.4	160.5
0.27	23.9	57.8	147.1
0.33	24.8	58.2	131.2
0.50	25.0	55.0	121.7
1	20.3	47.4	106.8
2	15.9	44.7	95.6
5	15.5	45.9	95.3
7.3	13.7	43.2	90.1
12	14.3	46.5	88.9
24.3	16.0	45.1	84.9
31	15.7	46.1	78.2
48.3	15.8	42.9	75.6

Si s'observa la taula es veu una important disminució de concentració de metall en els primers moments de contacte, i com la concentració de metall en la dissolució va anar disminuint a mesura que augmentava el temps. Per tant i com a fet destacable,

cal dir que la rapa també pot adsorbir el Cr(III) en solució a aquest pH. L'adsorció inicial va ser molt ràpida, i en dues hores de contacte ja s'havia adsorbit la fracció més important. Aquesta important davallada inicial de la concentració es pot observar més bé si es representen els valors de concentració en funció del temps, com es mostra a la figura 3, per a les tres concentracions assajades.

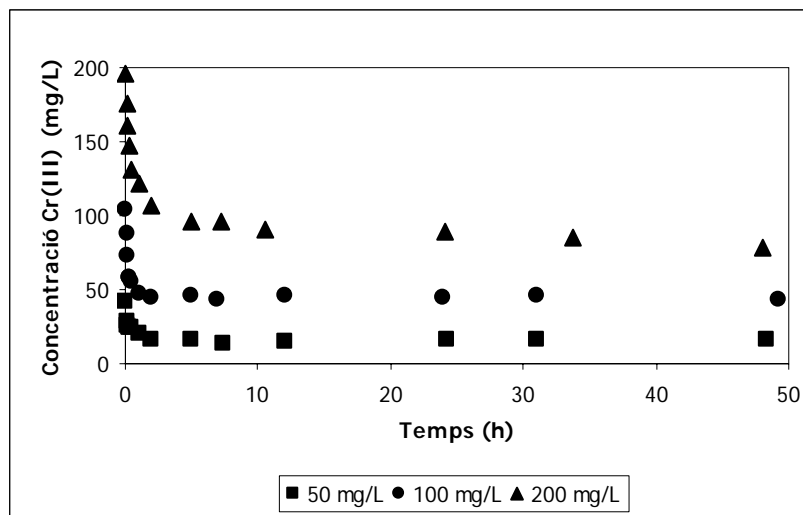


Figura 3. Evolució de la concentració de Cr(III) en funció del temps després del contacte amb rapa. $[Cr(III)]_i$: 50 , 100 i 200 mg/L. pH_i : 3.0

A la figura es pot observar perfectament aquest important descens en la concentració en les primeres 2 hores de contacte, indicant-nos la rapidesa en l'extracció del metall en aquest estat d'oxidació, i també que l'equilibri estava pràcticament assolit després de 5 hores de contacte. Aquest temps de contacte per assolir l'equilibri va ser molt inferior a les 20 hores determinades per l'adsorció de Cr(VI).

Per tal d'estudiar l'evolució del pH de la solució durant l'adsorció de Cr(III), també en aquests assajos es va determinar la variació de pH de la solució en cada temps de contacte amb la rapa, per les tres solucions de Cr(III) ajustades a pH 3.0. A la següent taula es mostren els valors d'aquest assaig, juntament amb els valors de variació de pH del medi sense metall (blanc) quan les mateixes tres solucions es van posar en contacte amb les partícules de rapa.

Taula 4. pH de la solució al llarg del temps després del contacte amb rapa per a diferents concentracions inicials de Cr(III). $[Cr(III)]_i$: 0, 50, 100 i 200 mg/L. pH_i : 3.0

	Blanc	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
Temps (h)	pH	pH	pH	pH
0.00	3.0	3.1	3.1	3.0
0.08	4.6	4.0	4.4	3.4
0.17	4.7	4.2	4.5	3.5
0.25	4.8	4.3	4.1	3.5
0.33	4.9	4.3	4.2	3.6
0.50	4.9	4.3	4.2	3.6
1.00	5.2	4.4	4.3	3.6
2.00	5.3	4.6	4.5	3.6
5.00	5.3	4.6	4.2	3.6
7.2	5.0	4.6	4.2	3.6
10.6	5.2	4.6	4.2	3.5
24.1	5.0	4.4	4.3	3.3
33.7	5.1	4.4	4.3	3.3
48.0	4.9	4.6	4.2	3.2

Dels resultats presentats a la taula es pot observar que la variació de pH va ser més important quant més petita era la concentració de metall en solució. Concretament, les variacions de pH van ser de 1.9 unitats de pH en rapa en contacte amb el medi enfront de la variació de 1.5, 1.2 i 0.2 unitats de pH corresponents a les concentracions inicials de Cr(III) de 50 i 100 i 200 mg/L.

Per observar amb més detall com es va produir aquesta variació de pH, a la figura 4 s'ha representat l'evolució del pH de la solució en les primeres hores de contacte per la solució sense metall i per a dues de les concentracions de metall assajades.

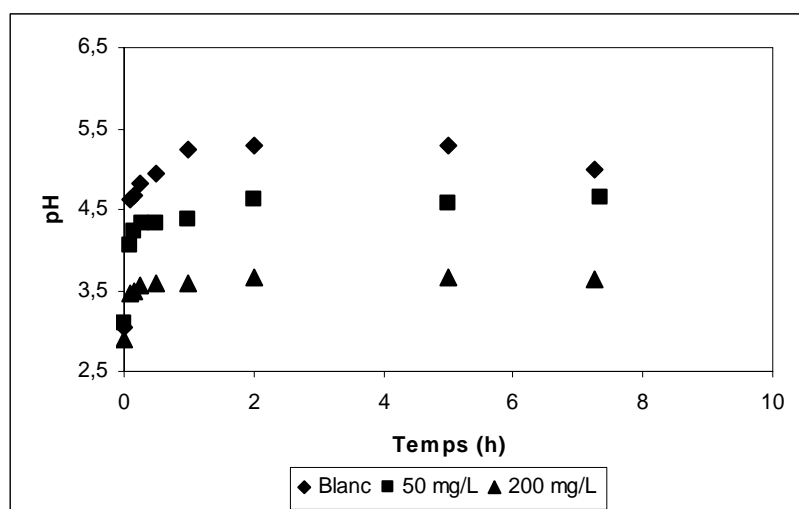


Figura 4. Evolució del pH de la dissolució de Cr(III) en funció del temps després del contacte amb rapa. $[Cr(III)]_i$: 0, 50 i 200 mg/L. $pH_{inicial}$: 3.0

En la figura 4 es pot observar com van evolucionar de forma diferent els pHs de les solucions de Cr(III). Si tenim en compte que, tal com hem indicat anteriorment, la rapa presenta una capacitat d'adsorció de protons, aquesta capacitat es veu afectada quan en el medi hi ha presència de Cr(III) en solució, ja que el pH de la solució no varia tant. Per tant, probablement existeix una competència entre l'adsorció dels protons i el Cr(III). La possibilitat de l'existència d'aquesta competència queda demostrada si tenim en compte que, en les condicions de treball, el crom trivalent es troba aproximadament en un 60% en forma de Cr^{3+} i la resta en forma de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, en tots dos casos espècies catióniques amb una carrega total superior a la dels protons (Puigdomènech, 2001)

Calculant els mols de protons adsorbits quan no hi ha presència de metall en solució, i els mols de metall i protons adsorbits quan el metall es troba en diferents concentracions inicials, es podria conèixer si per cada equilibri establert, el total de mols adsorbits sobre la superfície era semblant. D'aquesta manera es podria confirmar la competència entre els protons i el metall per ser adsorbits pels mateixos grups actius del material. Aquests valors, que es presenten a la taula 5, han estat calculats a partir dels pH inicials i finals dels 15mL de les solucions i de la quantitat de Cr(III) adsorbida sobre 0.1 grams de rapa. A l'hora de fer els càlculs es va tenir en consideració el diferent nombre de càrregues positives entre el H^+ i el Cr^{3+} , i per tant, el nombre de mols de metall adsorbits es va dividir per tres.

Taula 5. Mols de protons i mols de Cr(III) adsorbits en 0.1 grams de rapa per diferents concertacions inicials de metall. pH_i: 3.0

[Cr(III)] _i	mols de H ⁺	mols de Cr(III)/3	mols totals
Blanc	1.3 10 ⁻⁵	0.0	1.3 10⁻⁵
50 mg/L	1.1 10 ⁻⁵	2.5 10 ⁻⁶	1.4 10⁻⁵
100 mg/L	9.5 10 ⁻⁶	5.8 10 ⁻⁶	1.5 10⁻⁵
200 mg/L	4.5 10 ⁻⁶	1.1 10 ⁻⁵	1.6 10⁻⁵

Tal com es pot veure a la taula, la suma de la variació de mols en la solució i els mols de Cr(III) adsorbits per gram de material, a cadascuna de les concentracions inicials assajades, va ser aproximadament el mateix. D'aquests resultats podem deduir que el Cr(III) interacciona amb els mateixos grups funcionals que els protons i que l'adsorció de Cr(III) sobre el material es produeix per un mecanisme de bescanvi iònic quan hi ha hagut la protonació prèvia del material. L'adsorció en aquestes condicions, i contràriament al que succeeix amb el Cr(VI), no es realitza per atraccions electrostàtiques, ja que, considerant les càrregues positives del metall i el material, no hi hauria atracció entre ells.

Alguns autors que han estudiat el fenomen d'adsorció de Cr(III) amb diferents materials de baix cost també han determinat que la protonació de la superfície i l'adsorció de Cr(III) es produeix sobre els mateixos llocs actius, creant-se una competència entre ells. Aquesta competència ha estat observada entre altres, per l'adsorció de Cr(III) en segó de blat (Dupont i Guillon, 2003), o en algues marines (Yun *et al.*, 2001).

Per determinar si la variació de pH es produeix simultàniament a l'adsorció, a la figura 5, es presenta la variació del pH juntament amb l'adsorció de Cr(III) al llarg del temps per la concentració inicial de Cr(III) més petita assajada.

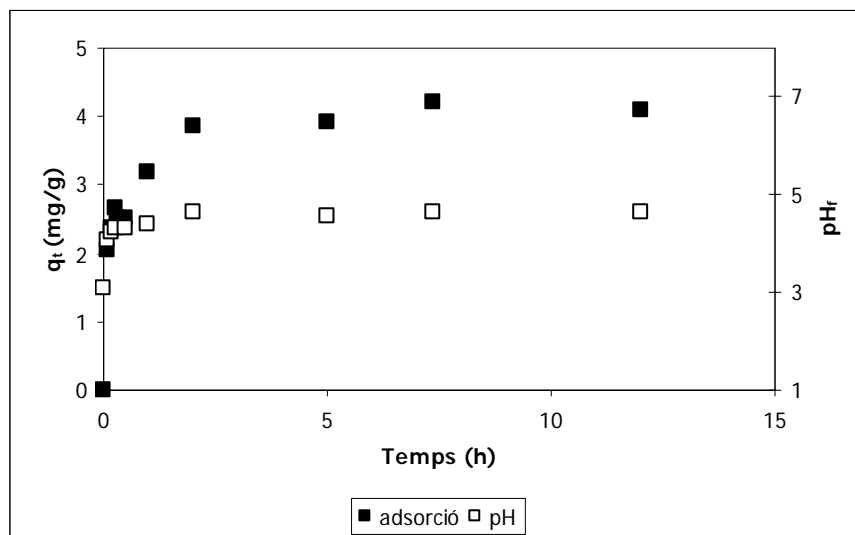


Figura 5. Evolució de la quantitat de Cr(III) adsorbit en la rapa i variació del pH en funció del temps. [Cr(III)]: 50 mg/L. pH_i: 3.0

En aquesta figura sembla que la principal variació de pH i la major adsorció de Cr(III) succeeixen en el mateix moment, ja que existeix un paral·lelisme en la tendència de les dues sèries de dades especialment en els primers instants de contacte. La principal variació en tots dos casos es va produir en les primeres 5 hores de contacte, i per temps superiors pràcticament no va variar cap dels dos valors.

3.5.1.2. Yohimbe

En el cas de l'adsorció de Cr(VI) mitjançant la yohimbe es van realitzar els mateixos assajos que en el cas de la rapa, però ajustant el pHs inicials de la dissolució a pH 2.0. A la taula 6 es pot veure l'evolució de les concentracions de Cr total i Cr(VI) després del contacte de les dissolucions de Cr(VI) de concentració inicial 50, 100 i 200 mg/L, respectivament, amb la yohimbe.

Taula 6. Evolució de la concentració de Cr total i Cr(VI) al llarg del temps després del contacte amb yohimbe. [Cr(VI)]_i: 50, 100 i 200 mg/L de Cr(VI). pH_i: 2.0

[Cr(VI)] _i	50 mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
Temps (h)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)
0.00	51.4	51.0	103.4	98.6	206.7	206.3
0.08	-	-	90.5	87.9	178.0	175.6
0.17	-	-	84.0	81.9	169.0	168.9
0.25	38.7	36.7	82.6	81.8	171.6	168.1
0.33	-	-	82.1	78.9	-	-
0.50	36.5	34.9	79.4	78.4	144.4	142.1
1.00	33.3	31.2	76.1	74.4	142.9	140.1
2.00	26.2	22.0	68.4	60.0	141.9	139.0
5.00	22.6	18.7	60.3	47.7	124.1	122.1
7.00	15.2	12.7	55.9	46.1	112.7	107.1
12.00	9.0	5.8	48.0	39.2	105.0	100.5
24.00	6.1	2.8	35.3	29.6	91.2	86.0
31.00	-	-	34.6	26.0	86.6	81.4
48.00	5.9	2.5	37.1	30.7	87.0	79.5

D'entrada, i observant la taula es pot deduir que amb aquest material i per totes tres dissolucions assajades, després dels primers minuts de contacte va aparèixer també en solució una petita fracció de crom en forma de Cr(III) i que per tant, es va produir el fenomen de reducció de Cr(VI) a Cr(III). Un augment de la concentració de Cr(VI) en solució va comportar una major diferència entre les concentracions de crom total i Cr(VI), passant de 3.4 mg/L en la concentració de 50 mg/L i a 7.5 mg/L en la de 200 mg/L. També es pot veure com a mesura que va augmentar el temps de contacte, la concentració de crom total va disminuir, indicant l'augment de l'adsorció de metall.

Per tal d'observar correctament com van anar evolucionant les concentracions de les diferents espècies de crom en solució, a la figura 6, i a tall d'exemple s'han representat els valors de concentració de Cr total i Cr(VI) i Cr(III) al llarg del temps, per la concentració inicial de Cr(VI) de 50 mg/L.

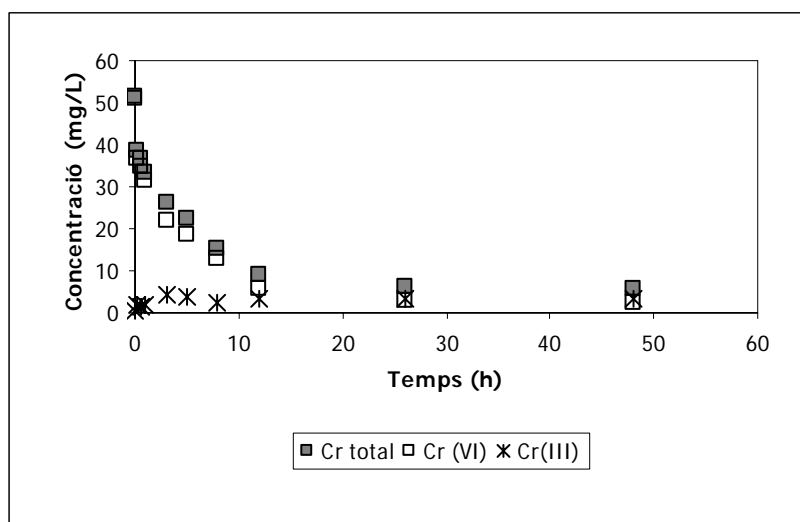


Figura 6. Evolució de la concentració de Cr total, Cr(VI) i Cr(III) després del contacte d'una dissolució de concentració inicial 50 mg/L de Cr(VI) amb yohimbe. pH_i: 2.0

En la figura s'observa que en les primeres hores de contacte entre la solució i la yohimbe es va produir una important disminució de la concentració de metall total i ja des dels primers moments va aparèixer una fracció residual de crom trivalent en solució, que es va anar incrementant fins a les 10-12 hores. En aquest assaig, la concentració final de metall en solució va ser molt baixa, de l'ordre de 5 mg/L però tot i això es va detectar la presència de crom trivalent en solució. També es pot observar, que a partir de les 12 hores, es va produir una lleugera disminució de Cr total en solució, mentre que la concentració de Cr(III) roman constant.

En aquests experiments es va fer també el seguiment de l'evolució del pH de les solucions al llarg del temps i la variació del pH després que la yohimbe es posés contacte amb el medi, és a dir amb una solució $1 \times 10^{-2} \text{M}$ d'HCl (blanc). Els resultats obtinguts es mostren a la taula 7. En aquesta taula es pot observar que, ja en els primers moments, hi va haver una variació important de pH. La variació total de pH que es va produir va ser de 1.3 unitats de pH per la solució sense metall, valor molt similar al presentat per la solució de crom de 50 mg/L, tot i que en el cas de les concentracions inicials de 100 i 200 mg/L la variació va ser encara major, i va augmentar encara 1.1 i 1.9 unitats de pH més, respectivament.

Taula 7. Evolució del pH de la dissolució en funció del temps del contacte de la yohimbe amb el medi i el medi amb diferents concentracions inicials de Cr(VI). pH_i: 2.0. Temps contacte: 24h

Blanc		50 mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
Temps (h)	pH	Temps (h)	pH	Temps (h)	pH	Temps (h)	pH
0.00	2.1	0.00	2.1	0.00	2.1	0.00	2.2
0.08	2.5	0.08	2.5	0.08	2.6	0.08	2.6
0.17	2.6	0.17	2.5	0.17	2.8	0.17	2.8
0.25	2.6	0.25	2.6	0.25	2.8	0.25	3.1
0.33	2.7	0.33	2.6	0.33	2.8	0.33	3.9
0.50	2.7	0.50	2.7	0.50	3.1	0.50	4.2
1	2.9	1	2.9	1	3.5	1	3.9
2	2.9	3	2.9	2	3.5	2	3.7
5	2.9	5	2.9	5	3.8	5	5.0
7.2	3.0	8	3.1	7	4.1	7	5.1
10.6	3.0	12	3.1	12	4.2	9.2	5.1
24.1	3.1	26	3.1	24	4.3	24.1	5.4
33.7	3.2	31	3.1	31	4.2	34	5.5
48	3.4	48	3.2	48	4.1	48	5.6

Per tant, la variació de pH va ser més important quant més elevada va ser la concentració inicial de metall, probablement causat per la major quantitat de crom adsorbit, i també pel consum de protons que ocasiona la reducció de Cr(VI) a Cr(III).

Per determinar si existeix relació entre l'adsorció de crom i la variació del pH, a la figura 7 es presenta, a tall d'exemple, la quantitat de metall adsorbit juntament amb la variació del pH de la solució al llarg del temps, per la solució de 50 mg/L de Cr(VI) inicial i en les primeres hores de contacte.

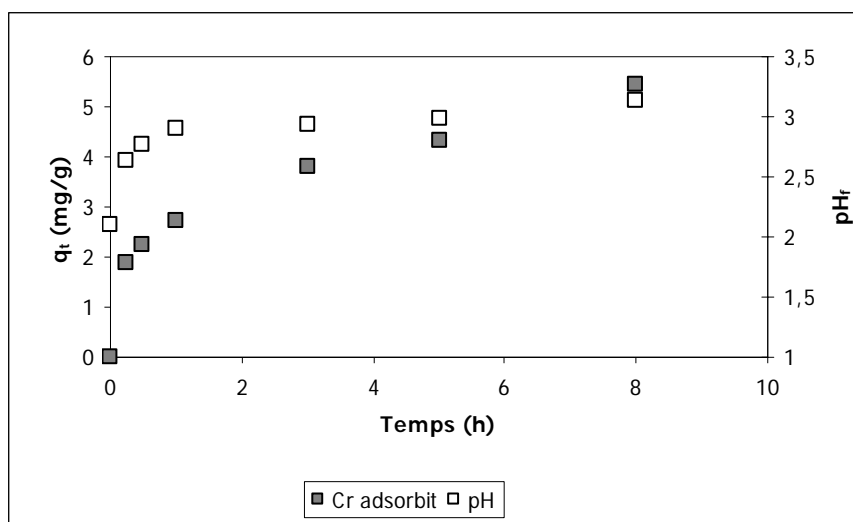


Figura 7. Evolució de la quantitat de Cr(VI) adsorbit en la yohimbe i variació del pH en funció del temps. [Cr(VI)]: 50 mg/L. pH_i: 2.0

De la figura es desprèn que la variació de pH podria estar estretament lligada a l'adsorció de metall, ja que en els primers moments, i coincidint amb la màxima

adsorció, es va produir la variació de pH més important. Per temps de contacte més llargs, tant l'adsorció de metall com el pH de la solució es van incrementar lleugerament fins que van arribar a l'equilibri, després de les 24 hores de contacte.

Per conèixer també les possibilitats de la yohimbe d'adsorbir Cr(III) en les condicions òptimes d'adsorció de crom hexavalent, i per tant, a pH inicial 2.0, es van realitzar experiments d'adsorció de crom trivalent emprant tres solucions de concentració inicial diferent, 50, 100 i 200 mg/L. Els resultats d'aquests assajos es mostren a la taula 8, on es presenten els valors de concentració final de les solucions després de diferents temps de contacte amb la yohimbe.

Taula 8. Concentració de Cr(III) en funció del temps després del contacte amb yohimbe per a diferents concentracions inicials de Cr(III). $[Cr(III)]_i$: 50, 100 i 200 mg/L. pH_i: 2.0

$[Cr(III)]_i$	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
Temps (h)	C_t (mg/L)	C_t (mg/L)	C_t (mg/L)
0.00	45.5	89.3	180.0
0.08	32.4	70.2	171.2
0.17	31.4	66.0	166.4
0.27	29.2	63.4	167.6
0.33	27.7	61.2	166.6
0.50	27.8	57.5	166.7
1	24.4	53.4	149.8
2	23.9	51.9	106.9
5	18.9	37.5	98.2
7.3	19.9	35.0	90.1
12	15.8	28.0	87.3
24.3	16.0	32.0	84.5
31.0	13.7	30.9	88.5
48.30	13.1	29.5	90.9

Tal com es pot observar a la taula, els assajos d'extracció de metall amb aquest material van mostrar que a mesura que augmentava el temps de contacte, disminuïa la concentració de crom trivalent en solució, i per tant, que es produïa adsorció de crom trivalent a aquest pH. Cal destacar també, l'important descens de la concentració en les primeres hores de contacte. Per veure com es va produir aquesta disminució de concentració de Cr(III), a la figura 8 es presenta la variació de la concentració de Cr(III) en funció del temps, per les dissolucions de crom.

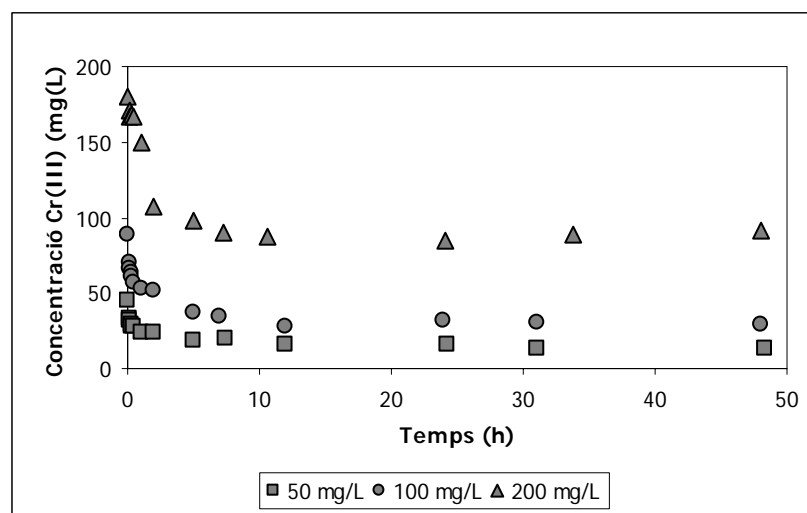


Figura 8. Evolució de la concentració de Cr(III) en funció del temps després del contacte amb yohimbe. [Cr(III)]: 50, 100 i 200 mg/L. pH: 2.0

En aquesta figura es pot veure que l'adsorció de crom trivalent amb aquest material es va produir ràpidament, i que l'equilibri es va assolir plenament a totes les concentracions a les 12 hores de contacte, temps inferior a les 16 hores determinat com a temps d'equilibri d'adsorció de Cr(VI).

També en aquest cas, es va comprovar quina va ser la variació de pH soferta per les diferents dissolucions amb i sense metall, ajustades a pH inicial 2.0, al llarg del temps de contacte amb les partícules de yohimbe. La variació de pH en funció del temps per a les tres concentracions de crom i també la variació deguda al contacte de la yohimbe amb el medi, és a dir una solució 1×10^{-2} M d'H Cl (blanc), en absència de metall, es presenten a la taula 9.

Taula 9. pH de les solucions al llarg del temps després del contacte amb yohimbe per a diferents concentracions inicials de Cr(III). [Cr(III)]: 0, 50, 100 i 200 mg/L. pH_i: 2.0

	Blanc	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
Temps (h)	pH	pH	pH	pH
0.00	2.1	2.1	2.0	2.1
0.08	2.5	2.5	2.4	2.4
0.17	2.6	2.6	2.4	2.4
0.25	2.6	2.6	2.6	2.5
0.33	2.7	2.7	3.0	2.5
0.5	2.7	2.7	2.6	2.6
1	2.9	2.8	2.7	2.6
2	2.9	2.8	2.8	2.6
5	2.9	2.8	2.7	2.6
7.2	3.0	2.8	2.6	2.6
10.5	3.0	2.9	2.6	2.6
24.0	3.1	3.0	2.7	2.6
33.7	3.2	2.9	2.7	2.6
48.0	3.4	3.3	2.9	2.5

Tal com s'observa a la taula, existeix una tendència semblant en l'evolució del pH de la solució al llarg del temps que l'observada en el cas del Cr(VI), però amb la diferència que les variacions de pH van ser més petites quant més elevada era la concentració inicial de Cr(III). La variació total de pH va ser de 1.3 unitats per la solució sense metall i 1.2 0.9 i 0.4 unitats de pH per les concentracions inicials de 0, 50, 100 i 200 mg/L, respectivament. Tot indica doncs, que d'igual forma que en el cas de la rapa, la presència de protons en el medi comporta una competència en l'adsorció de crom trivalent. Si s'observa com es va produir la variació de pH al llarg del temps, a la figura 9, es pot veure com, efectivament, en tots els moments de l'assaig la variació de pH va ser més gran en les solucions sense metall i també en el cas de les concentracions més baixes.

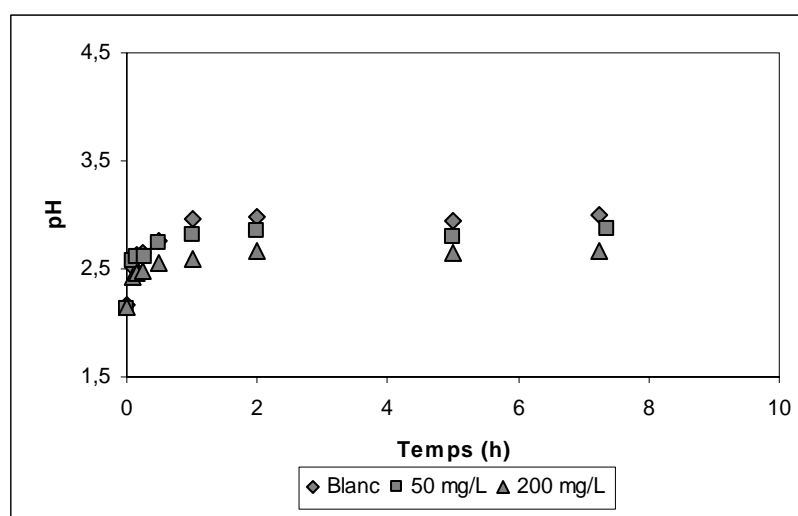


Figura 9. Evolució del pH de la dissolució de Cr(III) en funció del temps després del contacte amb la yohimbe. [Cr(III)]: 0, 50 i 200 mg/L. pH_{inicial}: 2.0

Igual que vàrem fer en el cas de l'adsorció de Cr(VI) en la rapa, es varen calcular els mols de protons adsorbits quan no hi havia presència de metall en solució, i els mols de metall i protons adsorbits quan el metall es trobava en concentracions inicials diferents. Els resultats d'aquests càlculs que es presenten a la taula 10, han estat calculats a partir dels pH inicials i finals dels 15 mL de les solucions i de la quantitat de Cr(III) adsorbida sobre 0.1 gram de yohimbe, i es va tenir en compte el diferent nombre de càrregues positives entre el H⁺ i el Cr³⁺, i per tant, el nombre de mols de metall adsorbits es va dividir per tres.

Taula 10. mols de protons i mols de Cr(III) adsorbits en 0.1 grams de yohimbe a diferents concentracions inicials. pH_i: 2.0

[Cr(III)] _i	mols de H ⁺	mols de Cr(III)/3	mols totals
Blanc	7.5 10 ⁻³	0.0	7.5 10 ⁻³
50 mg/L	6.6 10 ⁻³	3.5 10 ⁻⁶	6.6 10 ⁻³
100 mg/L	6.0 10 ⁻³	5.7 10 ⁻⁶	6.0 10 ⁻³
200 mg/L	4.8 10 ⁻³	8.5 10 ⁻⁶	4.8 10 ⁻³

A la taula es pot observar com a mesura que augmenta la quantitat de Cr(III) adsorbit disminueix també la concentració de protons, fet que ens pot indicar que l'adsorció de les dues espècies es produeix en els mateixos llocs actius, i per tant, l'adsorció de Cr(III) es pot produir a través d'un bescanvi catiònic entre els protons de la superfície de la yohimbe i el Cr(III) de la solució. Cal destacar però, que la variació de pH observada amb aquest material implica una important quantitat de protons eliminats de la solució, i aquests valors, comparat amb el nombre de mols de Cr(III), és tant elevat que contribueixen de forma definitiva en el total de mols adsorbits.

Per determinar si la variació de pH es produeix de forma simultània a l'adsorció, a la següent figura s'han representat els valors d'adsorció de Cr(III) i de pH en funció del temps, per la concentració inicial de Cr(III) més petita assajada.

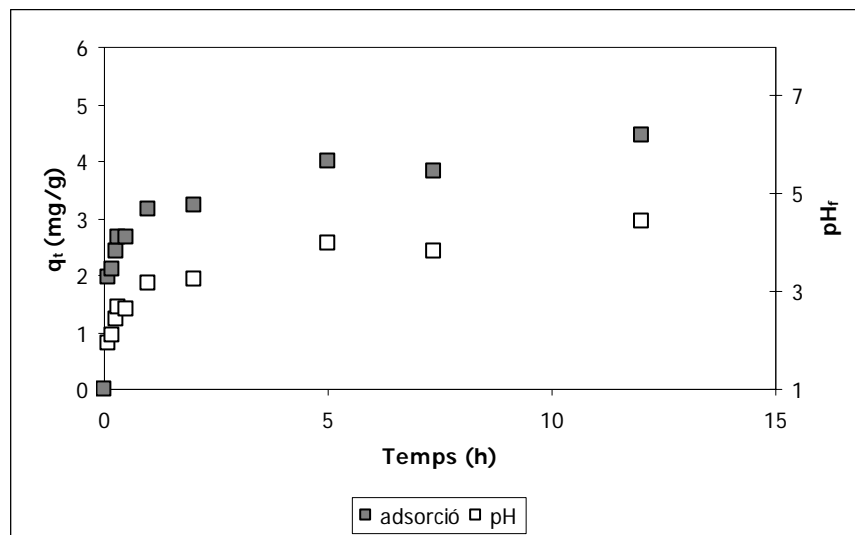


Figura 10. Evolució de la quantitat de Cr(III) adsorbit en la yohimbe i variació del pH en funció del temps. [Cr(III)]: 50 mg/L. pH_{inicial}: 2.0

En aquesta figura s'observa que tant l'adsorció de metall com la variació del pH van augmentar de forma important en les primeres hores de contacte, i sembla que a partir d'aquest moment, els dos valors evolucionen de forma paral·lela. Tant l'adsorció de Cr(III) com la variació de pH de la solució es van mantenir pràcticament constants a partir de les 10 hores de contacte.

Discussió dels resultats

Dels resultats obtinguts en l'estudi de les cinètiques d'adsorció de crom per als dos adsorbents cal destacar dos fets notablement importants. Primer de tot, la capacitat que presenten els dos materials per reduir el Cr(VI) a Cr(III) en medis àcids, fet que ha quedat palès en determinar la presència de crom trivalent en solució ja des dels primers minuts de contacte entre les solucions de Cr(VI) i ambdós materials vegetals, i en segon lloc la capacitat que presenten els dos materials per adsorbir Cr(III) en les condicions de pH dels experiments (pH 2 en el cas de la yohimbe i pH 3 en el cas de la rapa).

El fet que el crom trivalent aparegui en la solució, ja en els primers minuts de l'experiment, ens indica que la reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III) és una reacció ràpida. Aquesta immediata aparició de l'espècie reduïda en solució també ha estat observada per altres autors que han determinat reaccions de reducció de Cr(VI) a Cr(III) amb diferents residus de naturalesa vegetal. Per exemple, amb gel de tanins en menys de 5 minuts ja es va detectar Cr(III) en solució (Nakano *et al.*, 2001), amb carbó actiu als 10 minuts (Selomulya *et al.*, 1999). En altres casos, fins a temps més llargs no es va detectar la presència de Cr(III), com ara amb fulles en descomposició (Sharma i Foster, 1994b) i algues (Cabatingan *et al.*, 2001) amb un temps inferior a 1 hora, o bé amb el segó de blat (Dupont i Guillon, 2003) en que no es va detectar fins les 15 hores.

Tant l'adsorció de Cr(VI) en rapa com en yohimbe provoca un augment del pH de la solució, més important quant més elevada és la concentració inicial de Cr(VI) i per tant, més quantitat de Cr(VI) es redueix a Cr(III) i més quantitat de metall de Cr(VI) s'adsorbeix sobre el material. En la variació total del pH de la solució s'ha de tenir en compte la suma de tres factors: la protonació del material que té lloc a pHs àcids, l'adsorció de HCrO_4^- amb els materials que allibera OH^- a la solució, i finalment, la reacció de reducció de Cr(VI) a Cr(III), que és una reacció que consumeix H^+ . La suma de les tres contribucions generaria la variació total del pH de la solució.

En el moment d'assolir l'equilibri el Cr(III) en solució va ser un 50% superior en les solucions en contacte amb rapa que amb yohimbe. Això permet de suposar dues coses: o bé en la rapa es produeix una major reducció de Cr(VI) a Cr(III), i per tant, existeixen més grups oxidables o oxidables amb més facilitat sobre la seva superfície o bé, en la yohimbe, l'adsorció de Cr(III) està més afavorida. Aquest darrer supòsit queda descartat ja que, observant els resultats de l'adsorció de Cr(III) en yohimbe, l'adsorció és lleugerament inferior a la de la rapa. Per tant, es pot afirmar que, a aquestes concentracions, es produeix més reducció de Cr(VI) a Cr(III) amb la rapa que amb la yohimbe.

Si es compara el nombre de mols totals adsorbits en els dos materials, en la yohimbe es va produir una adsorció superior de H^+ que en la rapa, ja que el pH inicial era una unitat inferior, i per tant, l'equilibri de protonació va afavorir que es produís amb més proporció en aquest material. Cal tenir en compte que la yohimbe presenta una capacitat superior que la rapa per adsorbir protons a la seva superfície. Per exemple, en l'assaig de variació de pH dels materials amb contacte amb medis ajustats a diferents pH, i per un pH inicial 2.25, la yohimbe va presentar capacitat d'adsorció de H^+ superior a la rapa, adsorbint $5.5 \cdot 10^{-3}$ mols de H^+ per gram, valor superior als $3.8 \cdot 10^{-3}$ mols de H^+ per gram adsorbits per la rapa. No sembla però, que el fet que el pH sigui una unitat superior en els experiments amb la rapa que en els de la yohimbe provoqui una significativa variació de l'adsorció de Cr(III), ja que en els dos casos, si es comparen concentracions inicials iguals, les quantitats de metalls adsorbit, especialment a les concentracions més baixes, van ser del mateix ordre de magnitud.

El fet que s'adsorbeixi Cr(III) a pH 3.0 en el cas de la rapa i pH 2.0 en el de la yohimbe ens confirma que, posteriorment al procés de reducció de Cr(VI) a Cr(III), es produeix una adsorció del crom en aquest estat d'oxidació, i per tant, no es pot

considerar el crom trivalent en la solució com el total reduït. Això dificulta poder determinar el grau d'oxidació que pateix el material, en no conèixer quina és la transformació de Cr(VI) a Cr(III).

Si es compara el comportament de la variació de pH en l'adsorció de crom trivalent amb el de la variació d'aquest paràmetre en el cas de l'adsorció de crom hexavalent veiem que les tendències són contràries, ja que, en el crom hexavalent una major adsorció comporta un major augment de pH. Per tant, en el cas del Cr(VI) la variació de pH està relacionada amb l'adsorció, mentre que, en el cas del Cr(III), la variació de pH no ve derivada de l'adsorció del metall, sinó principalment per la protonació superficial del material, i la variació és menor quant més elevada és l'adsorció de Cr(III).

El fet que la rapa i la yohimbe puguin adsorbir Cr(III) en quantitats elevades suposa una avantatge respecte a altres materials, ja que permet que, amb posterioritat a la reducció de crom hexavalent, s'adsorbeixi el crom trivalent i aquest s'elimini parcialment de la solució. Això no succeeix en tots els casos, ja que per exemple en el carbó actiu, no es produeix adsorció de Cr(III) a pH àcids, i el metall procedent de la reducció no s'adsorbeix posteriorment sobre el material (Selomuya *et al.*, 1999).

Tractament de les dades cinètiques

En els assajos d'adsorció de Cr(VI) amb residus vegetals es va determinar que les dades d'adsorció seguien una cinètica de pseudo-segon ordre. Coneixent aquest fet, ara es va comprovar si per una banda les dades d'adsorció de Cr total (Cr(VI) + Cr(III)) i per l'altra les dades d'adsorció de Cr(III) es podien ajustar també a aquest model cinètic.

Tal com s'ha detallat en la introducció del treball, per comprovar l'ajust del model cinètic a les dades experimentals cal representar les dades d'acord amb l'equació linealitzada del model proposat per Ho i col., 1996. A la figura 11 i 12 es presenten les gràfiques de les dades experimentals d'adsorció de crom total amb la rapa i la yohimbe, expressades seguint l'equació linealitzada del model cinètic de pseudo-segon ordre ($t/q_t = 1/h + 1/(1/q_e) t$).

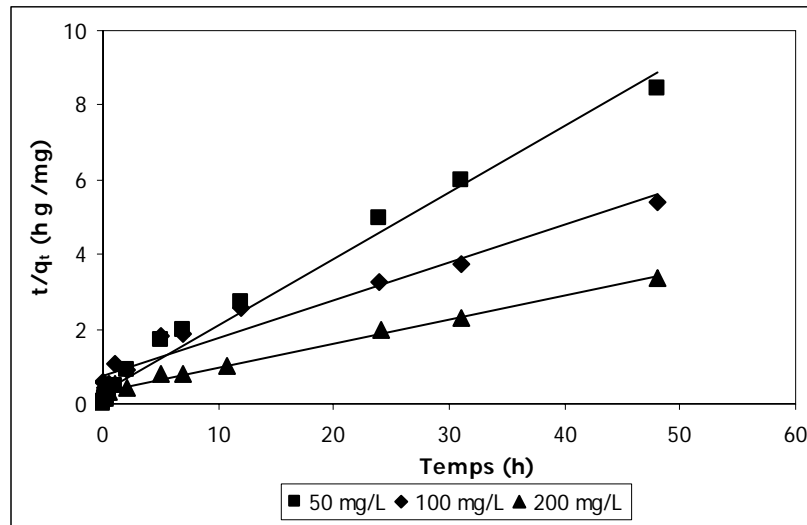


Figura 11 . Representació de les dades d'adsorció de Cr(VI) amb rapa linealitzades segons el model cinètic de pseudo-segon ordre. [Cr(VI)]: 50, 100 i 200 mg/L. pH_{inicial}: 3.0

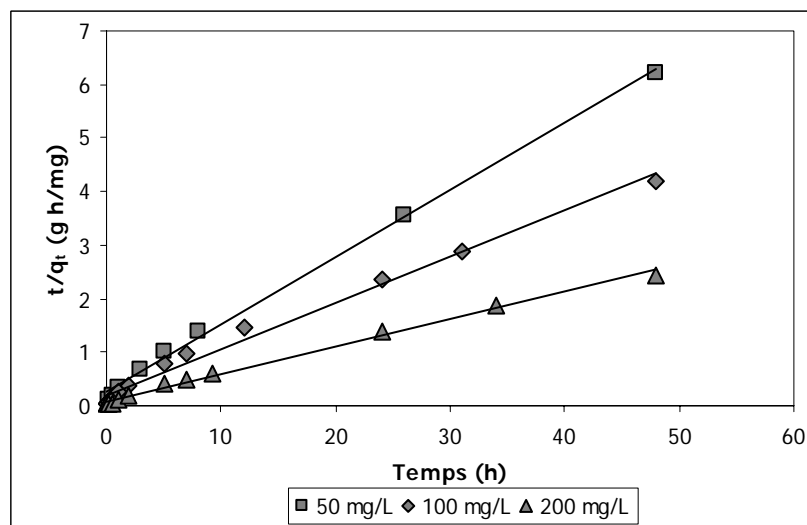


Figura 12. Representació de les dades d'adsorció de Cr(VI) amb yohimbe linealitzades segons el model cinètic de pseudo-segon ordre. [Cr(VI)]: 50, 100 i 200 mg/L. pH_{inicial}: 2.0

De les figures es desprèn que en les diverses concentracions inicials assajades, les dades d'adsorció en funció del temps segueixen el model cinètic de pseudo-segon ordre, ja que en tots els casos es van ajustar a una recta. A partir de les equacions de les rectes es van calcular els paràmetres que caracteritzen el procés, la quantitat de metall extret (q_e) i la velocitat inicial d'adsorció (h), per cadascuna de les concentracions de metall i pels dos materials. Els resultats es presenten a la taula 11, juntament amb els coeficients de regressió de les rectes. Cal tenir en compte

però, que encara que es parli de dades d'adsorció de Cr(VI) en realitat s'hauria de dir de crom total (Cr(VI) + Cr(III)) ja que, tal i com hem vist anteriorment, tots els indicis porten a pensar que el crom s'adsorbeix en els materials en els seus dos estats d'oxidació.

Taula 11. Paràmetres cinètics del model de pseudo-segon ordre per l'adsorció de Cr(VI) en rapa i yohimbe a diferents concentracions inicials de Cr(VI). pH_i: 3.0 per rapa i pH_i: 2.0 per yohimbe.

		r^2	q_e (mg/g)	h (mg/g min)
Rapa	50 mg/L	0.986	5.6	0.052
	100 mg/L	0.959	9.6	0.052
	200 mg/L	0.992	15.3	0.058
Yohimbe	50 mg/L	0.997	7.9	0.068
	100 mg/L	0.989	11.5	0.096
	200 mg/L	0.993	19.3	0.242

A la taula s'observa que els coeficients de regressió són en general elevats, i, excepte en el cas de la concentració de 100 mg/L i de la rapa, els coeficients són superiors a 0.98, indicant l'alt grau de linealitat de les dades que s'observa a les figures 11 i 12. A la taula es pot observar que les quantitats de crom extretes a l'equilibri, a aquestes concentracions inicials, van ser lleugerament superiors en la yohimbe que en la rapa, i també ho van ser les diferents velocitats inicials d'adsorció. En el cas de la yohimbe, es veu clarament que un augment en la concentració inicial provoca un notable augment de la velocitat d'adsorció, però d'una manera proporcional, ja que un augment de 4 vegades la concentració també augmenta per quatre la velocitat d'adsorció. En el cas de la rapa, la velocitat d'adsorció del metall a les concentracions assajades sembla poc influenciada per l'augment de la concentració inicial.

L'ajust del model de pseudo-segon ordre pels dos adsorbents a les dades experimentals es pot observar a les figures 13 i 14, on s'han representat les dades d'adsorció de Cr total (Cr(VI) i Cr(III)) en rapa i yohimbe, respectivament.

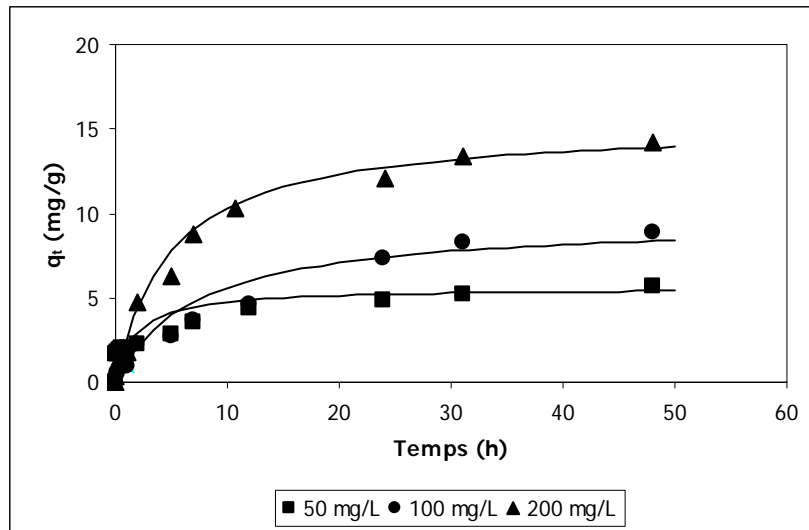


Figura 13. Quantitat de crom extret per gram de rapa en funció del temps (símbols) i valors calculats segons el model de pseudo-segon ordre (línies) per a tres concentracions inicials de Cr(VI). pH_i : 3.0

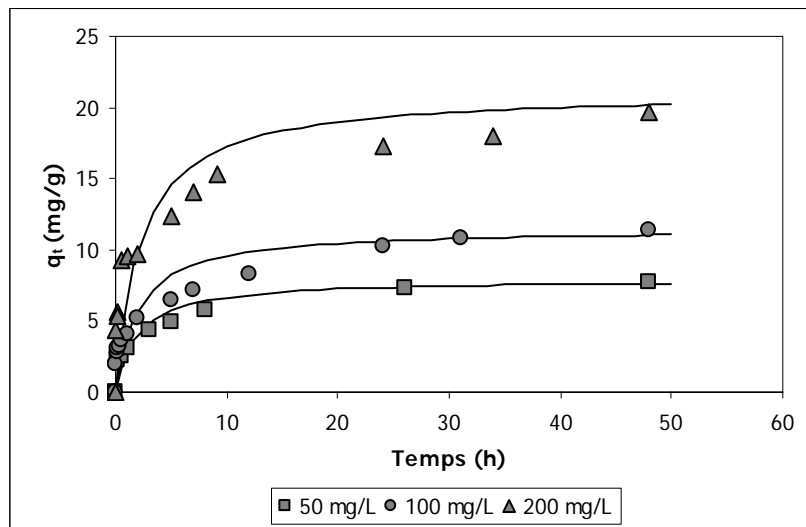


Figura 14. Quantitat de crom extret per gram de yohimbe en funció del temps (símbols) i valors calculats segons el model de pseudo-segon ordre (línies) per a tres concentracions inicials de Cr(VI). pH_i : 3.0

A les figures es pot comprovar com les dades experimentals d'adsorció de crom s'ajusten adequadament al model de pseudo-segon ordre.

Les dades experimentals dels diferents assajos d'adsorció de Cr(III) en funció del temps es comprovar si segueixen el model cinètic de pseudo-segon ordre. A les figures 15 i 16 es presenten les gràfiques de les dades experimentals d'adsorció de Cr(III) amb la rapa i la yohimbe, respectivament, que han estat expressades seguint com abans l'equació linealitzada del model cinètic de pseudo-segon ordre.

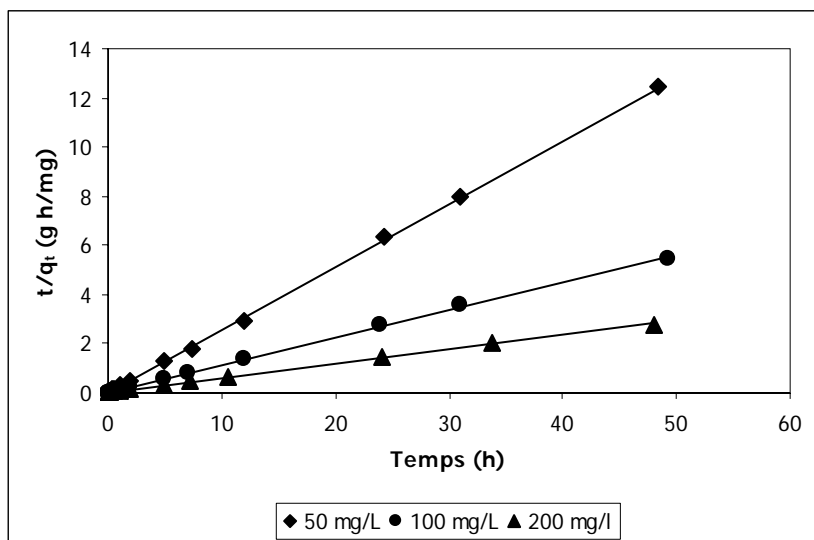


Figura 15. Representació de les dades d'adsorció de Cr(III) amb rapa linealitzades segons el model cinètic de pseudo-segon ordre. [Cr(III)]: 50, 100 i 200 mg/L. $\text{pH}_{\text{inicial}}$: 3.0

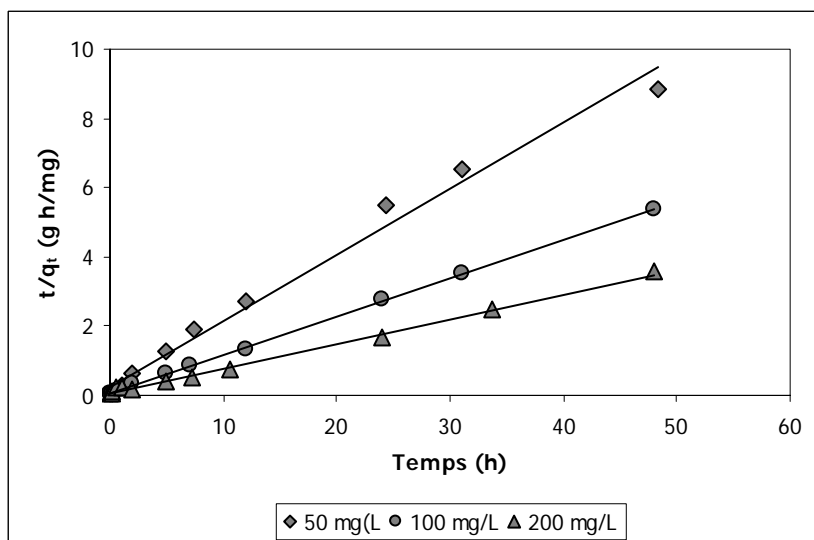


Figura 16. Representació de les dades d'adsorció de Cr(III) amb yohimbe linealitzades segons el model cinètic de pseudo-segon ordre. [Cr(III)]: 50, 100 i 200 mg/L. $\text{pH}_{\text{inicial}}$: 2.0

Tal com es pot observar a les figures, l'adsorció de Cr(III) en aquests materials també segueix el model cinètic de pseudo-segon ordre, ja que les dades s'ajusten perfectament a una recta, amb uns coeficients de regressió elevats, tal com es pot observar a la taula 12. En aquesta mateixa taula es presenten també els valors de q_e i h que s'han calculat a partir de les equacions de les rectes obtingudes.

Taula 12. Paràmetres cinètics del model de pseudo-segon ordre per l'adsorció de Cr(III) en rapa i yohimbe a diferents concentracions inicials de Cr(III). pH_i: 3.0 per rapa i pH_i: 2.0 per yohimbe.

		r^2	q_e (mg/g)	h (mg/g min)
Rapa	50 mg/L	0.999	3.9	0.498
	100 mg/L	0.999	8.8	0.461
	200 mg/L	0.998	17.5	0.441
Yohimbe	50 mg/L	0.988	5.2	0.213
	100 mg/L	0.999	9.0	0.285
	200 mg/L	0.998	13.7	0.259

A la taula es pot veure que els coeficients de correlació són, en tots els casos, molt elevats, superiors a 0.98, i els valors de quantitat de metall adsorbit sobre la rapa, a concentracions inicials inferiors a 200 mg/L són lleugerament més baixos que els de la yohimbe. Si es comparen els resultats de la velocitat inicial d'adsorció, es pot veure que l'adsorció de Cr(III) en la rapa va ser aproximadament dues vegades més ràpida que l'adsorció en la yohimbe i que les velocitat inicials d'adsorció en tots dos materials van ser molt semblants, independentment de la concentració inicial de Cr(III). Aquesta no dependència de la velocitat d'adsorció respecte a la concentració inicial ja va ser observada en l'adsorció de Cr(VI) amb la rapa, però no en el cas de la yohimbe.

Per tal de comprovar la relació entre les dades experimentals i model cinètic de pseudo-segon ordre proposat, a les figures 17 i 18 s'han representat les dades experimentals juntament amb els valors calculats a partir de l'equació del model, per l'adsorció de Cr(III) de la rapa i la yohimbe, respectivament.

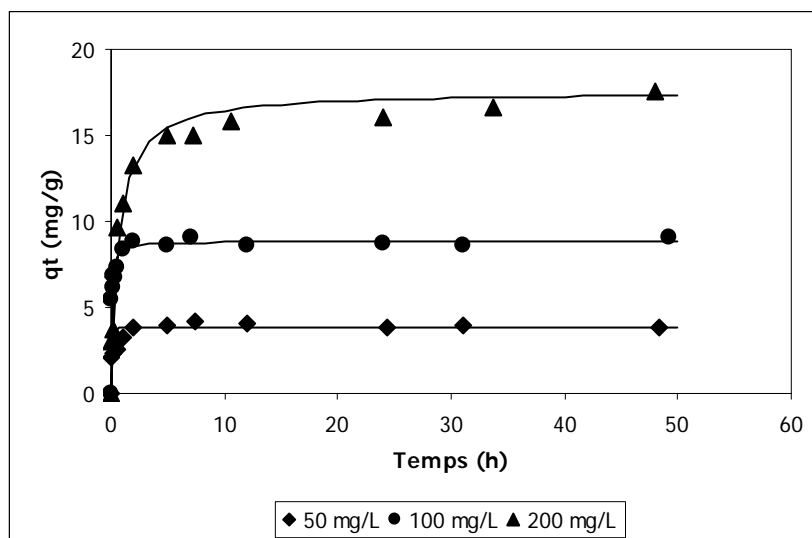


Figura 17. Quantitat de crom en rapa en funció del temps (símbols) i valors calculats segons el model de pseudo-segon ordre (línies) per a tres concentracions inicials de Cr(III). pH_i: 3.0

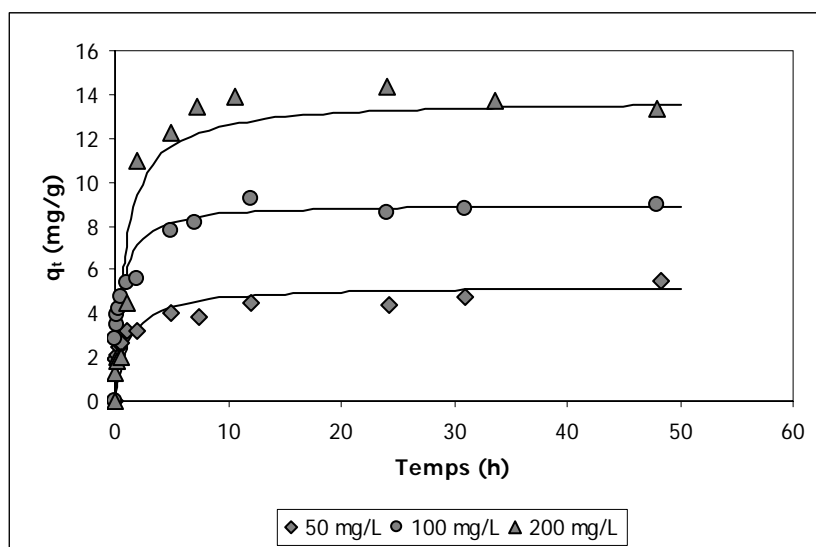


Figura 18. Quantitat de crom en yohimbe en funció del temps (símbols) i valors calculats segons el model de pseudo-segon ordre (línies) per a tres concentracions inicials de Cr(III). pH :2.0

En aquestes figures es veu reflectit el bon ajust del model cinètic de pseudo-segon ordre. a les dades experimentals d'adsorció de Cr(III)

Discussió dels resultats

Dels resultats d'aquest apartat podem dir que el model cinètic de pseudo-segon ordre ajusta de forma adequada tant l'adsorció de crom inicialment en forma de Cr(VI) com l'adsorció de Cr(III), tot i que en el primer cas, semblaria que l'adsorció es produeixi en dues etapes: una reducció parcial del Cr(VI) i la posterior adsorció de Cr(III).

Si es comparen les velocitats d'adsorció de Cr(VI) i Cr(III) en els dos materials, en general s'observa que l'adsorció de Cr(III) és més ràpida que l'adsorció de Cr(VI). També s'ha determinat que la velocitat d'adsorció de Cr(III) no depèn de la concentració inicial de la solució. Si es tenen en compte aquest dos fets, es pot deduir que a mesura que es forma el Cr(III), aquest es va adsorbint sobre la superfície del material, i que el crom trivalent que resta en la solució forma part de l'equilibri d'adsorció. Per aquest motiu, la concentració de Cr(III) en solució va augmentant a mesura que es va produint la reducció.

Dels resultats obtinguts fins ara hem observat que per cada concentració de metall assajada es produeix una situació d'equilibri diferent, que dóna lloc a una adsorció i a una reducció determinades. Per aprofundir en el coneixement d'aquests diferents equilibris es va estudiar l'efecte que la concentració inicial de Cr(VI) causava en la reducció i adsorció de crom total. Per poder relacionar aquest efecte amb l'adsorció de Cr(III), es va realitzar també l'estudi utilitzant Cr(III) com a metall de partida.

3.5.2. Isotermes d'adsorció de Cr(VI) i Cr(III)

3.5.2.1. Rapa

Els resultats dels assajos d'adsorció i reducció de Cr(VI) realitzats amb rapa a diferents concentracions inicials de crom hexavalent, es presenten a la taula 13. En aquesta taula es pot observar la concentració final de crom total i Cr(VI) que restava en solució, i el Cr(III) es va calcular per diferència entre les dues concentracions. També es presenta la quantitat total de metall adsorbit per la rapa.

Taula 13. Concentració d'equilibri de Cr total, Cr(VI) i Cr(III) en solució, i adsorció de crom després del contacte amb rapa per diferents concentracions inicials. $[Cr(VI)]_i$: 50 -1600 mg/L. Temps contacte: 24h. pH_i: 3.2

C_i (mg/L)	C_f (mg/L)			q_e (mg/g)
	Cr total	Cr(VI)	Cr(III)	
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
49.7	14.9	7.8	7.1	5.2
101.4	42.2	32.8	9.4	8.9
124.3	43.7	22.5	21.2	12.1
179.0	82.0	35.8	46.2	14.6
248.7	100.0	38.0	61.9	22.3
405.4	239.2	202.4	36.8	24.9
608.1	386.4	329.8	56.5	33.3
810.8	583.3	469.1	114.2	34.1
1013.5	740.0	614.9	125.1	41.0
1216.2	909.0	811.2	97.9	46.1
1418.9	1074.1	931.9	142.2	51.7
1621.6	1291.8	1147.5	144.3	49.5

Tal i com es va determinar en l'apartat d'adsorció de crom hexavalent amb la rapa, la diferència entre la concentració inicial de Cr(VI) i crom total es va incrementar a mesura que augmentava la concentració inicial, resultat que es veu reflectit per un augment de l'adsorció sobre el material. El més important de destacar de la taula és l'aparició de Cr(III) procedent de la reducció de Cr(VI). Com es pot veure, aquest valor va anar augmentant a mesura que augmentava la concentració de crom inicial, confirmant que la reacció de reducció entre el crom i els grups funcionals de la rapa es produeix en una situació d'equilibri. En cas contrari, si tots els grups funcionals amb capacitat d'oxidar-se reduïssin el crom, a baixes concentracions no es detectaria crom hexavalent en la solució.

Per veure la relació entre la concentració de crom total i Cr(III) que restaven en solució, a la figura 19 s'han representat les dades de concentració final de les dues espècies en funció de les diferents concentracions inicials de Cr(VI).

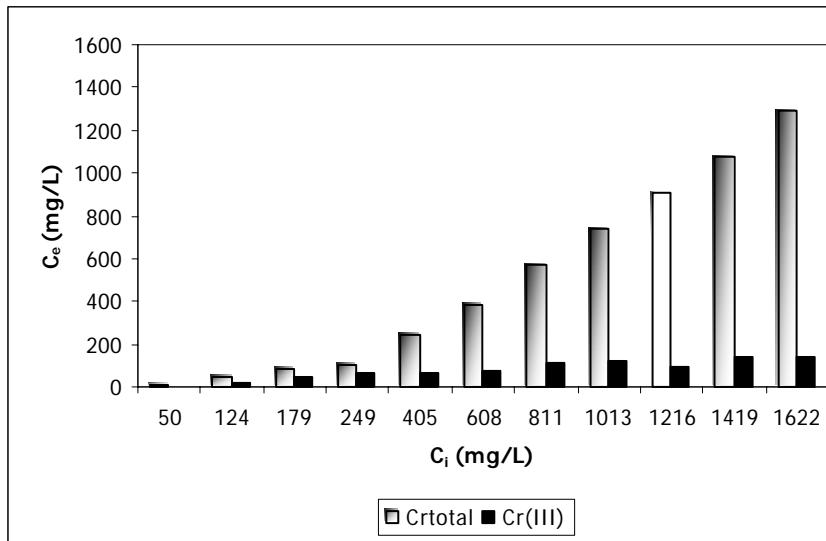


Figura 19. Concentració de crom total i Cr(III) present en solució després del contacte amb rapa per diferents concentracions inicials de Cr(VI). pH_i : 3.0. Temps contacte: 24h.

En aquesta figura es veu com a mesura que augmentava la concentració inicial de Cr(VI), va augmentar la concentració de crom total a la solució però també, tot i que en molta menys proporció, va augmentar la concentració de Cr(III) present en la solució. Tot i que per concentracions baixes, l'augment de Cr(III) en solució va augmentar progressivament amb la concentració inicial de Cr(VI), per concentracions inicials superiors a 400 mg/L, el crom trivalent en solució va assolir l'equilibri i la concentració pràcticament es va mantenir constant. Aquest fet ens indica que, encara que hi hagi molt Cr(VI) en solució, el material té una capacitat limitada per reduir-lo, o sigui, que té una quantitat limitada de grups oxidables.

A la taula 14 es presenten els resultats obtinguts en realitzar l'assaig d'adsorció a diferents concentracions inicials, però utilitzant solucions de Cr(III). En aquesta taula es presenta, per cada concentració inicial, la concentració final de la solució de crom i la quantitat de metall adsorbit sobre la rapa.

Taula 14. Concentració a l'equilibri de Cr(III) i quantitat de metall adsorbit en la rapa després del contacte amb dissolucions de diferent concentració de Cr(III). [Cr(III)]: 38-2000 mg/L. Temps contacte: 24h. pH_i: 3.2

C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	q_e (mg/g)
38.1	18.0	3.0
41.7	15.8	3.9
95.3	46.9	7.3
103.5	42.9	9.1
382.3	278.6	15.6
573.4	444.6	19.3
764.5	620.7	21.6
955.7	801.0	23.2
1146.8	979.3	25.1
1337.9	1150.2	28.2
1529.1	1344.4	27.7

A la taula es pot observar la mateixa tendència en l'adsorció que en la resta d'assajos realitzats emprant diferents concentracions inicials. Comparant els valors d'adsorció de crom inicialment en forma de Cr(VI) amb els de Cr(III), per a cadascuna de les concentracions inicials, tal com es pot veure a la figura 20, es veu que l'adsorció de crom inicialment en forma hexavalent va ser superior a la del crom trivalent.

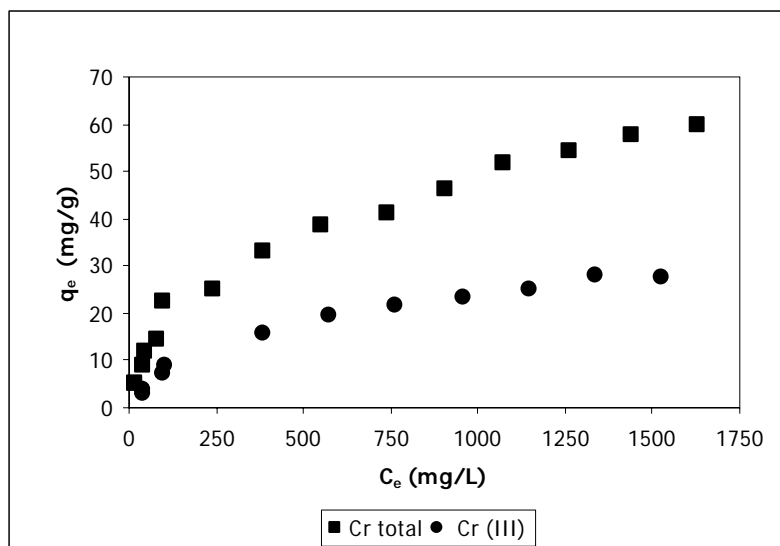


Figura 20. Adsorció de metall adsorbit en rapa després del contacte amb diferents concentracions inicials de Cr(VI) i Cr(III). pH_i: 3.2. Temps contacte:24h.

D'aquesta figura cal destacar la similitud en la tendència que presenten les dades experimentals corresponents a l'adsorció de les dues espècies de metall en les mateixes condicions inicials, tot i que l'adsorció de crom inicialment en forma hexavalent supera amb més del 50% l'adsorció del crom en forma trivalent. Evidentment, tal com ja hem dit anteriorment cal tenir en compte que quan es parla

de l'adsorció de crom hexavalent en realitat s'està parlant de l'adsorció de crom hexavalent més crom trivalent.

3.5.2.2. Yohimbe

El mateix tipus d'assaig per determinar les condicions d'equilibri d'adsorció de Cr(VI) en yohimbe a partir de diferents concentracions inicials es va realitzar amb dissolucions de crom a pH inicial 2.0. Els resultats d'aquests assajos es presenten a la taula 15, on es detalla la concentració final de crom total, crom hexavalent i, per diferència, el crom trivalent que restaven en la solució després del contacte amb el material i assolir l'equilibri, així com la quantitat de metall total adsorbit per gram de yohimbe.

Taula 15. Concentració a l'equilibri de Cr total, Cr(VI) i Cr(III) i quantitat de metall adsorbit en yohimbe per dissolucions de Cr(VI) a diferents concentracions inicials. [Cr(VI)]:50 -1600 mg/L. Temps contacte:24h. pH_i:2.2

C _i (mg/L)	C _f (mg/L)			q _e (mg/g)
	Cr total	Cr(VI)	Cr(III)	
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
57.7	3.7	2.5	1.0	8.1
100.1	21.1	18.4	2.6	10.9
144.3	23.6	21.3	2.4	18.1
288.7	81.8	74.7	7.1	31.0
450.8	232.2	221.2	41.0	28.3
676.2	453.7	397.0	56.7	33.4
901.6	697.3	559.7	137.6	30.7
1127.0	869.5	744.5	125.1	38.6
1352.4	1090.2	872.6	217.7	39.3
1577.8	1307.1	1063.1	244.0	40.6

Dels resultats de la taula es desprèn que la yohimbe va interaccionar amb el crom hexavalent provocant per una banda, la disminució de crom total present en solució, però també la formació de crom trivalent procedent de la reducció d'aquest, valor que va anar augmentant a mesura que augmentava la concentració inicial de crom. Observant els valors d'adsorció de la taula sembla que, per les concentracions inicials més elevades, la capacitat màxima d'adsorció del material ja s'havia assolit, mentre que el crom trivalent residual augmentava lleugerament. Aquest fet ens indica que, tot i que s'havia assolit l'equilibri d'adsorció, encara restava a la superfície de la yohimbe algun grup actiu oxidable.

Per a veure la relació entre la concentració de crom total i Cr(III) que restaven en solució, a la figura 21 s'han representat les dades de concentració final de les dues espècies en funció de les diferents concentracions inicials de Cr(VI).

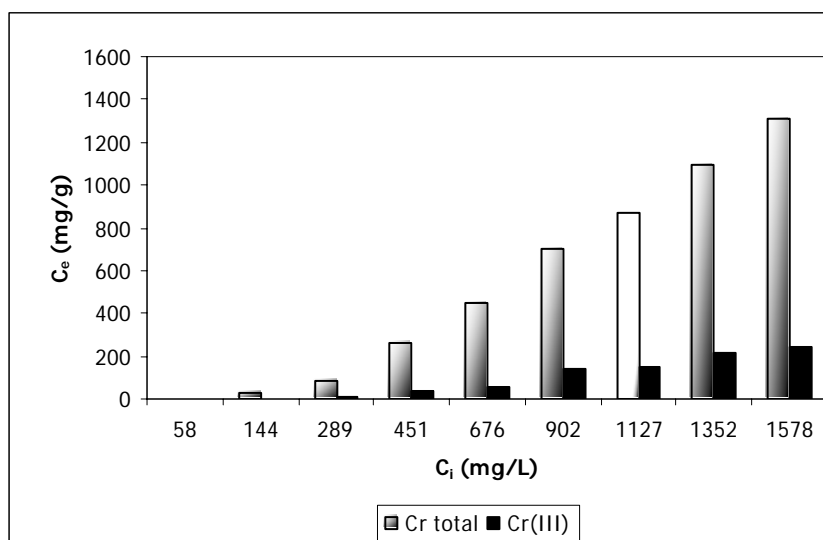


Figura 21. Concentració de crom total i Cr(III) present en solució després del contacte amb yohimbe per diferents concentracions inicials de Cr(VI). pH_i: 2.2. Temps contacte: 24h.

A la figura es pot veure que a concentracions inicials inferiors a 500 mg/L, la presència de Cr(III) a la solució final va ser significativament baixa, però a partir d'aquest valor la seva presència va anar augmentant progressivament amb la concentració inicial, i sembla que la situació d'equilibri de reducció no s'hauria assolit en aquest rang de concentracions inicials assajades.

A la taula 16 es presenten els resultats obtinguts en realitzar l'assaig d'adsorció a diferents concentracions inicials utilitzant crom inicialment en forma de Cr(III). En aquesta taula es presenta per cada concentració inicial de crom, la concentració final després de l'equilibri i la quantitat de metall adsorbit en la yohimbe.

Taula 16. Concentració d'equilibri Cr(III) i quantitat de metall extret amb yohimbe per diferents concentracions inicials. [Cr(III)]: 37-2000 mg/L. Temps contacte: 24h. pH_i: 2.2

C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	q_e (mg/g)
37.3	8.5	4.3
45.2	9.1	5.4
93.3	39.4	8.1
186.5	108.3	11.7
387.3	307.1	12.0
581.0	490.8	13.5
774.7	673.7	15.2
935.0	830.7	15.7
1122.0	1011.3	16.6
1309.0	1180.2	19.3
1496.0	1369.2	19.0
1683.0	1543.1	21.0

Dels resultats de la taula es desprèn que l'adsorció de crom en funció de la concentració segueix la tendència habitual, i en arribar a concentracions inicials superiors a 1300 mg/L, la quantitat de metall adsorbit es van mantenir constant. Si es comparen els valors d'adsorció de crom inicialment en forma hexavalent i trivalent, a la figura 22, podem veure un cert paral·lelisme entre les dues sèries de dades.

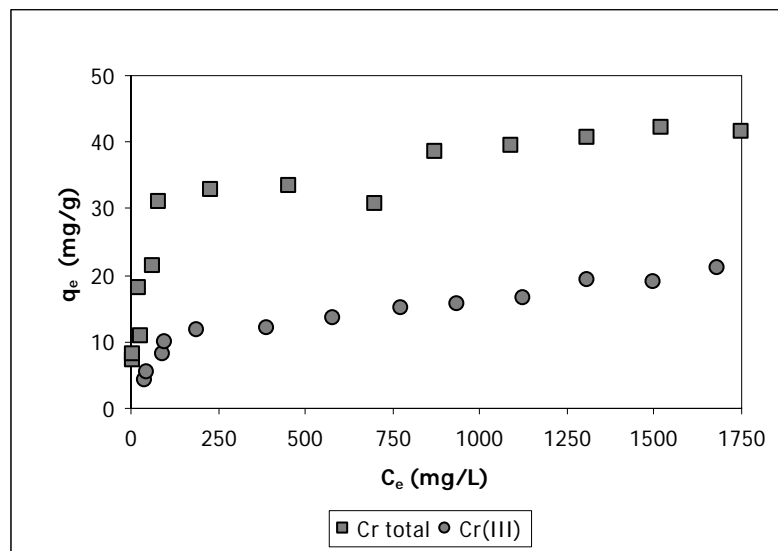


Figura 22. Adsorció de metall adsorbit en yohimbe després del contacte amb diferents concentracions inicials de Cr(VI) i Cr(III). pH: 2.0. Temps de contacte: 24h.

Tal com s'observa a la figura, tant en el cas de l'adsorció de Cr(VI) com en la Cr(III), la quantitat de metall adsorbit a concentracions inicials baixes va ser elevada, i a partir de concentracions inicials superiors a 250 mg/L, l'adsorció va augmentar molt lleugerament, indicant que l'adsorció s'apropava a la capacitat màxima.

Discussió dels resultats

La concentració inicial de Cr(VI) resulta un paràmetre important del que depèn la reducció de Cr(VI) a Cr(III). Dels assajos realitzats s'ha observat que, quant més elevada és la concentració inicial de Cr(VI), més quantitat de Cr(III) es detecta en la solució en les condicions d'equilibri. Per tant, la reducció de crom en contacte amb aquests materials depèn de la quantitat de metall disponible. A més, sobre les superfícies de la rapa i la yohimbe existeix diferent nombre de grups funcionals que s'oxiden quan es posen en contacte amb el Cr(VI) i es crea una situació d'equilibri diferent per cada concentració i per cada material. La quantitat de crom trivalent residual que resta en solució després del contacte de Cr(VI) a concentracions inicials superiors a 450 mg/L és superior amb yohimbe que amb rapa. En la solució de concentració més elevada assajada (>1500 mg/L), el crom trivalent residual supera els 140 mg/L en la rapa i els 262 mg/L en la yohimbe.

Per veure amb detall alguns dels paràmetres que varien des de l'inici del contacte fins que s'assoleix l'equilibri, a la taula 17 i 18 es mostren els valors de concentració de les espècies de crom i pH de les solucions en les condicions inicials i d'equilibri amb la rapa i la yohimbe, respectivament, i per diverses concentracions inicials.

Taula 17. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) i pH inicials i d'equilibri després del contacte de rapa amb diferents concentracions inicials de Cr(VI).

Condicions inicials			Condicions d'equilibri			
Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	pH	Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	Cr(VI)/Cr(III)	pH
0	0.0	3.2	0.0	0.0	0.0	4.92
49.7	0.0	3.2	7.7	7.1	1.1	5.35
101.4	0.0	3.2	32.8	9.4	3.5	5.74
405.4	0.0	3.2	202.4	36.8	5.5	6.54
608.1	0.0	3.2	329.8	56.5	5.8	6.66
1418.8	0.0	3.2	931.9	97.8	6.5	6.12
1621.5	0.0	3.2	1147.5	144.2	7.9	6.18

Taula 18. Concentracions de Cr(VI) i Cr(III) i pH inicials i d'equilibri després del contacte de yohimbe amb diferents concentracions inicials de Cr(VI).

Condicions inicials			Condicions d'equilibri			
Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	pH	Cr(VI) (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	Cr(VI)/Cr(III)	pH
0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.0	3.45
57.7	0.0	2.2	2.5	1.0	2.4	3.2
100.1	0.0	2.2	18.4	2.5	7.2	4.14
676.2	0.0	2.2	396.9	56.7	6.9	5.36
1127	0.0	2.2	744.5	125.0	5.9	5.31
1577.8	0.0	2.2	1063.1	243.9	4.3	5.24

A les taules es pot veure el diferent comportament de les solucions de Cr(VI) de pertença després de posar-se en contacte amb la rapa i la yohimbe. Si s'observa la relació entre les dues espècies de crom que resten en solució en les condicions d'equilibri es pot observar que, en el cas de la rapa, la proporció entre elles s'incrementa considerablement al augmentar la concentració inicial de Cr(VI). En el cas de la yohimbe però, la proporció entre Cr(VI)/Cr(III) varia sensiblement segons la concentració inicial. La proporció més elevada ha estat a concentracions de fins a 100 mg/L, amb una concentració 7.2 vegades més elevada de Cr(VI) que de Cr(III) però a concentracions inicials més elevades, la proporció de Cr(III) en solució augmenta. El fet es pot explicar per la baixa adsorció de Cr(III) en la yohimbe que fa que tot i que es produeixi una important reducció de Cr(VI) a Cr(III), aquesta última espècie no s'adsorbeixi en gran mesura sobre la yohimbe, i per tant, resti en solució.

La tendència a augmentar la relació Cr(VI)/Cr(III) que s'ha observat en els assajos d'adsorció amb rapa ha estat també observada en l'adsorció/reducció de Cr(VI) amb

algues marines. Kratochvil *et al.*, 1998, van determinar que l'augment d'aquesta proporció estava estretament lligada al pH final de la solució de forma que, a més alta proporció entre Cr(VI)/Cr(III) més variació de pH es va observar. A diferència del que hem observat amb la rapa i la yohimbe, en l'esmentat estudi un augment de la concentració inicial de Cr(VI) no va suposar un augment de reducció, fet que ens indica la existència de diferent nombre de grups funcionals en els diversos materials que es poden oxidar amb presència de Cr(VI).

Dels pHs final de les solucions en equilibri es pot comprovar que, a baixes concentracions, una major concentració inicial de metall va provocar un augment en la variació del pH de la solució, variació que resulta no només de la protonació del material, sinó també d'una major quantitat de Cr(VI) adsorbit sobre la superfície i una major reducció de Cr(VI) a Cr(III), i per tant, una major despesa de protons del medi. En les concentracions més elevades però, no s'observa tanta variació del pH de la solució, però cal tenir en compte que, en aquestes situacions, l'adsorció de Cr(III) és elevada i la major adsorció d'aquesta espècie provoca una menor variació del pH del medi. En tot cas, la variació del pH està provocada per múltiples factors que difícilment es poden explicar per separat, però que ens permeten establir que en cada condició d'equilibri es genera una diferent relació entre el metall i els materials.

Comparant l'adsorció de crom que es produeix en els dos materials, i a partir de les mateixes concentracions inicials, s'observa que aquests adsorbeixen més crom quan es troba inicialment en forma de Cr(VI) que de Cr(III). Si es representen els valors d'adsorció per cadascuna de les condicions inicials s'observa un paral·lelisme en l'evolució dels valors d'adsorció de les dues espècies amb el mateix material, però la tendència observada és molt diferent en els dos tipus de materials.

Tractament de les dades

Partint de la base que l'adsorció de crom inicialment en forma de Cr(VI) sobre els dos materials s'ajustava a la isoterma de Langmuir, es va considerar interessant comprovar si l'adsorció de crom inicialment en forma trivalent es podia ajustar al mateix tipus de model, que permetria, per una banda determinar els paràmetres d'equilibri i poder-los comparar amb els d'adsorció de crom hexavalent, i per l'altra banda, conèixer amb més detall la naturalesa de l'adsorció. Per poder comparar els resultats, es va fer el mateix tractament amb les dades d'adsorció de crom inicialment en forma de Cr(VI).

Les dades experimentals dels corresponents equilibris es van calcular segons l'equació lineal proposada en el model de Langmuir i es van representar en funció de la concentració de metall a l'equilibri. A la figura 23 es pot observar la representació de les dades d'adsorció experimentals calculades segons l'equació linealitzada del model de Langmuir ($C_e/q_e = 1/b q_{\max} + (1/q_{\max}) C_e$), per les dues espècies inicials de crom i pels dos materials adsorbents.

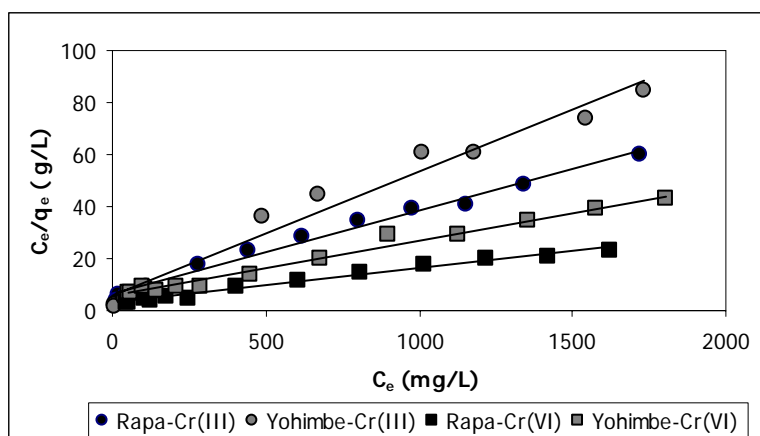


Figura 23. Representació de les dades d'equilibri d'adsorció de Cr(VI) i Cr(III) amb rapa i yohimbe segons el model d'isoterma de Langmuir.

A la figura es pot observar el bon ajust que, en cada cas, tenen les dades experimentals a una recta, la qual cosa significa que els processos d'adsorció en els dos materials es poden modelar segons la isoterma de Langmuir. A partir de les equacions de les rectes es va determinar la capacitat màxima d'adsorció de Cr total i Cr(III) amb cadascun dels materials (q_{\max}) així com l'afinitat que presentava cadascun d'ells envers l'adsorció d'aquest metall (b), en els dos estats d'oxidació. Aquest valor calculat, juntament amb els coeficients de regressió corresponents a cadascuna de les rectes, es presenten a la taula 19.

Taula 19. Paràmetres de la isoterma de Langmuir per l'adsorció de Cr total amb rapa i yohimbe. $[\text{Cr(VI)}]_{\text{inicial}}$: 50-2000 mg/L. $\text{pH}_{\text{inicial}}$: 3.0 per la rapa i $\text{pH}_{\text{inicial}}$: 2.0 per yohimbe.

		r^2	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)
Cr(VI)	rapa	0.986	64.1	0.004
	yohimbe	0.984	43.6	0.015
Cr(III)	rapa	0.986	31.0	0.005
	yohimbe	0.980	20.9	0.008

A la taula es pot observar que els coeficients de regressió de les rectes són elevats, en tots els casos es va obtenir un coeficient de regressió superior a 0.98, indicant-nos un bon ajust al model d'isoterma de Langmuir. També es pot observar que els valors capacitat màxima d'adsorció, tant de Cr(VI) com de Cr(III), són més elevats en el cas de la rapa que en la yohimbe. Un fet important a destacar és la major capacitat d'adsorció de Cr(VI) que presenten els materials enfront de l'adsorció de Cr(III), ja que les capacitats màximes d'adsorció de Cr(VI) són pràcticament el doble que pel crom hexavalent.

Si es comparen però, els valors de l'afinitat del material i el crom (b), es pot observar que la yohimbe presenta una afinitat més elevada per adsorbir tant el crom

hexavalent com el trivalent, mentre que la rapa té la mateixa afinitat per adsorbir el crom en els dos estats d'oxidació.

A partir dels valors dels paràmetres de cadascuna de les isoterms d'adsorció de Langmuir es van calcular els valors d'adsorció pels dos materials adsorbents. A la figura 24 es presenten els valors experiments (símbols) i els calculats segons el model d'isoterma de Langmuir (línies) per cadascun dels sistemes metall- material adsorbent estudiants.

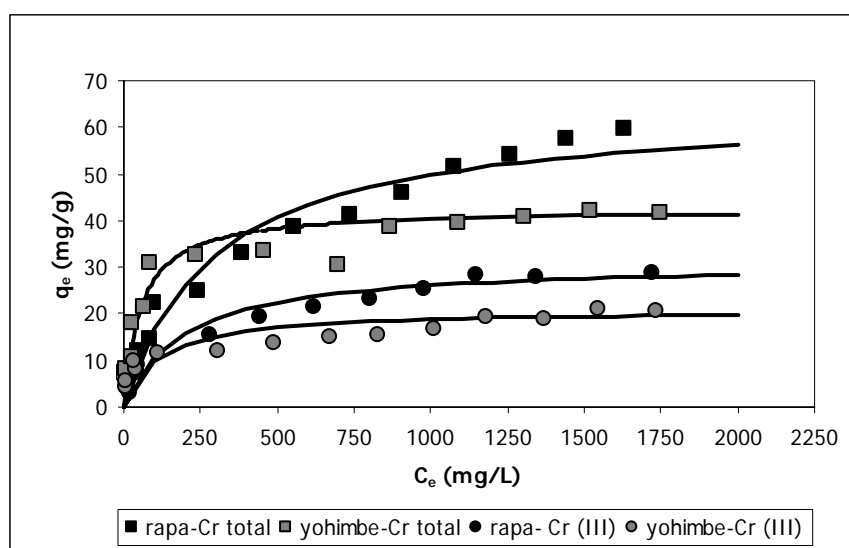


Figura 24. Valors experimentals de la isoterma d'adsorció (símbols) i valors calculats segons en model de Langmuir (línies) per l'adsorció de Cr(VI) i Cr(III) amb rapa i yohimbe. pH_i: 3.0 per rapa i pH_i: 2.0 per yohimbe. Temps contacte:24h

De la figura cal destacar que les corbes relatives a l'adsorció del metall en els dos estats d'oxidació i per a un mateix material, presenten una mateixa tendència tot i que l'adsorció de metall inicialment en forma de Cr(VI) és pràcticament el doble que la del metall que inicialment està en forma de Cr(III). En aquesta figura s'observa clarament que l'adsorció amb rapa va ser en tots dos casos superior a la de la yohimbe.

Discussió dels resultats

Dels resultats d'aquest apartat es desprèn que l'adsorció de crom en ambdós materials, tant si es en forma de Cr(VI) inicial com de Cr(III) segueixen un model d'isoterma de Langmuir. Els valors de capacitat màxima d'adsorció, tant de Cr(VI) com de Cr (III) són més elevats en el cas de la rapa que en la yohimbe, i en tots dos materials la major capacitat d'adsorció de crom es troba quan el crom es troba inicialment en forma de Cr(VI) amb unes capacitats màximes pràcticament el doble que els de Cr(III).

Cal destacar la important quantitat de Cr(III) adsorbit sobre els dos tipus d'adsorbents, tot i que l'adsorció es produeixi en les condicions òptimes d'adsorció de Cr(VI), fet que ens indica que, tant la rapa com la yohimbe, poden ser també utilitzats per extreure Cr(III) de solucions aquoses.

3.5.3. Anàlisi del material per XPS i FTIR

3.5.3.1. Anàlisi per XPS

Els resultats presentats fins ara mostren l'evidència de la presència de Cr(VI) i Cr(III) en la solució residual després de l'adsorció de crom inicialment en forma hexavalent. Però per tal de comprovar si en la superfície dels adsorbents, la rapa i la yohimbe, el metall es troba en forma hexavalent i/o trivalent, es va analitzar pols de rapa i yohimbe saturada amb crom que inicialment es trobava en forma de Cr(VI) per XPS.

A la figura 25 es presenta l'espectre XPS corresponent a la rapa carregada amb Cr(VI). En aquest espectre es pot observar el senyals corresponent als patrons de Cr(VI) i de Cr(III) així com també els senyals corresponents a la rapa carregada amb Cr(VI).

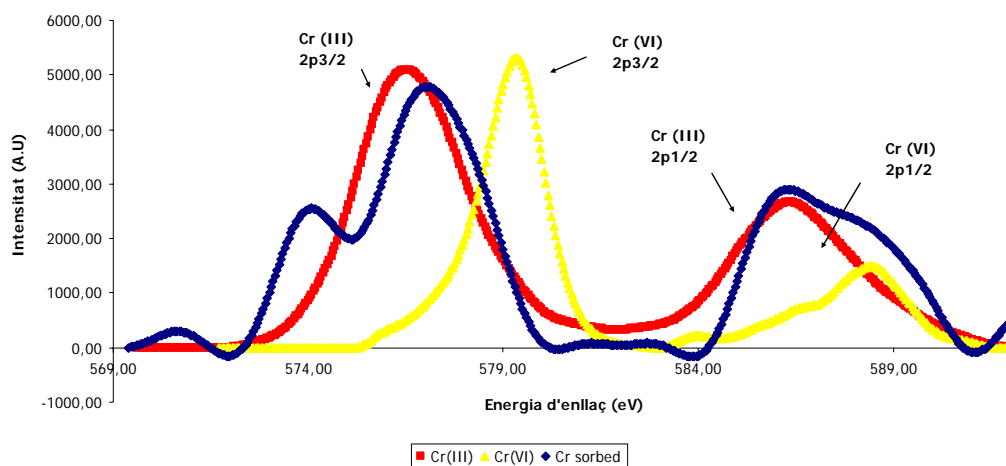


Figura 25. Espectre XPS dels patrons de Cr(VI) i Cr(III) i de la rapa carregada amb Cr(VI).

De la figura cal d'estacar que a la banda 2p 3/2, corresponent a una energia d'enllaç de 588.3 eV pel Cr(VI) i 586.1 eV de Cr(III) es va observar un pic a 586 eV, confirmant la presència de Cr(III) sobre la superfície. Si observem però, la banda 2p 1/2, es veu que l'espectre de la rapa mostra un pic a 577 eV que coincideix amb el pic del Cr(III), a 576.4 eV i aquest s'allarga fins a 589 eV, mostrant una semblança amb l'espectre del Cr(VI), que ens indica la presència de crom en els dos estats d'oxidació.

L'espectre de l'anàlisi realitzada a la yohimbe es mostra a la figura 26, on se pot veure representat amb els mateixos colors, els senyals dels patrons Cr(VI), Cr(III) i els corresponents a la yohimbe carregada amb Cr(VI). En aquest cas es mostra només la banda corresponent a $2p_{3/2}$, ja que la banda $2p_{1/2}$ no va aportar resultats clarificadors.

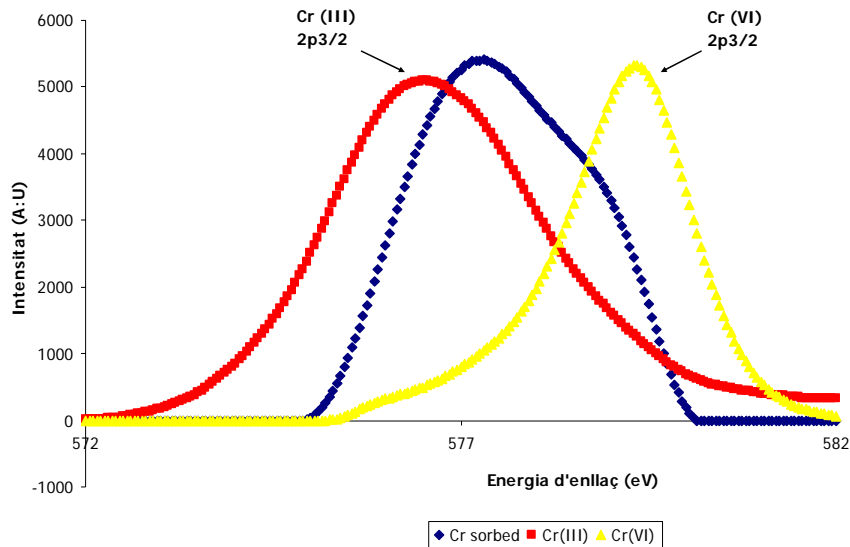


Figura 26. Espectre XPS dels patrons Cr(VI) i Cr(III) i de la yohimbe carregada amb Cr(VI).

De la figura cal destacar que a la banda $2p_{3/2}$, l'espectre de la yohimbe mostra un pic a 577 eV. Aquest valor és molt similar al pic originat pel patró Cr(III) tot i que, aquest pic mostra un allargament cap a la banda 579 eV que és similar al que presenta l'espectre del patró de Cr(VI). Es confirma per tant, la presència del metall adsorbit en els dos estats d'oxidació també en aquest material.

Discussió dels resultats

Els espectres XPS de la rapa i la yohimbe confirmen la presència de Cr(VI) i Cr(III) sobre la superfície tant de la rapa com de la yohimbe. El fet que en ambdós espectres es detecta la presència de Cr(III) sobre la superfície dels materials, confirma que, no només es redueix el Cr(VI) a Cr(III), sinó que hi ha una adsorció sobre el material del metall en aquest estat d'oxidació. Tot i això, els allargaments dels pics observats a les energies d'enllaç a 577 eV cap a energies d'enllaç més properes al pic de Cr(VI) ens indica que també es produeix adsorció de metall en forma de Cr(VI). Amb aquest resultat podem confirmar que també en el cas del Cr(III) s'estableix un equilibri entre el crom adsorbit en la fase sòlida i el crom que es troba en la solució, tal com s'havia suposat amb anterioritat en els apartats del

capítol. Queda doncs confirmada la hipòtesi de que el Cr(VI) s'adsorbeix en el material com a tal i també s'adsorbeix en el material una part del Cr(III) resultant de la reducció del crom hexavalent.

Recentment, i en un estudi d'adsorció de Cr(VI) amb segó de blat (Dupont i Guillon, 2003) la presència de Cr(VI) i Cr(III) sobre la superfície de l'adsorbent va ser també confirmada mitjançant l'anàlisi de la mostra per XPS.

3.5.3.2. Anàlisi FTIR

Per intentar conèixer els grups funcionals de la rapa i la yohimbe que es veuen modificats pel procés d'adsorció i/o reducció de Cr(VI), es va analitzar el material mitjançant espectroscòpia d'infraroig (FTIR). A les figures es mostren els espectres obtinguts per la rapa i la yohimbe, respectivament, quan el residu vegetal es trobava en l'estat originat i després de l'adsorció de Cr(VI) i Cr(III).

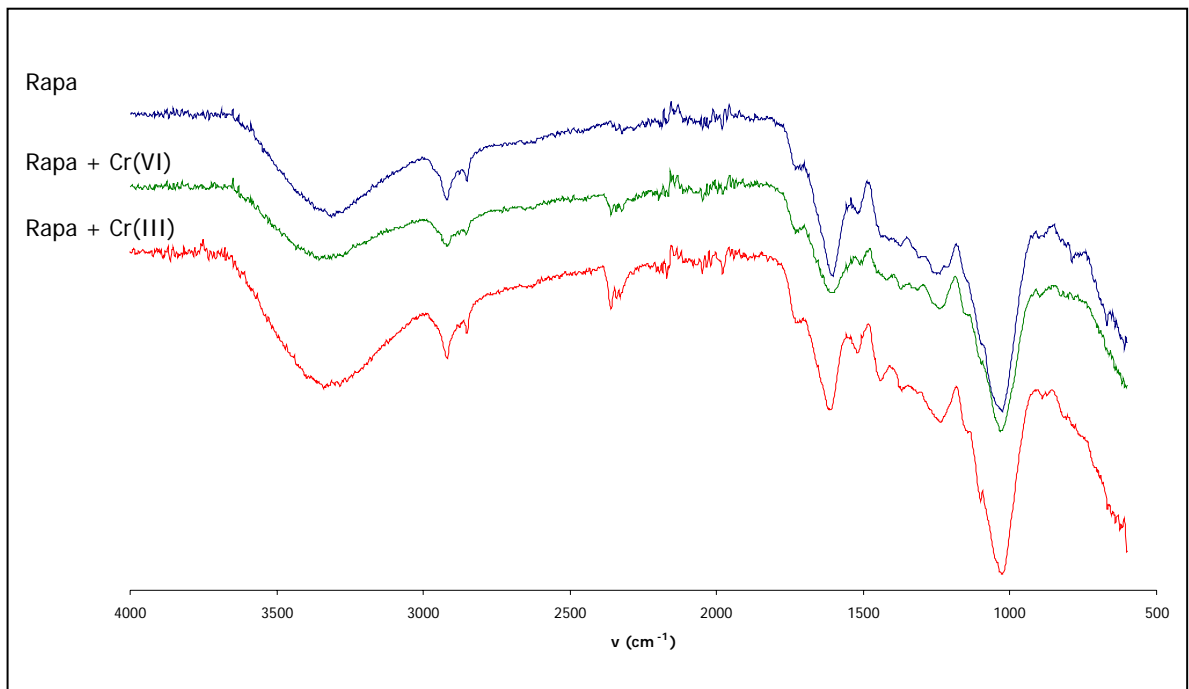


Figura 27. Espectre FTIR de la rapa i de la rapa carregada amb Cr(VI) i Cr(III).

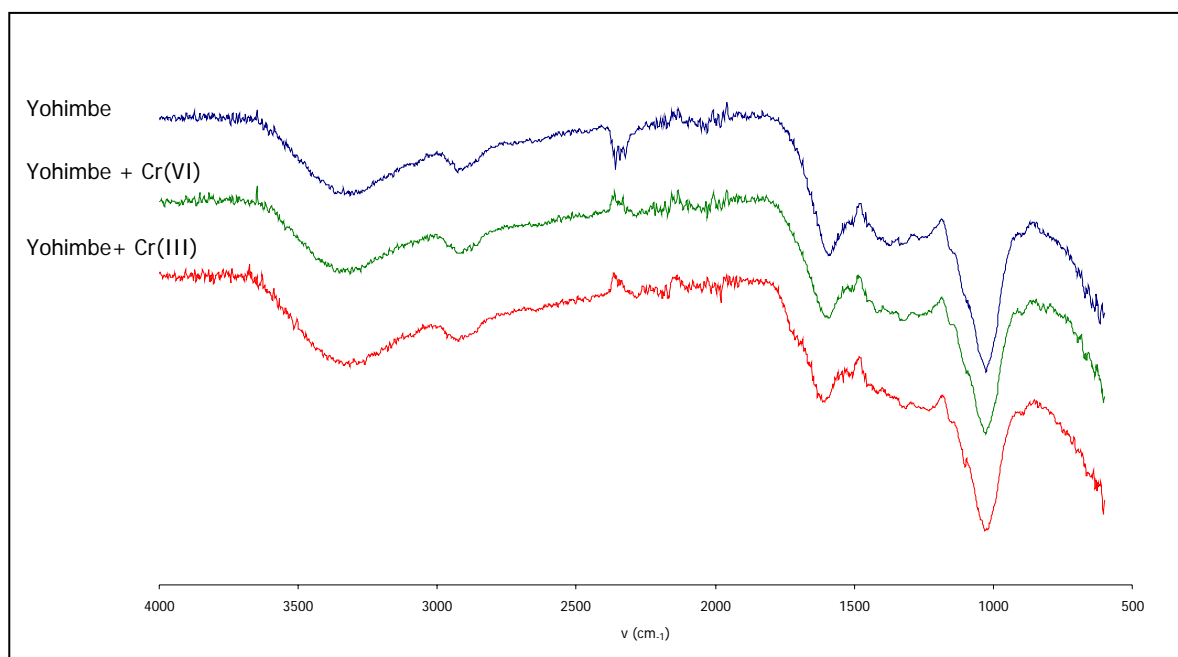


Figura 28. Espectre FTIR de la yohimbe i de la yohimbe carregada amb Cr(VI) i Cr(III).

Un cop obtinguts els espectres, es va intentar assignar a quins grups funcionals es corresponien els pics obtinguts en els espectres. Segons dades bibliogràfiques (Corrales, 2002; Dupont i Guillon, 2003), els materials lignocel·lulòsics presenten, entre d'altres, les següents bandes característiques:

Taula 20. Correspondències de les bandes de IR amb els enllaços del grups funcionals

Banda (cm ⁻¹)	Correspondència	Component
Rapa	Yohimbe	
3311	3325 -OH	Cel·lulosa, Hemicel·lulosa Lignina,
2916	2925 C-H ₃	Cel·lulosa, Hemicel·lulosa Lignina,
1720	1731 C=O	Hemicel·lulosa
1600	1585 C-C aromàtic	Lignina
1512	1502 C-C aromàtic	Lignina
1444	1407 C-H ₂	Cel·lulosa, Hemicel·lulosa Lignina,
1150	1145 C-O-C	Cel·lulosa, Hemicel·lulosa Lignina,
1022	1020 C-O	Cel·lulosa, Hemicel·lulosa Lignina,

Observant atentament els espectres es pot veure com en realitat no s'observen notables diferències entre l'espectre obtingut pel material en forma original dels obtinguts del material amb Cr(III). Per contra, en el cas de l'adsorció de Cr(VI), comparant l'espectre amb el del material original, s'observa que es produeix una variació en la intensitat de les bandes 1600 i 1512 cm^{-1} de la rapa i 1585 i 1502 cm^{-1} de la yohimbe. Aquestes variacions ens indiquen que es produeixen modificacions en l'enllaç C-C aromàtic, que es troba present únicament en l'estructura de la lignina. Alguns autors atribueixen aquesta modificació a l'efecte que provoca el crom hexavalent en oxidar el material, oxidació tindria lloc únicament en els grups de la lignina (Dupont i Guillon, 2003).

Dels espectre cal destacar també, que no es veuen diferències significatives en les bandes 1444 i 1022 cm^{-1} de la rapa i 1407 i 1020 cm^{-1} de la yohimbe, fet que ens indica que l'adsorció de les dues espècies de crom no produeix una variació dels grups característics dels carbohidrats.

3.6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Bai, SD. i Abraham, E. (2002). Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Wat Res.* 36(5):1224-1236.

Cabatingan, LK., Apagay RC., Rakels, LI., Ottens, M, i van der Wielen, AM. (2001). Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. *Ind Eng Chem Res.* 40:2302-2309.

Corrales, F.(2002). Modificació de fibres de jute per l'elaboració de plàstics reforçats reciclables. Tesi Doctoral. UdG.

Dupont, L. i Guillon, E. (2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environ Sci Technol.* 37: 4235-4241.

Gupta ,VK., Shrivastava, AK. i Jain, N. (2001). Biosorption of Chromium(VI) From Aqueous solutions by green algae *spirogyra* species. *Water Res.* 35 (17):4079-4085

Ho, YS. i McKay, G. (2000). The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* 34 (3): 735-742.

Kratshovil, D., Pimentel, P. i Volesky, B. (1998). Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biomass. *Environ Sci Technol.* 32: 2693-2698.

Langmuir, I. (1915). Chemical reactions at low temperatures. *J Amer Chem Soc.* 37:1139.

Losi, ME., Amrhein, C. i Frankenberger, WT. (1994). Environmental biochemistry of chromium. *Reviews of environmental contamination and toxicology.* 16: 91-121.

Loukidou, MX., Zouboulis, AI., Karapantsios, TD. i Matis, KA. (2004). Equilibrium and kinetic modelling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects.* 242: 93-104.

Nakano, Y., Takeshita, K. i Tsutsumi, T. (2001). Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. *Wat Res.* 35(2):496-500.

Puigdomènech I. (2001) [http:// technetium, Physchem, kth,se/Medusa](http://technetium.physchem.kth.se/Medusa).

Romanenko, VI., Kusnetsov, SI. i Koren'kov, VN. (1976). Koren'kov method for biological purification of wastewater. *URSS patent SU 521,234*.

Selomulya, c., Meeyo, V. i Amal, R. (1999). Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *J Chem Technol Biotechnol.* 74:111-122.

Sharma, DC. i Forster, CF. (1994a). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresour Technol.* 47: 257-264.

Sharma, DC. i Forster CF. (1994b). The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould. *Bioresour Technol* . 49: 31-40.

Standard methods for the examination of water and wastewater. (1992). APHA, American Water Works Association, Water Environment Federation ; [edited by: Arnold E. Greenberg, Lenore S. Clesceri, Andrew D. Eaton] 18th ed. Washington : American Public Health Association

Vegliò, F. i Beolcini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*. 44(3):301-316.

Yun, Y., Park, D., Prk, J. i Volesky. (2001). Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environ Sci Technol*. 35:4353-4358.

CAPÍTOL 4

Adsorció de Cr(VI) en rapa de raïm encapsulada en boles d'alginat càlcic

4.1. INTRODUCCIÓ

Tal com hem vist en capítols anteriors, la rapa de raïm s'ha destacat de la resta de residus estudiats a causa de l'elevada capacitat d'extracció de Cr(VI) que presenta. Aquesta capacitat màxima d'adsorció podria veure's incrementada si s'utilitzés una mida de partícula més petita, ja que una disminució d'aquesta mida comportaria una major superfície de contacte del material amb la solució contenint el metall, que es podria veure reflectida en un augment de la seva capacitat.

Tot i això, la utilització de la rapa en mida de partícula molt petita pot resultar enormement difícil de manipular. A més, en treballs emprant columnes en llit fix, un tamany de partícula petit pot provocar obturacions del flux (Kapoor i Viraraghavan, 1998). També cal tenir en compte, que la fragilitat del material i la seva baixa resistència mecànica pot provocar que es produeixin pèrdues de l'adsorbent quan aquest es posa en contacte amb el líquid a tractar (Bai i Abraham, 2003). Per aquests motius, alguns autors han proposat encapsular el material dins una matriu polimèrica, fet que permet, per una banda, augmentar la resistència mecànica del material, i per l'altre, facilitar la utilització de l'adsorbent tant en sistemes de reactors agitats com en columnes, evitant la pèrdua de l'adsorbent i les obturacions i facilitant la seva manipulació.

A la bibliografia es poden trobar diferents matrius polimèriques que han estat estudiades per encapsular diferents tipus de materials. Entre aquestes matrius s'ha utilitzat la poliàcrilàmida (Raji i Anirudhan, 1998), polisulfones (Ramelow, 1996; Kapoor i Viraraghavan, 1998), alcohol polivinílic (Hashim *et al.*, 2000; Ting i Sun, 2000), o alginat càlcic (Arica *et al.*, 2001; Pandey *et al.*, 2002; Bai i Abraham, 2003; Seki *et al.*, 1990).

Un dels polímers més emprats per diferents investigadors ha estat l'alginat càlcic. Aquest polímer, tot i no presentar una resistència mecànica elevada, presenta avantatges respecte a d'altres polímers ja que, quan es produeix la polimerització, el material resta perfectament encapsulat en el seu interior i no es produeixen pèrdues d'aquest quan les boles formades es posen en contacte amb una solució, fet que sí que han observat alguns autors en emprar altres polímers (Bai i Abraham, 2003). A més, l'elevat contingut en aigua que conté el polímer facilita la difusió del sorbat cap a l'interior de la bola i permet que es produeixi un bon contacte entre l'adsorbent i l'adsorbat.

L'alginat càlcic és un gel insoluble en aigua format a partir de l'àcid algínic. Aquest àcid algínic per la seva banda, és un polímer lineal format per dues unitats de monòmers: l'àcid β -D manunòric (M) i l'àcid α -L- gulurònic (G). La unió entre els monòmers es realitza a través d'un pont d'oxigen entre el carboni 1 i 4 dels anells, tal com es pot veure a la figura 1, en la qual es mostra com es realitza la unió entre els diferents monòmers.

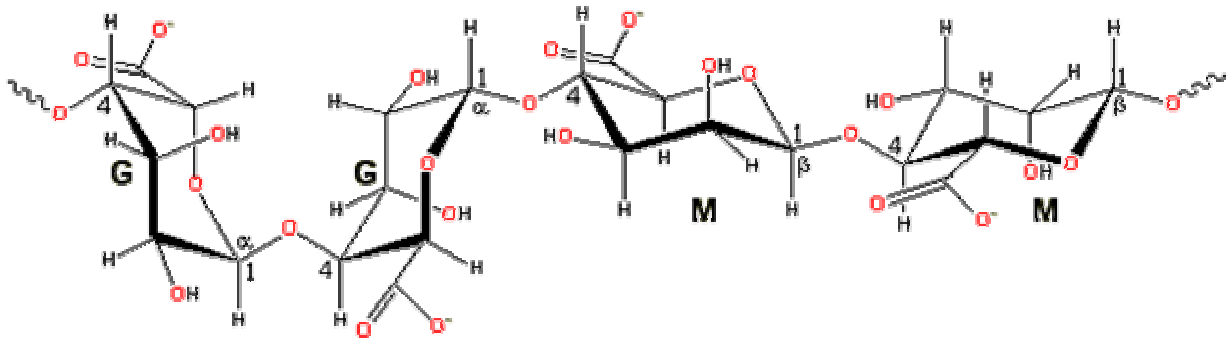


Figura 1. Exemple de cadena lineal d'àcid alginic formada per varies unitats residuals de monòmers de l'àcid β -D- manurònic (M) i l'àcid α -L-gulurònic (G) ([http://www. Isbu.ac.uk](http://www.Isbu.ac.uk)).

L'àcid alginic s'extreu principalment de diferents espècies d'algues marines (*Laminaria*, *Macrocystis* i *Ascophyllum*) i el percentatge dels dos tipus de monòmers a la cadena depèn fonamentalment de l'espècie de la qual s'extreu l'àcid alginic.

L'alginat càlcic es forma a partir del desplaçament de l'hidrogen del grup carboxílic de dues cadenes de manera que el calci actua de pont entre dues cadenes, formant una estructura tridimensional anomenada "egg box" (Grant et al., 1973). L'estructura de les cadenes de residus d'àcid guluronic provoca que es mantingui una distància entre el grup carboxílic i els hidròxids que permet un alt grau de coordinació amb el calci (McDowell, 1977). A la figura 2 es pot veure l'estructura tridimensional de la unió de dues cadenes d'àcid poli-gulurònic per coordinació amb ions de calci.

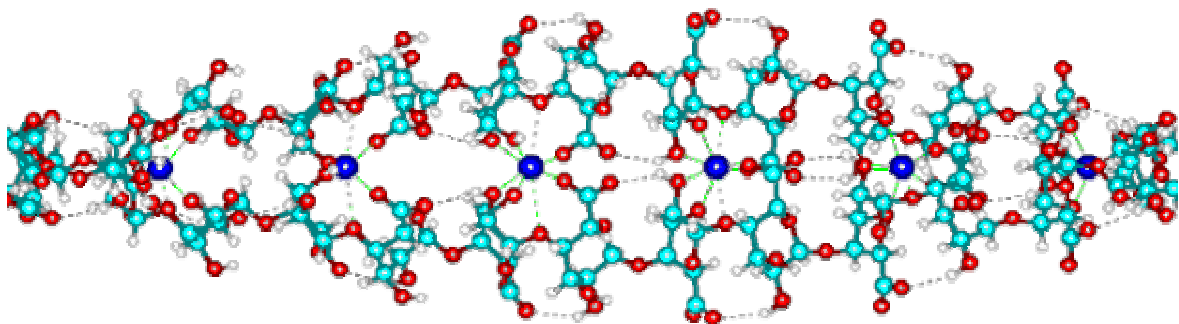


Figura 2. Estructura tridimensional de la unió de dues cadenes poli- α -L-guluronat mitjançant ions de calci. ([http://www. Isbu.ac.uk](http://www.Isbu.ac.uk))

La repetició d'aquesta estructura al llarg de les cadenes d'àcid alginic forma el gel d'alginat càlcic i la resistència final del gel depèn fonamentalment de la concentració en que es troba el catió calci, però també de la freqüència d'àcid gulurònic base que

hi ha a la cadena polimèrica. Moltes de les propietats físiques i químiques d'aquest gel han estat estudiades per diversos autors (Martinsen *et al.*, 1989; Stokke *et al.*, 1997; Potter *et al.*, 1994; Simpson *et al.*, 2003), a causa principalment del seu important ús en molt diversos àmbits, especialment en la indústria tèxtil, alimentària i farmacèutica. Cal destacar que en els últims anys s'ha iniciat un important ús d'aquest polímer per aplicacions biomèdiques (Simpson *et al.*, 2003).

L'alginat càlcic també s'ha utilitzat com a material per adsorbir metalls en dissolucions aquoses. Per exemple, s'ha estudiat l'ús de l'alginat càlcic en forma de boles per l'extracció de coure (Vegliò *et al.*, 2002), crom trivalent, coure, níquel i cobalt (Ibañez i Umetsu, 2002), o coure i manganès (Gotoh *et al.*, 2004). En altres casos, s'han emprat materials encapsulats en aquesta matriu per a l'extracció de metalls, com és el cas de l'encapsulament d'àcids húmics (Pandey *et al.*, 2002), *Phanerochaete chrysosporium* (Kaçar *et al.*, 2002) o àcids húmics i carbó actiu (Seki *et al.*, 2004).

Tot i que l'alginat càlcic s'ha utilitzat en moltes ocasions per encapsular materials biològics, com ara enzims o fongs, o fins i tot àcids húmics i carbó actiu, cal destacar, però, que no s'ha trobat cap referència sobre la utilització d'aquest polímer per encapsular residus ni materials vegetals. Per tant, la obtenció d'un nou material adsorbent a partir de la combinació del polímer i el residu vegetal suposa una novetat en el camp de l'adsorció.

L'alginat càlcic és un polímer molt emprat bàsicament perquè és senzill de trobar, senzill de sintetitzar i a més té un baix cost. Per tot això, sembla que aquest polímer pot ser una bona matriu per encapsular la pols de rapa en el seu interior i a més no suposa un augment considerable del cost de l'adsorbent.

4.2.OBJECTIUS

L'objectiu d'aquest capítol és obtenir un nou material adsorbent per a utilitzar-lo com adsorbent en l'extracció de Cr(VI) de dissolucions aquoses. El nou material adsorbent s'obtindrà encapsulant pols de rapa en alginat càlcic a fi i efecte d'obtenir boles formades per la mescla polímer-rapa.

S'obtindran boles amb diferent contingut de pols de rapa encapsulada en l'interior de l'alginat càlcic. Els diferents adsorbents obtinguts es caracteritzaran per tal de conèixer-ne diverses propietats físiques com ara el diàmetre de bola, pes de bola humida i seca, densitat, humitat, volum, així com també la resistència mecànica de les boles.

Posteriorment s'estudiarà l'efecte de diferents paràmetres per trobar les condicions òptimes d'adsorció de Cr(VI), com són el pH inicial, el temps d'equilibri, la influència del medi iòica i la influència de la concentració inicial de metall.

A partir de les dades obtingudes en l'estudi de la cinètica d'adsorció amb els diferents adsorbents es calcularan els coeficients de difusió de metall en les boles.

Finalment, es realitzaran experiments de desorció amb agents reextractants per tal de determinar la possibilitat d'utilitzar els materials adsorbents en cicles d'adsorció/desorció.

4.3.EXPERIMENTAL

4.3.1.Reactius

Per preparar les boles d'alginat càlcic:

- Alginat sòdic :Fluka,Biochemika, Steinheim (Suïssa)
- CaCl_2 :Panreac, Monplet &Esteban, Barcelona

Per preparar dissolucions de crom:

- $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:Panreac, Monplet &Esteban, Barcelona.

Per ajustar el pH:

- HCl, 35% :Panreac, Monplet &Esteban, Barcelona.
- NaOH :Panreac, Monplet &Esteban, Barcelona.

Per preparar el medi iònic:

- NaCl :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Per preparar les dissolucions desorbents:

- HCl, 35% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.
- NaOH :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

3.1.2.Dissolucions patró per absorció atòmica:

- CrCl_3 :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

4.3.2.Equips

- pHàmetre CRISON pH-meter Basic 20.
- Aparell d'Espectroscopia d'Absorció Atòmica VARIAN SpectrAA 220FS.
- Tamisador Screener (FT-91).
- Agitador rotatori de tubs Cenco Instruments
- Forn P-SELECTA.
- Molinet de cafè Moulinex

4.4.METODOLOGIA

4.4.1.Preparació del material

En aquest treball s'ha partit dels mateixos residus de rapa emprats en el capítol anterior. La rapa es van rentar tres vegades amb abundant aigua destil·lada, es van assecar i es van tallar a trossos petits. Es van posar a assecar en una estufa a 105°C fins a obtenir pes constant. Després es van triturar amb un molinet fins a obtenir una pols fina. Posteriorment es va tamisar i es va separar la pols amb una mida de partícula inferior a 0.04 mm, que va ser la pols emprada per ser encapsulada en l'alginat càlcic.

4.4.2.Obtenció de les boles d'alginat càlcic

El sistema d'obtenció de les boles d'alginat càlcic es va dissenyar utilitzant com a base les proporcions material a encapsular/alginat sòdic en les boles i també els aparells mostrats a la bibliografia i que altres autors havien utilitzat per obtenir boles d'alginat càlcic. Després de fer diferents assajos preliminars, es va decidir emprar condicions similars a les utilitzades per Scott *et al.*, (1989) per encapsular catalitzadors.

Per obtenir les boles es va preparar una dissolució a l'1% d'alginat sòdic en aigua (1 g d'alginat sòdic en 100 mL d'aigua desionitzada). La solució d'alginat sòdic es va escalfar fins a 80°C en un vas de precipitats tapat per tal d'evitar l'evaporació de l'aigua i en agitació constant. En assolir aquesta temperatura es va aconseguir la dissolució total de l'alginat sòdic. Després es va refredar fins a temperatura ambient (20±2 °C). Per altre banda, es van preparar 200 mL d'una dissolució de CaCl₂ de concentració 0.1M per a utilitzar com a a font de calci per a la formació del polímer.

Per formar les boles es va preparar el muntatge experimental que es mostra a l'esquema de la figura 3.

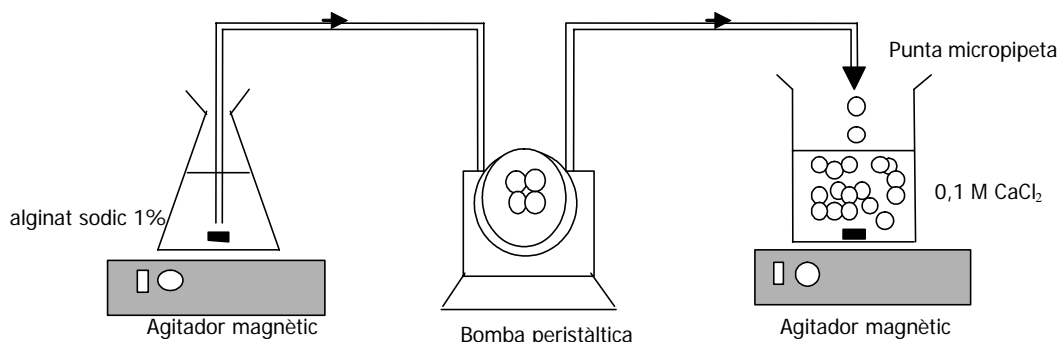


Figura 3. Esquema del sistema experimental per a l'obtenció de boles d'alginat càlcic

Seguint l'esquema de la figura 1, la dissolució amb alginat sòdic a l'1% a temperatura ambient i en constant agitació es va fer circular per un tub de 2mm de diàmetre interior mitjançant una bomba peristàltica. A la sortida del tub es va col·locar una punta de micropipeta de diàmetre final interior de 1.5mm. En caure les gotes d'alginat sòdic dins la dissolució de CaCl_2 0.1 M es van formar les boles d'alginat càlcic.

Una vegada obtingudes les boles d'alginat, aquestes romanien en agitació constant i en contacte amb la dissolució de clorur de calci durant 24 hores, temps necessari per aconseguir el total bescanvi del sodi pel calci (Scott *et al.*, 1989). Passat aquest temps es van obtenir unes boles amb una duresa suficient per ser manipulades, i es va procedir a rentar-les amb aigua desionitzada per eliminar les restes de clorur, sodi i calci de la seva superfície.

Per tal de veure la influència de la quantitat de rapa en l'interior de la bola d'alginat càlcic es van preparar boles amb diferent contingut de rapa a l'interior. El procediment utilitzat per obtenir les boles amb rapa va ser el mateix, però en aquest cas, es va addicionar pols de rapa a la dissolució d'alginat de sodi. La pols de rapa es va addicionar quan l'alginat de sodi es trobava dissolt i en forma de gel a temperatura ambient, i es va agitar perfectament la dissolució per assegurar la homogeneització total del gel i la pols de rapa. Posteriorment es va iniciar el procés de fabricació de les boles, i es va comprovar que en tot moment hi hagués uniformitat en la distribució de la rapa dins del gel i que no es produïssin obturacions a la sortida de la micropipeta causades per les partícules de rapa. Es van preparar boles amb diferent contingut de rapa encapsulada a l'interior variant la proporció de rapa continguda en 100 mL d'alginat de sodi. Es van preparar boles de rapa encapsulada en el rang de concentracions de 0.25 g fins a 2.5 g de rapa en 100 mL d'alginat de sodi, i les diferents boles es van anomenar en funció del percentatge en pes de rapa en 100 mL d'alginat sòdic (% p/v).

Les boles obtingudes mitjançant aquest sistema, tant les boles d'alginat càlcic com les de rapa encapsulada en alginat càlcic presentaven, en general, una bona esfericitat, excepte en el cas de les boles amb contingut de rapa superior al 2%. Com a norma general, per a qualsevol tipus de bola emprat, abans de llur utilització, es desestimaven totes aquelles boles l'esfericitat o l'homogeneïtat de les quals no fos l'adequada.

4.4.3. Conservació de les boles

Les diferents boles obtingudes es van guardar en aigua desionitzada per evitar la pèrdua d'humitat i a la nevera, per evitar la possible degradació de l'alginat causada per microorganismes. En aquestes condicions d'emmagatzematge les boles es poden guardar més de dos anys sense que perdin la seva forma ni les seves característiques.

Cal destacar la importància de mantenir les boles en aigua desionitzada, ja que aquestes tenen un elevat contingut en aigua, però si s'assequen perden completament la seva esfericitat i no tornen a recuperar la forma quan es posen en

contacte amb aigua altra vegada. El fet que tinguin un elevat contingut en aigua pot ser beneficiós per l'objectiu final pel que es prepara aquest material, ja que permetrà que es produeixi difusió dels ions de crom des de l'exterior cap a l'interior de la bola, i que es produeixi contacte entre aquests i la pols de rapa que es troba a l'interior de les boles.

4.4.4. Caracterització de les boles

Una vegada obtingudes les boles d'alginat càlcic, es va procedir a la seva caracterització amb la finalitat de conèixer les seves principals propietats físiques i les diferències que presentaven els diferents tipus de boles. La caracterització es va realitzar en les boles d'alginat càlcic, que a partir d'ara s'anomenaran (AC) i les boles del 0.5%, 1% i 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic que s'anomenaran (0.5%, 1% i 2%). Les determinacions que es van fer van estar orientades a conèixer el diàmetre de bola, el seu pes tant de la bola humida com seca, la densitat i la seva resistència mecànica. Una vegada coneguts aquests valors es va poder calcular diverses propietats de les boles com el percentatge d'humitat, el volum, o la relació entre el pes bola humida/bola seca. A continuació s'explica la metodologia emprada per fer cadascuna de les determinacions

4.4.4.1. Determinació del diàmetre de les boles

El diàmetre de les boles es va determinar a partir de fotografies realitzades amb una camera fotogràfica (Nikon SMZ1000 amb Planapo òptics) acoblada a un microscopi òptic (Stereoscopical microscope). El diàmetre de les boles es va mesurar directament sobre grups de 10-15 boles. Tot i que les boles eren majoritàriament esfèriques, de cada bola es va mesurar el diàmetre en diferents direccions. De totes les dades obtingudes, es va fer un tractament estadístic i es van calcular els valors mitjans.

4.4.4.2. Determinació del pes de bola humida

Per determinar el pes de bola humida es van separar 5 grups de 40 boles i es van col·locar durant 1 minut sobre paper de filtre per a que aquest absorbís l'aigua superficial. Seguidament es va pesar cada grup de boles. El pes es va calcular com a mitjana dels 5 valors de pes obtingut per cadascun dels grups de les diferents boles caracteritzades.

4.4.4.3. Determinació de pes de bola seca

Per determinar el pes de bola seca es van separar 5 grups de 40 boles, per cada tipus de boles. Aquestes boles es van col·locar sobre un paper de filtre i es van deixar a temperatura ambient fins a assolir un pes constant. Posteriorment es van pesar i el pes sec es va calcular com a mitjana dels 5 valors de pes obtingut per cadascun dels grups de les diferents boles.

4.4.4.4. Humitat

El valor d'humitat de les boles es va calcular a partir de les diferències de pes entre la bola molla i la bola seca.

4.4.4.5. Densitat

La densitat de les boles es va determinar a partir dels valors de pes de bola molla i del diàmetre de les boles. Per a l'obtenció d'aquests valors es va suposar que les boles eren completament esfèriques i no es va tenir el compte el volum d'aigua que es desplaça cap a l'interior de la bola, pels porus de l'alginat, quan aquesta es troba submergida dins l'aigua.

4.4.4.6. Relació de pes

El valor de raó de pes de les boles es va calcular fent la relació de pesos de bola molla i bola seca per cada tipus de bola

4.4.4.7. Volum de bola humida

Els volums de les boles d'alginat càlcic es van calcular a partir dels diàmetres de cada tipus de bola, considerant que les boles són perfectament esfèriques.

4.4.4.8. Resistència mecànica

La resistència mecànica de les boles es va determinar amb un analitzador de textures (Texture Analyser (TA-XTS2i, Stable Micro Systems). La sonda emprada per fer les determinacions va ser una sonda cilíndrica d'ebonita de 10 mm de diàmetre (Batch 2370, Stable Micro Systems). Els assaigs es van realitzar determinant la força necessària per deformar la bola un 20% i l'assaig es va realitzar durant 5 cicles de compressió-descompressió. Els resultats de la resistència mecànica de les boles es van expressar com la força, en Newtons, necessària per deformar el 20% la bola. Aquestes unitats no són les usuals en un assaig d'anàlisi de textures, en que els resultats es donen en *Young Modulus*, però en el nostre cas, els valors no són fàcilment transformables a les unitats habituals, ja que, a causa de la forma esfèrica de les boles, la superfície de contacte entre la sonda i la bola no és manté constant al llarg de l'assaig. Tot i això, el valor de resistència mecànica en dóna una dada empírica i comparable sobre la duresa dels diferents tipus de boles. Aquest tipus d'unitat també ha estat utilitzada per altres investigadors que han realitzat assajos de resistència mecànica en materials de forma esfèrica (Serp *et al.*, 2000).

Els assaigs de compressió es van realitzar sobre 20 boles de diferents tipus i els valors presentats representen la mitjana de cada tipus de bola.

4.4.5. Adsorció de Cr(VI)

4.4.5.1. Metodologia general

Els experiments es van realitzar en discontinu a 20 ± 2 °C. En tots els casos es van posar en contacte 40 boles amb 10 o 15 mL de dissolució de metall. La barreja es va posar en tubs de vidre, es va tancar i es van posar a agitar en un agitador rotatori (Cenco Instruments) a 30rpm durant el temps necessari per assolir l'equilibri, temps diferent per cada adsorbent. Finalment es va separar la dissolució del sòlid per filtració. En el filtrat es va mesurar el pH i la concentració de metall. Tots els experiments es van realitzar per duplicat i els resultats que es presenten són la mitjana dels dos valors.

La mesura del pH es va realitzar amb un pHàmetre Crison model Digilab 517 i la determinació de crom total es va realitzar mitjançant Espectroscòpia d'Absorció Atòmica de Flama, amb l'aparell Varian SpectrAA 220FS.

4.4.5.2. Paràmetres estudiats

4.4.5.2.1. Efecte del contingut de rapa.

Per determinar la quantitat més idònia de rapa a l'interior de les boles en l'extracció crom es van preparar dues solucions de Cr(VI) de 10 mg/L. Una d'elles es va ajustar a pH 3.2 i l'altre no es va modificar el pH de la solució, que va resultar ser de 5.1. Es van posar en contacte 40 boles contenint diferent percentatge de rapa en el seu interior amb 10 mL de la solució de crom i es va mantenir en agitació 24 hores.

4.4.5.2.2. Efecte del pH inicial de la solució.

Per determinar el pH a què es produïa la màxima adsorció es va preparar una dissolució de 10 mg/L de Cr(VI). Diferents alíquotes d'aquesta solució es van ajustar amb HCl o NaOH 0.1M fins obtenir dissolucions a diferent pH dins el rang comprès entre 1-10 unitats de pH. Es van preparar diverses sèries que contenien boles d'alginat càlcic (AC) i boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic (2%), i cadascuna d'elles es va posar en contacte amb 10 mL de les diferents solucions, i es va mantenir en agitació durant 24 hores.

4.4.5.2.3. Efecte del temps de contacte

Per determinar el temps de contacte necessari per assolir l'equilibri, així com conèixer la cinètica d'adsorció de metall amb els diferents adsorbents es van preparar diverses sèries que contenien boles d'alginat càlcic (AC) i boles amb 0.5%, 1% i 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic. A cada tub amb 40 boles es va afegir 15 mL d'una dissolució de 7.5 mg/L de Cr(VI) a pH 3.0. Cada sèrie de tubs es va posar a agitar i es van anar extraient tubs a diferents intervals de temps, entre 5 minuts i 72 hores. Immediatament després d'extreure els tubs de l'agitador, es va separar el líquid i el sòlid per filtració i es va guardar el filtrat per mesurar el pH de la solució i determinar el crom total de la solució. El mateix procediment es

va repetir però emprant solucions de concentració inicial de Cr(VI) de 50, i 100 mg/L.

4.4.5.2.4. Influència del medi iònic

Per avaluar la influència en l'adsorció de metall que provoca la variació del medi iònic, es van preparar dissolucions de metall de 10 mg/L ajustades pH inicial 3.0, i amb diferent contingut de NaCl, en un rang de concentracions comprès entre 0.10 i 1.0M de NaCl. 15 mL de cada solució es va posar en contacte amb 40 boles amb el 2% de rapa encapsulada i es van mantenir en agitació durant 72 hores.

4.4.5.2.5. Efecte de la concentració inicial

Per determinar l'efecte de la concentració inicial en l'adsorció de crom i determinar la capacitat màxima d'adsorció de les diferents boles es van preparar dissolucions de Cr(VI), en el rang de concentracions comprès entre 50-1500 mg/L, ajustades a pH 3.0. Es va posar en contacte 15 mL de cada dissolució amb 40 boles dels diferents tipus (AC i 0.5,1 i 2%), i es va mantenir en agitació durant 72 hores.

4.4.5.2.6. Desorció de crom dels sorbents.

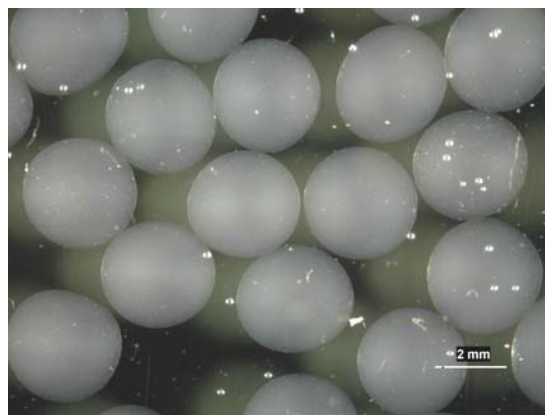
Per estudiar la possibilitat d'utilitzar el material en cicles d'adsorció/desorció es van fer assajos per desorbir el crom adsorbit en les boles del 2% de rapa encapsulada. Per aquest motiu es va posar en contacte diverses solucions àcides o bàsiques amb les boles prèviament carregades de crom, amb la finalitat de modificar el pH del medi i així provocar variacions en l'equilibri d'extracció. En concret es van realitzar assajos de reextracció amb solucions d' HCl de concentracions compreses entre 10^{-1} - 10^{-2} M i de NaOH entre 10^{-3} - 10^{-6} M.

Abans de realitzar els assajos de desorció les boles, aquestes es van carregar de metall amb una solució de 10 mg/L durant 72 hores i, després de filtrar la solució, es van rentar les boles per tal d'eliminar el metall que no havia quedat adsorbit. Posteriorment es van posar en contacte 40 boles que contenien metall amb 15 mL de les diferents solucions i es van mantenir en agitació durant 24 hores.

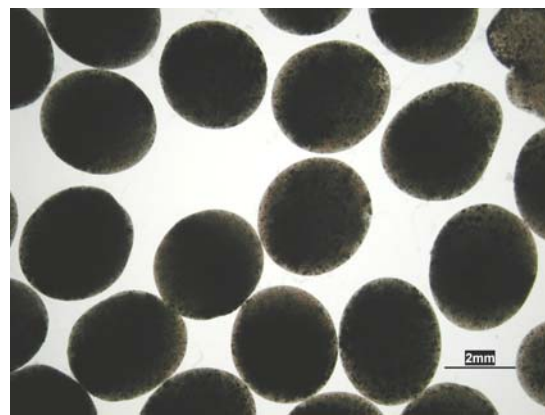
4.5.RESULTATS

4.5.1.Obtenció de les boles

Emprant el muntatge experimental i la metodologia detallada anteriorment es van obtenir amb èxit diferents tipus de boles contenint diferent percentatge de rapa encapsulada en l'interior. A la figura 4 es mostren les fotografies digitals de dos dels tipus de boles obtingudes, boles d'alginat càlcic i boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic, on es pot veure la forma esfèrica que presenten ambdós tipus de boles. En les boles que contenen rapa en el seu interior (b), es pot veure un homogenia distribució de la pols de rapa a l'interior de les boles.



(a)



(b)

Figura 4. Fotografies digitals de les boles d'alginat càlcic (a) i de 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic.

4.5.2. Caracterització de les boles

A la taula 1 es poden veure les diferents propietats físiques de les boles d'alginat càlcic (AC) i de les boles amb diferent contingut de rapa en el seu interior (0.5%, 1% i 2%)

Taula 1. Propietats físiques de les boles d'alginat càlcic i de rapa encapsulada en alginat càlcic.

Propietat	Tipus de bola			
	AC	0.5%	1%	2%
Diàmetre de bola (mm ± SD)	3.139 ± 0.138	3.130 ± 0.201	3.129 ± 0.181	3.127 ± 0.228
Pes bola molla (mg ± SD)	14.76 ± 0.15	15.63 ± 0.34	16.79 ± 0.17	18.86 ± 0.08
Pes bola seca (mg ± SD)	0.275 ± 0.012	0.536 ± 0.013	0.715 ± 0.018	0.960 ± 0.030
Humitat (% ± SD)	98.13 ± 2.20	96.56 ± 4.4	95.70 ± 2.15	94.90 ± 1.01
Densitat (mg/mL)	0.946	0.957	1.054	1.182
Volum bola (mL)	16.19	16.07	16.04	16.00
Relació de pes	53.67 ± 0.23	29.31 ± 0,40	23.47 ± 0.42	19.64 ± 0.66

Tal com es pot veure a la taula, els diàmetres de bola són molt semblant en tot tipus de boles i, en augmentar el percentatge de rapa en l'interior, disminueix lleugerament el volum de bola. També es pot veure que un augment en el percentatge de rapa en la bola comporta un augment de pes, que és directament proporcional al contingut de rapa en la bola. De la mateixa manera, el pes sec de cada bola també augmenta proporcionalment amb l'increment del contingut de rapa.

Si observem el percentatge d'humitat dels diferents tipus de boles podem observar que aquest valor disminueix quant més alt és el contingut de rapa en la bola, fet causat per la disminució de la proporció del polímer d'alginat quan hi ha més pols de rapa en les boles.

També la densitat de les boles varia en funció del contingut de rapa en el seu interior, de manera que, a mesura que augmenta el percentatge de rapa augmenta també la densitat de les boles. Aquest fet es pot explicar en base a que la rapa té una densitat més elevada que l'alginat sòdic i per tant, les boles amb més contingut de rapa a l'interior, tenen un pes més elevat per un volum semblant.

Cal destacar l'elevada relació que existeix entre el pes de bola humida i el pes de bola seca. Aquest valor ens indica la important diferència de pes que es produeix quan les boles s'assequen, degut a l'elevada humitat de les boles molles. Aquest

valor es redueix considerablement quan augmenta el contingut de rapa en la bola, a causa de la disminució del contingut en aigua, però en major mesura, a causa de l'increment del pes de la bola.

Una altra de les característiques estudiades a les boles va ser la resistència mecànica. A la taula 2 es presenten els resultats dels assajos de compressió/descompressió realitzats en els diferents tipus de boles.

Taula 2. Resistència mecànica de les boles d'alginat càlcic i de rapa encapsulada en alginat càlcic per diferents cicles de compressió- descompressió.

Resistència mecànica (N)	AC	0.5%	1%	2%
1a. Compressió ± SD	0.057 ± 0.080	0.054 ± 0.09	0.046 ± 0.009	0.045 ± 0.006
2a. Compressió ± SD	0.051 ± 0.005	0.051 ± 0.016	0.041 ± 0.011	0.041 ± 0.006
3a. Compressió ± SD	0.047 ± 0.011	0.048 ± 0.013	0.042 ± 0.009	0.037 ± 0.006
4a. Compressió ± SD	0.045 ± 0.007	0.048 ± 0.016	0.039 ± 0.007	0.036 ± 0.009
5a. Compressió ± SD	0.046 ± 0.013	0.048 ± 0.011	0.037 ± 0.006	0.034 ± 0.004

Com es pot desprendre dels valors de la taula, en el primer assaig de compressió les boles d'alginat càlcic tenen una resistència mecànica més elevada i, a mesura que augmenta el percentatge de rapa disminueix la resistència de les boles. Cal destacar que després d'efectuar la primera compressió, les boles no recuperen totalment la forma esfèrica i que, tal com es pot desprendre dels resultats de la taula, quant més augmenta el nombre de compressions, menor és la resistència posterior a la compressió que ofereixen els diferents tipus de boles.

4.5.3. Adsorció de Cr(VI)

4.5.3.1. Efecte del contingut de rapa

A la taula 3, es presenten els resultats de concentració final de les solucions després del contacte amb boles amb diferent contingut de rapa en el seu interior i per dos diferents pH inicials.

Taula 3. Concentració final de crom en solució en funció del percentatge de rapa. pH inicial 3.2 i 5.1. $[Cr(VI)]_i = 10$ mg/L. Temps de contacte: 24 hores. (10 mL solució/40 boles).

Contingut de rapa en la bola (%)	pH 3.2	pH 5.1
	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)
AC	8.9	9.7
0.25	5.6	9.1
0.50	3.5	7.5
0.75	2.5	7.3
1.00	1.7	6.0
1.25	1.0	5.7
1.50	0.7	4.9
1.75	0.6	4.7
2.00	0.5	3.3
2.25	0.3	2.6
2.50	0.3	1.6

Dels resultats de la taula cal dir que les boles formades únicament per alginat càlcic adsorbeixen només una petita quantitat de metall. De la taula també es desprèn que un augment de la quantitat de rapa en l'interior de les boles va comportar una major adsorció de crom, ja que, pels dos pHs inicials assajats, la concentració residual de metall en solució va disminuir considerablement amb l'augment del percentatge de rapa en les boles. La contribució a l'adsorció per part del polímer és molt petita si es compara fins i tot amb les boles que contenen el més baix percentatge de rapa a l'interior. Per veure més bé l'efecte del percentatge de rapa en l'adsorció de crom, a la figura 5 es presenta el percentatge d'extracció del metall en funció del contingut de rapa a l'interior de les boles d'alginat càlcic i pels dos diferents pH.

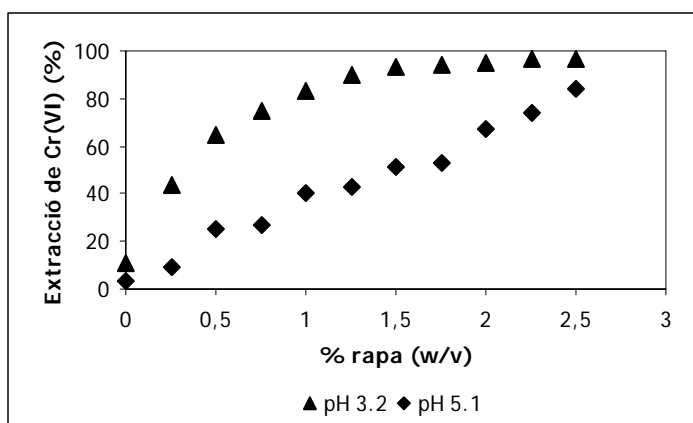


Figura 5. Percentatge d'adsorció de Cr a pHs inicials 3.2 i 5.1 amb boles amb diferent percentatge de rapa encapsulada. $[Cr(VI)]_i = 10$ mg/L. Temps de contacte: 24 hores. (10 mL solució/40 boles)

Tal com es desprèn de les dades de la figura 5, el contingut de rapa en les boles d'alginat càlcic és un paràmetre amb una influència important en l'adsorció de crom. En el cas de les boles amb un contingut de rapa superior a l'1.5%, en les dissolucions ajustades a pH 3.2 es va aconseguir pràcticament el 100% d'eliminació del metall de la dissolució. Dels resultats presentats en la figura cal destacar també que la major adsorció es va aconseguir quan el pH inicial de les solucions era 3.2.

El fet que un augment de rapa en l'interior de les boles d'alginat càlcic comporti una millor adsorció en indica que la rapa actua com a superfície d'adsorció amb una contribució molt més alta que l'alginat. Altres autors que també han encapsulat diferents quantitats de materials en boles d'alginat càlcic per l'extracció de crom, com és el cas de *Rhizopus nigricans* (Bai i Abraham, 2003) o d'àcids humics (Pandey *et al.*, 2003) han observat també aquesta dependència en l'augment de l'extracció de metall al augmentar el percentatge de material encapsulat en alginat càlcic.

Cal tenir en compte però, que tot i que per valors superiors al 2% de rapa encapsulada es van obtenir una millor adsorció de metall, en aquest cas les boles no presentaven una bona esfericitat i per aquest motiu es va descartar la seva utilització. Per tant, es va escollir emprar com a màxim boles amb el 2% de rapa encapsulada. Un 2% en pes de material encapsulat dins l'alginat càlcic és el percentatge emprat per Niyogi *et al.*, 1998, per encapsular *Rhizopus arrhizus* o Bai i Abraham, 2003, per encapsular *Rhizopus nigricans* ambdós casos amb alginat càlcic.

En tot cas, quan es comparen els valors d'extracció pel mateix tipus de boles, però en les diferents condicions de pH en que es va realitzar l'estudi, es pot observar que l'adsorció de crom a pH 3.2 va ser, en tots els casos, superior a l'obtinguda en el cas de pH inicial 5.1, fet que ens indica que, el pH és un paràmetre que afecta a l'adsorció de Cr(VI) i que cal estudiar amb més profunditat.

4.5.3.2. Efecte del pH de la solució

Per avaluar l'efecte del pH inicial de la solució en l'adsorció de Cr(VI) es van emprar únicament boles d'alginat càlcic i boles amb un contingut del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic, ja que s'havia determinat que aquest percentatge de rapa era l'òptim per l'extracció de crom. Els resultats d'aquest assaig es mostren a les taules 4 i 5, on es presenten els valors de pH inicial, final i la concentració final de crom en la solució després del contacte amb boles d'alginat càlcic i de 2% de rapa encapsulada, respectivament.

Taula 4. pH inicial, final i concentració de crom en solució amb contacte amb AC. $[\text{Cr (VI)}]_i = 10$ mg/L. Temps de contacte: 24 hores. (10 mL solució/40 boles).

pH_i	pH_f	C_f (mg/L)
1.0	1.0	8.9
2.1	2.1	8.8
3.0	4.7	8.8
3.9	5.6	9.0
5.0	5.8	9.0
5.5	5.9	9.2
6.1	6.5	9.4
7.1	6.9	9.4
7.9	7.3	9.4
8.9	7.5	9.7
9.8	7.3	9.7

A la taula es pot veure com el pH de la solució no va variar significativament després del contacte amb l'alginat càlcic quan el pH inicial va ser inferior a 2.0. A partir de pH 3.0, el pH final de la solució va augmentar considerablement, assolint en la majoria dels casos valors propers a la neutralitat. També es pot observar que es va produir una molt lleugera disminució de crom en la solució per a tots els pH.

Taula 5. pH inicial, final i concentració de crom en solució amb contacte amb boles del 2% de rapa. $[\text{Cr (VI)}]_i = 10$ mg/L. Temps de contacte: 24 hores. (10mL solució/40 boles).

pH_i	pH_f	C_f (mg/L)
1.0	1.1	5.5
1.9	2.8	1.6
2.9	6.6	0.4
4.1	7.1	3.4
5.0	6.9	4.5
6.1	6.9	4.7
7.1	7.0	6.0
7.9	7.3	7.1
8.9	7.5	7.3
9.8	8.0	8.2

Semblant variació del pH de la solució es va observar en l'assaig en presència de Cr(VI) en la solució, tal i com es pot veure a la taula 5, tot i el valor final de pH va ser lleugerament més elevat que en el cas de les boles d'alginat càlcic. Si s'observa la concentració de crom en solució, per pHs inicials 2 i 3, la concentració de crom va ser significativament baixa, però per pHs inicials superiors a 4.0, la concentració final de crom en solució va anar augmentant progressivament amb l'augment del pH.

La variació de pH tan important que es va produir en les solucions ajustades a pH inicials superior a 3 fa pensar que, el contacte de les boles amb medis àcids provoca la protonació d'alguns grups superficials que tenen en la seva estructura. Aquest fet, que ja s'havia observat per la rapa, es dona també en les boles que contenen únicament alginat càlcic, tot i que en una proporció més baixa, ja que la variació del pH va ser lleugerament més petita.

Per determinar l'efecte que el pH de la solució pot causar en les espècies de crom, a la figura 6 s'ha representat el percentatge d'adsorció de crom juntament amb el diagrama de distribució de les espècies de Cr(VI) (Puigdomenech, 2001) en funció del pH de la solució, a la concentració en que es va realitzar l'assaig.

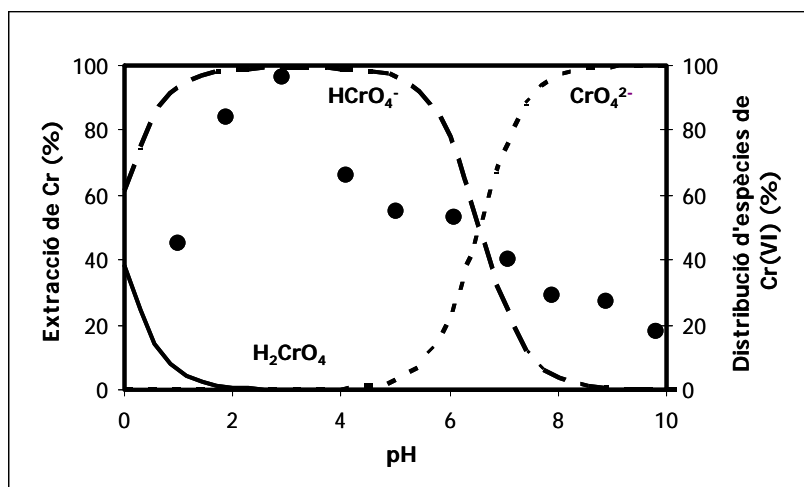


Figura 6. Percentatge d'extracció de crom amb 2% de rapa encapsulada i diagrama de distribució de les espècies de Cr(VI) en funció del pH. $[Cr(VI)]_i = 10$ mg/L. Temps de contacte: 24 hores. (10 mL solució/40 boles).

Si observem els resultats de percentatge d'extracció de metall de la figura 6, es pot veure que l'adsorció de crom en l'interval de pH 2.0-5.0 va variar, tot i que en aquest interval de pHs el Cr(VI) es troba únicament present en la solució en forma $HCrO_4^-$. A pHs superiors a aquest valor s'observa una progressiva disminució de l'extracció a mesura que augmenta el pH. També es pot veure que a pHs inicials superiors a 6.0 l'espècie de Cr(VI) predominant és el CrO_4^{2-} , i a mesura que augmenta el percentatge d'aquesta espècie en solució, disminueix l'extracció de metall. Per tant, tot i que l'adsorció de Cr(VI) es produeix més favorablement quan es troba en solució com a $HCrO_4^-$, també es produeix adsorció quan l'espècie es troba completament desprotonada.

De la figura es desprèn que la variació en l'adsorció de crom no es causada únicament per la forma química en què es troba el metall, sinó també pel diferent comportament que pot tenir el material enfront els diferents pH, ja que cal tenir en compte els diferents grups funcionals que es troben en la superfície del material, tant els que formen l'alginat com els que es troben presents a la rapa.

Si considerem els grups funcionals que es troben a la superfície de l'alginat càlcic, cal tenir present que, tot i la formació de les cadenes de polímer, encara existeixen grups carboxílics lliures que podrien actuar com a grups amb càrrega diferent segons el pH de la solució (Ibañez i Umetsu, 2002). En estudis realitzats amb àcid gulurònic i àcid manurònic, grups que formen l'estructura dels polímers d'alginat, es va determinar que els valors de pK són 3.65 i 3.38 respectivament (Chen *et al.*, 1997). Això indicaria que la superfície de l'alginat càlcic es troba carregada positivament a pHs inferiors a 3.5 i a pHs superiors, la càrrega superficial del polímer seria negativa. Per tant, a valors de pH baixos es poden donar atraccions electrostàtiques entre la superfície positiva de l'estructura de l'alginat i els anions en dissolució, però a pH superiors es produiria una repulsió entre les espècies en que es troba el metall i les boles d'alginat, fet que dificultaria la seva adsorció. Per aquest motiu, cal considerar que les atraccions electrostàtiques poden ser un mecanisme d'adsorció, tot i que no seria l'únic participant ja que de ser així, no es produiria adsorció a pH superiors a 3.5.

També cal considerar quina és la implicació dels grups funcionals que conté la rapa en la seva superfície. Els materials lignocel·lulòsics contenen sobre la seva superfície grups funcionals de tipus cetones, alcohols o grups carboxílics (Dupont i Guillon, 2003) que poden hidrolitzar les molècules d'aigua i formar una superfície amb càrrega positiva (Sharma i Foster, 1994), fet que, com en el cas dels grups de l'alginat càlcic, afavoriria l'extracció de crom de la dissolució en forma aniònica. És important destacar que el valor de pH òptim d'adsorció determinat per l'adsorció de crom hexavalent amb rapa coincideix perfectament amb aquest valor, així com també s'observa una disminució de l'extracció a pH inicials superiors i inferiors a 3.0.

Aquest valor de pH ha estat també determinat com a òptim per l'adsorció de Cr(VI) amb rapa i suro en el capítol en què es va estudiar l'adsorció de Cr(VI) amb residus vegetals, i també coincideix amb el d'altres materials lignocel·lulòsics com el segó de blat (Dupont i Guillon, 2003) o la soja (Danesbar *et al.*, 2002). Per contra, aquest pH és una unitat més elevada si el comparem amb el valor de pH determinat com òptim per l'adsorció de Cr(VI) amb altres materials encapsulats en alginat càlcic (Niyogi *et al.*, 1998; Bai i Abraham, 2003). Aquesta diferència en el pH òptim d'extracció ha d'estar forçosament relacionada amb la rapa, i ens indica la important participació d'aquest material en el procés d'adsorció de crom.

Per altra banda, també és important observar com varia el pH de la solució en relació a la disminució de la concentració de crom en la dissolució, fet que ens permetria relacionar l'adsorció de metall amb la variació de pH. Per aquest motiu, a la figura 7 i 8 s'ha representat el percentatge d'extracció de crom, juntament amb la variació de pH final de la solució (referenciat a l'eix de la dreta), en funció del pH inicial, per l'extracció de crom amb boles d'alginat càlcic i de rapa encapsulada en alginat càlcic, respectivament.

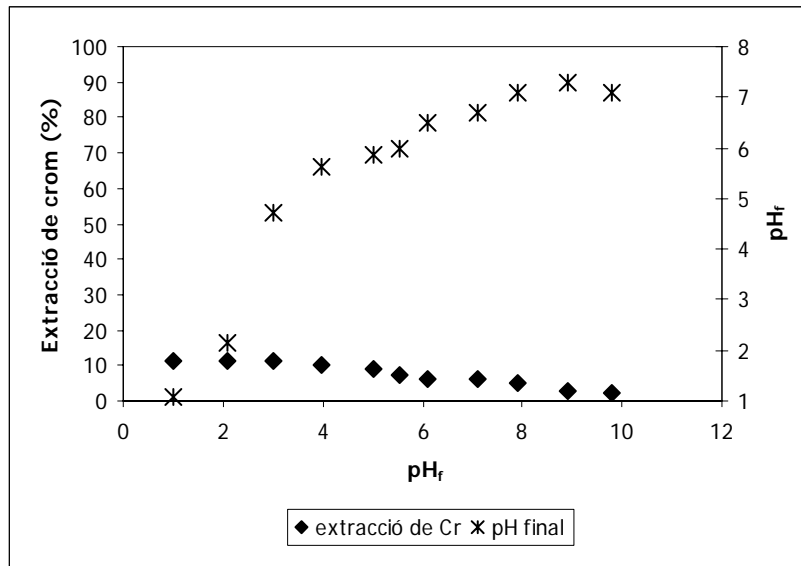


Figura 7. Percentatge d'adsorció de Cr(VI) en boles d'AC i pH final de la dissolució en funció del pH inicial. $[Cr(VI)]_i = 10$ mg/L. Temps de contacte: 24 hores. (10 mL solució/40 boles)

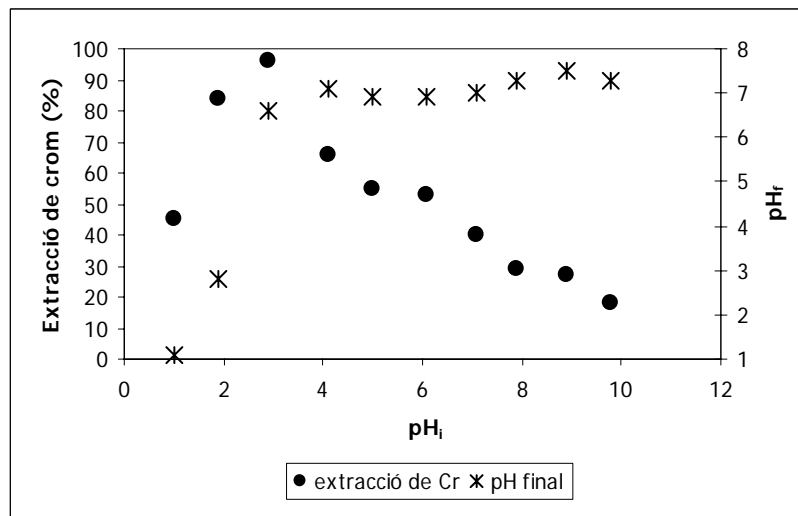


Figura 8. Percentatge d'extracció de Cr(VI) en boles de 2% rapa encapsulada i pH final en funció del pH inicial. $[Cr(VI)]_i = 10$ mg/L. Temps de contacte: 24 hores. (10 mL solució/40 boles)

Dels resultats de les figures anteriors cal destacar que en totes les dissolucions preparades a pH inicial superior a 4, independentment del percentatge d'adsorció assolit, el pH final de la dissolució va ser proper a la neutralitat, i fins i tot en els casos en que el pH inicial era superior a 7. Aquesta tendència cap a valors de pH al voltant de la neutralitat observada es pot explicar per la capacitat que els grups OH tenen per produir l'eliminació de l'hidrogen unit al carboni en posició β a les cadenes d'alginat càlcic (Ibañez i Umetsu, 2002). Aquesta reacció, que pot tenir lloc fins i tot en medis poc bàsics, pot arribar a destruir l'estructura de l'alginat (Bai *et al.*, 2003; Ibañez i Umetsu, 2002).

Dels resultats presentats en les figures també cal ressaltar la baixa adsorció de metall en les boles d'alginat i la poca influència del pH inicial en la quantitat de metall adsorbida. Es pot observar, però, la mateixa tendència del pH cap a valors neutres a partir de pHs superiors a 4.

Una vegada examinats els resultats, i vist que la major adsorció en les boles del 2% de rapa encapsulada es va produir a pH inicials al voltant de 3, els següents experiments es van realitzar a aquest pH.

4.5.3.3.Efecte del temps de contacte.

Els assajos per estudiar la influència del temps de contacte en l'adsorció de Cr(VI) es van realitzar a tres concentracions diferents. D'aquesta manera es va poder avaluar la influència que la concentració inicial de les solucions de crom podia ocasionar en l'establiment del temps òptim de contacte i la velocitat d'adsorció. Les concentracions inicials de crom emprades van ser de 7.7, 50 i 100 mg/L, i l'assaig es va realitzar amb quatre tipus de boles diferents: boles d'alginat càlcic (AC), i boles amb un contingut de 0.5%, 1% i 2% de rapa encapsulada.

Els resultats corresponents a les tres diferents concentracions de metall assajades es presenten a les taules, 6, 7 i 8, en les quals es detalla la concentració de metall en solució per als diferents adsorbents utilitzats després de diferents temps de contacte.

Taula 6. Concentració final de crom en solució després de diferents temps de contacte amb alginat càlcic i rapa encapsulada. pH_i: 3.0 (15 mL solució/40 boles)

Adsorbent	AC	0.5%	1%	2%
Temps (h)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)
0.00	7.5	7.5	7.3	7.4
0.008	5.2	5.6	5.7	5.3
0.08	5.0	5.6	5.7	5.5
0.25	5.3	5.4	5.4	5.3
0.50	5.3	5.4	5.1	5.2
1.50	5.5	4.8	5.1	5.02
2	5.5	5.2	5.1	4.8
4	5.5	5.0	4.9	3.9
6	5.0	4.5	4.9	3.4
8	5.3	4.2	4.6	2.7
10	5.2	4.2	4.4	2.2
12	5.2	3.9	3.6	1.9
16	5.1	3.0	3.0	1.8
24	5.0	3.1	1.5	0.1
32	5.2	2.5	1.1	0.0
40	5.2	1.9	0.3	0.1
48	5.2	1.3	0.2	0.1
62	5.1	1.3	0.2	0.0
78	5.0	1.3	0.1	0.0

Taula 7. Concentració final de crom en solució després de diferents temps de contacte amb alginat càlcic i rapa encapsulada. $[Cr(VI)]_i = 50 \text{ mg/L}$. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles)

Adsorbent	AC	0.5%	1%	2%
Temps (h)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)
0.00	50.8	50.0	53.2	52.6
0.01	44.9	46.6	45.2	44.9
0.08	44.9	46.6	47.2	44.9
0.25	46.9	44.7	45.2	44.9
0.50	48.8	46.6	43.2	43.0
1	46.9	44.7	41.2	39.2
2	46.9	42.0	39.2	37.3
4	46.9	40.8	36.2	37.2
8	46.9	36.8	32.3	26.6
10	46.9	35.0	31.9	27.6
16	46.9	34.7	29.1	23.4
24	46.9	32.4	25.7	18.2
38	44.9	30.6	23.6	16.5
47	41.0	31.6	21.4	14.1
62	46.9	30.6	20.3	13.0
72	46.9	30.6	19.2	12.3

Taula 8. Concentració final de crom en solució després de diferents temps de contacte amb alginat càlcic i rapa encapsulada. $[Cr(VI)]_i = 100 \text{ mg/L}$. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles.)

Adsorbent	AC	0.5%	1%	2%
Temps (h)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)	C_f (mg/L)
0	105.7	104.8	105.2	103.2
0.01	90.7	85.9	84.7	86.1
0.08	89.0	85.9	80.9	81.3
0.25	88.0	82.1	78.6	75.5
0.5	90.7	82.1	77.8	73.6
1	87.3	78.3	73.6	67.4
2	87.2	78.3	66.6	56.1
4	87.2	70.7	60.5	50.4
8	88.0	66.9	55.8	42.9
10	86.0	60.8	54.5	44.8
16	87.2	58.8	52.3	40.7
24	86.3	58.8	51.8	35.7
39	87.6	56.8	43.6	28.8
48	87.5	54.9	43.2	30.3
62	87.6	54.9	44.0	30.0
72	87.43	52.9	42.8	31.0

En totes tres taules es pot observar com a mesura que va anar augmentant el temps de contacte va anar disminuint progressivament la quantitat de metall en solució, fet que ens indica que es va produir l'adsorció de metall en els diferents materials. Cal destacar que per a temps curts de contacte, la variació de la concentració en solució per a una determinada concentració inicial de crom va ser similar, independentment del tipus de boles utilitzat. Observant els resultats de les taules es pot calcular que en els primers minuts de contacte, la disminució de la concentració en la dissolució va ser del 25%, del 15% i del 14% quan la concentració inicial va ser de 7.5, 50 i 100 mg/L, respectivament. També, cal remarcar que en el cas de les boles d'AC si bé en els moments inicials hi ha una davallada en la concentració de la solució, la concentració en solució al voltant de 5, 46 i 88 mg/L corresponents a les concentracions inicials de 7.5, 50 i 100 mg/L, es va mantenir constant a partir d'aquell moment.

Per tal de veure millor l'evolució de la concentració de metall en solució, en funció del temps de contacte, s'han representat en les figures 9, 10 i 11 les dades corresponents als diferents sorbents per a cadascuna de les concentracions inicials de metall.

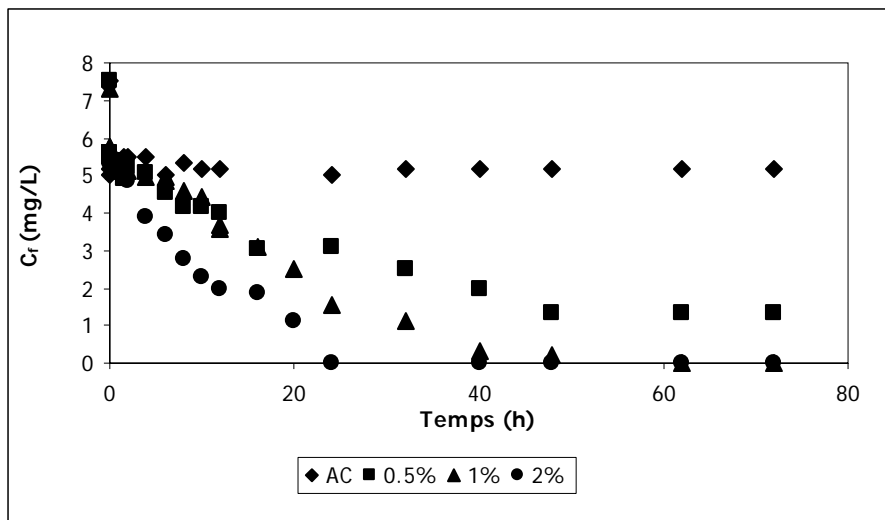


Figura 9. Concentració de crom en solució en funció del temps de contacte amb d'alginat càlcic i rapa encapsulada. $[Cr(VI)]_i = 7.5$ mg/L. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles)

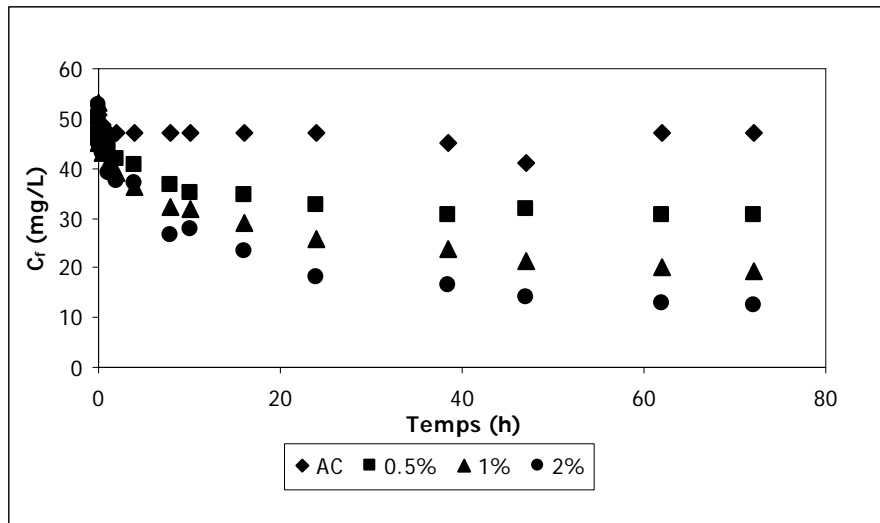


Figura 10. Concentració de crom en solució en funció del temps de contacte amb d'alginat càlcic i rapa encapsulada. $[Cr(VI)]_i = 50$ mg/L. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles)

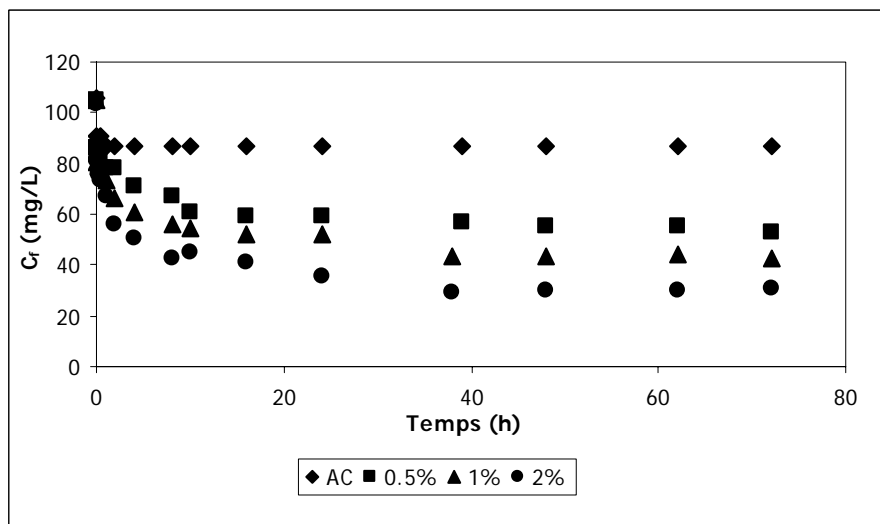


Figura 11. Concentració de crom en funció del temps de contacte amb d'alginat càlcic i rapa encapsulada. $[Cr(VI)]_i = 100$ mg/L. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles)

A les figures s'observa la important davallada de la concentració per a tots els adsorbents per a temps de contacte curts i com progressivament es produeix la disminució de concentració en la solució en funció del temps de contacte i també en funció del percentatge de rapa a l'interior de les boles. Així mateix, s'observa com en el casos en que l'adsorbent són boles d'alginat càlcic, a partir d'un cert temps de contacte la concentració de crom es manté constant al llarg del temps. Cal també destacar que en el cas de la concentració inicial més baixa (7.5 mg/L) es va aconseguir l'eliminació total del crom de la dissolució quan es varen emprar boles amb 1 i 2% de rapa encapsulada.

En tots els assajos per a estudiar la cinètica d'adsorció es va mesurar el pH per tal de veure la variació d'aquest paràmetre en funció del temps. A les taules 9, 10 i 11 es mostren els valors de pH mesurats al llarg del temps per als diferents adsorbents i concentracions inicials de metall assajades.

Taula 9. pH final de la solució de Cr(VI) amb contacte amb alginat càlcic i rapa encapsulada, en funció del temps. $[Cr(VI)]_i = 7.5 \text{ mg/L}$. (15 mL de solució/40 boles).

Adsorbent	AC	0.5%	1%	2%
Temps (h)	pH	pH	pH	pH
0	3.1	3.1	3.1	3.1
0.008	4.2	4.5	4.5	4.2
0.08	5.6	5.7	5.5	5.5
0.25	6.1	6.0	6.2	5.7
0.5	6.3	6.2	5.9	5.9
1	5.8	6.0	6.1	5.8
2	6.1	6.2	6.1	5.9
4	5.9	6.0	6.1	5.8
8	5.9	6.0	6.0	6.3
10	5.9	6.1	6.1	6.0
16	5.9	6.1	6.1	6.0
24	5.8	6.3	6.2	6.1
39	5.9	6.2	6.3	6.3
48	6.1	6.2	6.1	6.1
62	6.1	6.2	6.3	6.2
72	6.0	6.2	6.3	6.3

Taula 10. pH final de la solució de Cr(VI) amb contacte amb alginat càlcic i rapa encapsulada, en funció del temps. $[Cr(VI)]_i = 50 \text{ mg/L}$. (15 mL de solució/40 boles).

Adsorbent	AC	0.5%	1%	2%
Temps (h)	pH	pH	pH	pH
0	3.0	3.0	3.0	3.0
0.008	4.4	4.7	4.3	4.3
0.08	5.3	5.4	4.8	4.8
0.25	5.5	5.4	5.1	5.0
0.5	5.7	5.4	5.1	5.1
1	5.7	5.6	5.1	5.0
2	5.4	5.9	5.1	5.1
4	5.4	5.8	5.1	5.2
8	5.5	5.9	5.6	5.6
10	5.4	5.7	5.7	5.5
16	5.4	6.0	6.1	5.7
24	5.3	5.6	6.1	5.8
39	5.3	5.9	6.2	6.3
48	5.5	5.8	6.1	6.5
62	5.5	5.8	6.0	6.3
72	5.5	5.6	6.2	6.5

Taula 11. pH final de la solució de Cr(VI) amb contacte amb alginat càlcic i rapa encapsulada, en funció del temps. $[\text{Cr (VI)}]_i = 100$ mg/L. (15 mL de solució/40 boles.)

Adsorbent	AC	0.5%	1%	2%
Temps (h)	pH	pH	pH	pH
0	3.0	3.0	3.0	3.0
0.008	3.2	3.5	3.4	3.4
0.08	3.7	4.4	4.6	4.7
0.25	4.5	5.1	5.2	5.2
0.5	4.3	5.2	5.3	5.3
1	4.3	5.3	5.4	5.5
2	4.8	5.5	5.4	5.6
4	4.6	5.5	5.5	5.7
8	4.6	5.5	5.6	6.0
10	4.8	5.5	5.7	5.9
16	5.0	5.4	5.8	6.0
24	4.7	5.5	5.8	6.2
39	4.8	5.6	5.9	6.4
48	4.6	5.6	6.0	6.5
62	4.5	5.5	6.1	6.4
72	4.55	5.6	6.1	6.4

Dels resultats presentats en les taules anteriors cal destacar l'augment de pH que es produeix en la solució degut a l'increment de la quantitat de rapa en l'interior de les boles d'alginat així com també a l'augment de la concentració de crom en les dissolucions inicials. En el cas dels experiments realitzats amb alginat càlcic i de la mateixa manera que succeïa amb la variació de la concentració en la dissolució, la variació del pH més important es va produir en els primers temps de contacte i després va romandre constant al llarg del temps. Concretament, les variacions finals de pH per als tres experiments realitzats amb alginat càlcic van ser de 2.9, 2.5 i 1.5 unitats de pH. Per a les tres concentracions inicials, l'augment del pH degut al diferent percentatge de rapa en les boles va ser menyspreable per a una concentració inicial de crom de 7.5 mg/L, mentre que aquest augment es va fer més important a mesura que la concentració inicial de crom era més elevada.

Per tal de veure millor aquestes diferències en el pH final, en les figures 12, 13 i 14 s'han representat els valors de pH final en funció del temps per a cadascun dels sorbents i de les concentracions inicials de crom.

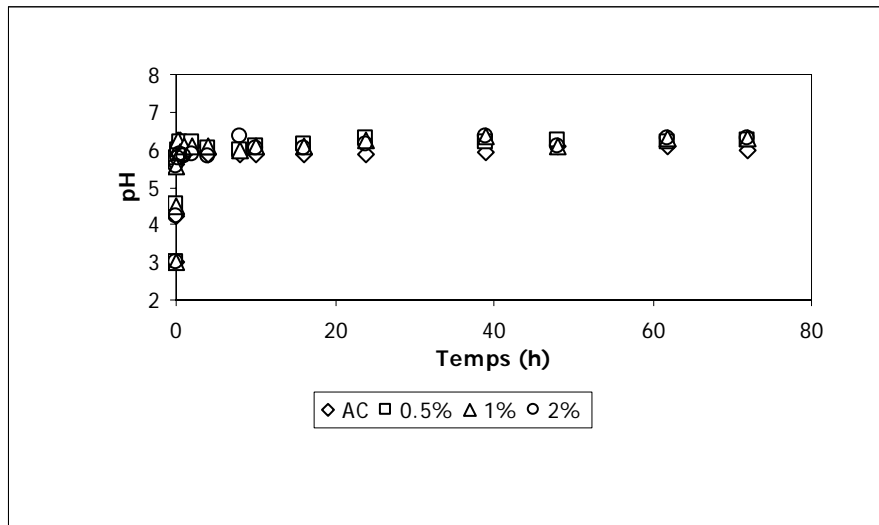


Figura 12. Evolució del pH de la dissolució de crom en funció del temps de contacte. $[\text{Cr(VI)}]_i = 7.5 \text{ mg/L}$. pH inicial: 3.1. (15 mL de solució/40 boles.)

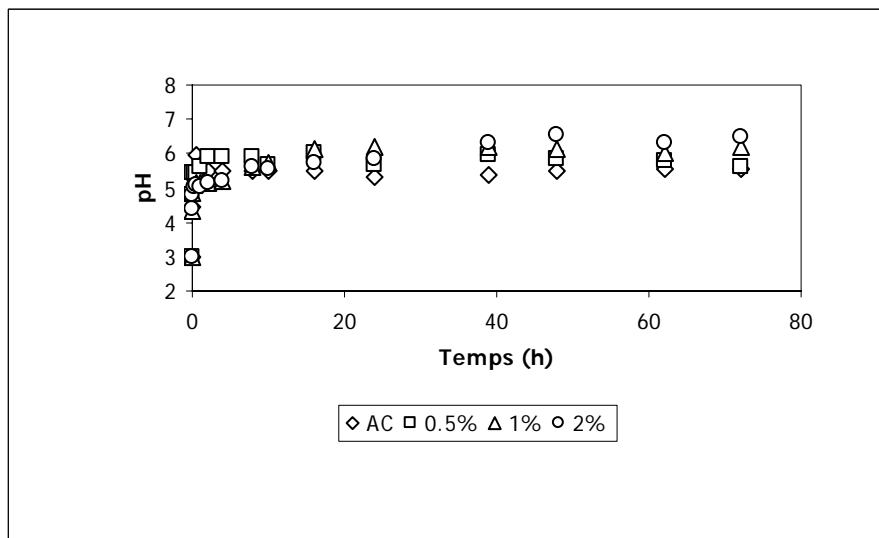


Figura 13. Evolució del pH de la dissolució de crom en funció del temps de contacte. $[\text{Cr(VI)}]_i = 50 \text{ mg/L}$. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles.)

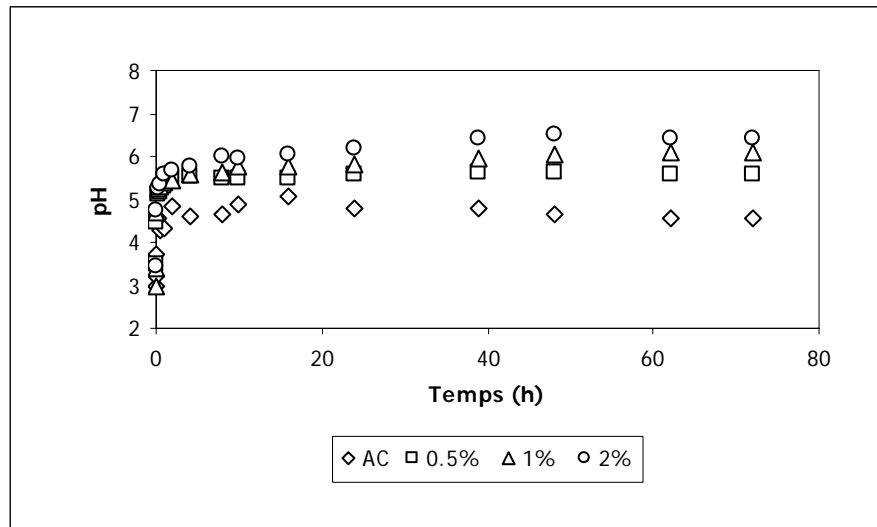


Figura 14. Evolució del pH de la dissolució de crom en funció del temps de contacte amb boles d'alginat càlcic i amb boles amb rapa encapsulada. $[Cr(VI)]_i = 100$ mg/L. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles.)

De la mateixa manera que succeïa amb la variació de la concentració en solució, a les figures també s'observa com la major variació de pH té lloc a temps de contacte curts. També s'observa que la diferència entre el pH inicial i final és més elevada quant més elevat és el contingut de rapa en les boles, fet que s'observa bé en la figura 14, que correspon als assajos realitzats amb la concentració més elevada utilitzada en aquest assaig, on la variació de pH de la solució respecte a la solució amb contacte amb l'alginat càlcic va ser de 1.1, 1.6 i 1.8 unitats de pH per les solucions en contacte amb 0.5, 1 i 2% de rapa encapsulada, respectivament. En el cas de la concentració de 50 mg/L la diferència de pH va ser molt petita i en el de la concentració de 7.5 va ser menyspreable, tal i com ja hem comentat anteriorment.

Només a tall d'exemple, per tal de veure l'efecte de la concentració en la variació del pH de la dissolució, s'ha calculat que l'increment de pH respecte de les boles d'alginat observat al llarg de temps quan l'adsorbent van ser boles del 2% de rapa encapsulada va ser de 0.3, 0.9 i 1.8 per concentracions inicials de crom de 7.5, 50 i 100 mg/L, respectivament.

En tots aquests assajos s'ha constatat que, tot i que hi ha una adsorció important a l'inici, el procés d'adsorció continua, encara que més lentament, al llarg del temps. Aquest fet indica que el metall pot interaccionar amb la rapa que es troba en les boles, probablement a través de la difusió del metall cap a l'interior de la bola. També s'ha constatat que el temps necessari per assolir l'equilibri varia en funció del tipus d'adsorbent utilitzat i de la concentració inicial de crom en solució. Així, el temps d'equilibri va variar des de 48 hores per les boles de 0.5% i una concentració inicial de 7.5 mg/L fins a 72 hores pel mateix tipus de boles i una concentració inicial de 100 mg/L. Així, per a posteriors experiments es va determinar un temps d'agitació de 72 hores per tal d'assegurar que l'equilibri s'assolís en tots el casos.

Aquest temps de contacte per assolir l'equilibri és superior al determinat per l'adsorció de crom hexavalent amb rapa en el capítol anterior, en que es va observar que amb 20 hores de contacte ja s'havia establert l'equilibri, i també és més elevat que el temps observat en altres estudis d'adsorció de Cr(VI) amb alginat càlcic (Bai i Abraham, 2003). Segurament la difusió dels ions de crom a través dels porus de l'alginat càlcic fins a arribar a les partícules de rapa és el responsable de l'alentiment del procés.

Tractament de dades

Per aprofundir en els mecanismes i la cinètica d'adsorció de crom amb aquest tipus d'adsorbents, es van tractar les dades experimentals per comprovar si el model de pseudo-segona ordre proposat per Ho i col. (1996), ajustava les dades. En el cas de l'adsorció de crom hexavalent en alginat càlcic no es va poder determinar si seguia cap model ja que, després de l'adsorció inicial, l'extracció es va mantenir constant al llarg del temps.

Tal com s'ha explicat anteriorment, l'equació de pseudo-segona ordre es pot linealitzar i les dades experimentals es van representar d'acord amb aquesta equació ($t/q_t = 1/h + 1/q_e t$). A les figures 15, 16 i 17 es presenten les gràfiques de les dades experimentals d'adsorció de Cr(VI) pels diferents adsorbents, a les concentracions inicials 7.5, 50 i 100 mg/L, respectivament, expressades segons l'equació linealitzada del model cinètic de pseudo-segona ordre.

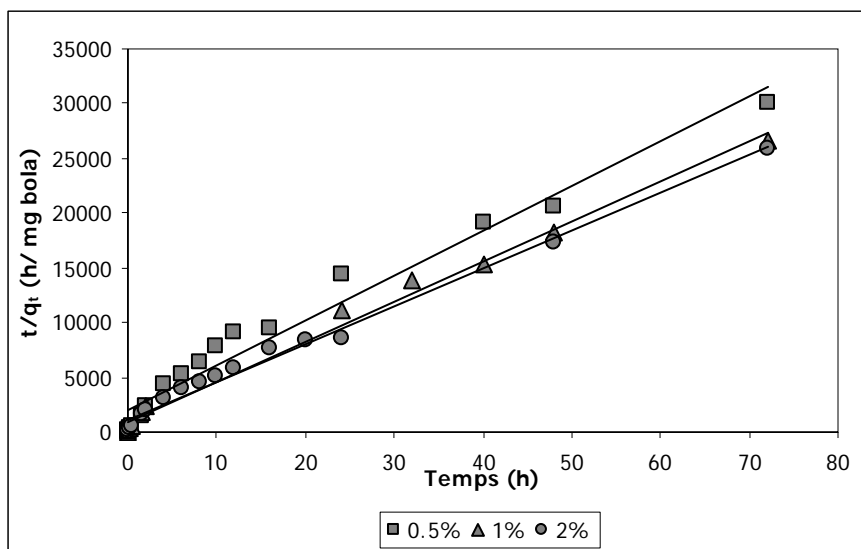


Figura 15. Representació de les dades d'adsorció de Cr(VI) segons el model cinètic de pseudo-segona ordre. $[Cr(VI)]_i = 7.5$ mg/L. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles).

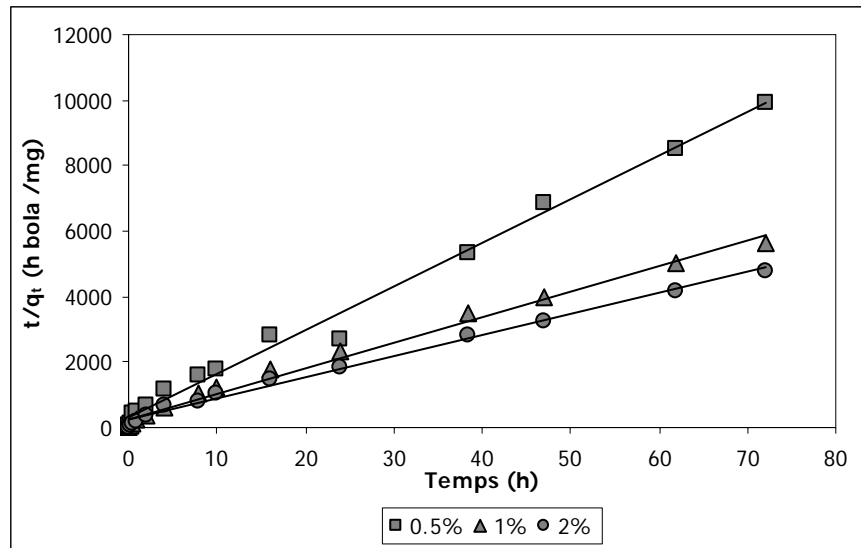


Figura 16. Representació de les dades d'adsorció de Cr(VI) segons el model cinètic de pseudo-segon ordre. $[Cr(VI)]_i = 50$ mg/L. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles).

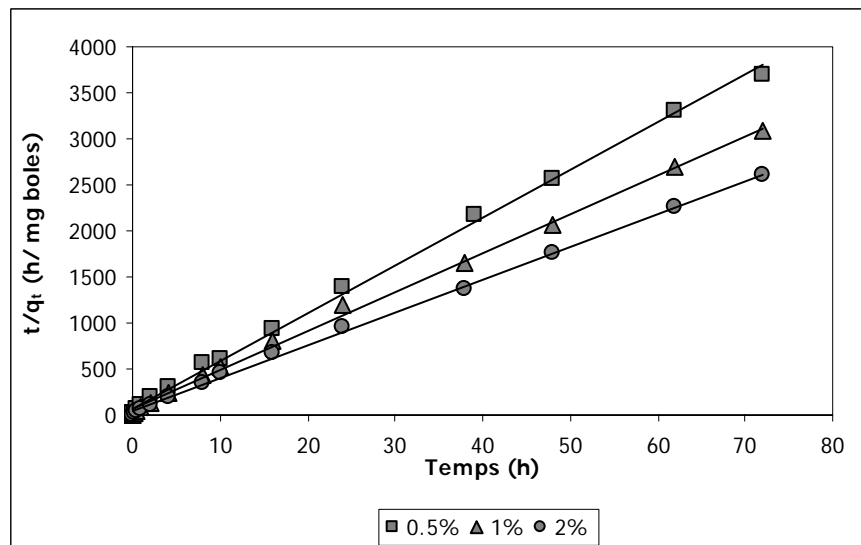


Figura 17. Representació de les dades d'adsorció de Cr(VI) segons el model cinètic de pseudo-segon ordre. $[Cr(VI)]_i = 100$ mg/L. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles).

Com es pot observar a les figures, les dades experimentals s'ajusten correctament a una recta, tal com es reflecteix en els coeficients de regressió de les rectes que es presenten a la taula 12. Aquest alt ajust ens indica que el procés d'adsorció de crom amb aquests materials segueix una cinètica de pseudo-segon ordre. A partir de les equacions obtingudes amb les dades linealitzades, es van calcular els paràmetres cinètics que caracteritzen l'adsorció de crom amb cada tipus de material i per cada concentració. Així, en la mateixa taula 12 es presenten els valors de metall adsorbit per cada bola en els condicions finals d'equilibri (q_e), així com la velocitat inicial d'adsorció de crom en cada bola (h).

Taula 12. Paràmetres de l'ajust al model cinètic de pseudo-segon ordre per l'adsorció de crom per rapa encapsulada en alginat càlcic, a concentracions inicials 7.5, 50 i 100 mg/L. pH inicial: 3.0. (15 mL de solució/40 boles).

Adsorbent	C_i Cr(VI) (mg/L)	R^2	$q_e \cdot 10^{-3}$ (mg/bola)	$h \cdot 10^{-3}$ (mg/ bola h)
0.5%	7.5	0.968	2.4	0.4
	50	0.991	7.5	3.42
	100	0.997	19.2	13.97
1%	7.5	0.992	2.7	0.5
	50	0.990	12.7	4.2
	100	0.997	23.5	17.6
2%	7.5	0.989	2.9	0.9
	50	0.991	15.4	4.6
	100	0.998	28.0	22.0

Tal i com era d'esperar, els valors de q_e obtinguts amb el model són més elevats quant més elevada és la concentració inicial de metall i més elevat és el contingut de rapa. Aquests valors calculats i presentats a la taula coincideixen, també, amb els valors determinats experimentalment.

La velocitat inicial d'adsorció també va seguir la mateixa tendència: la velocitat inicial d'adsorció augmenta de forma proporcional en augmentar la concentració inicial de metall. Si s'observa la següent figura, on s'ha representat la velocitat d'adsorció inicial de cada adsorbent respecte a la concentració inicial, es pot veure la proporció entre la velocitat d'adsorció i la concentració inicial.

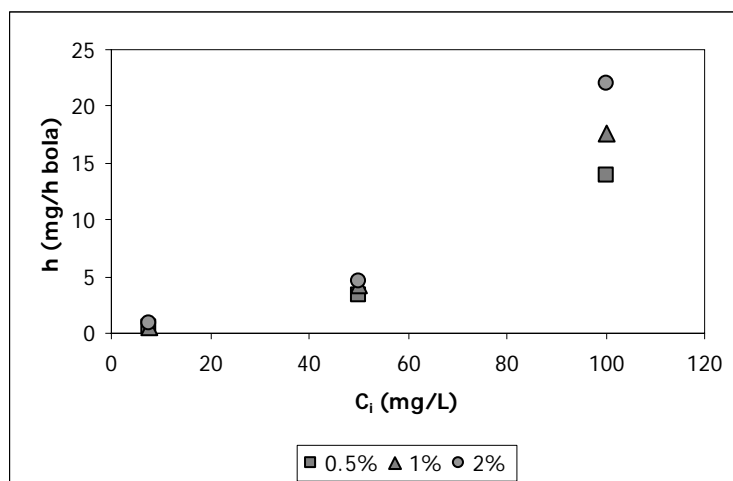


Figura 18. Velocitat inicial d'adsorció (h) en funció de la concentració inicial pels diferents tipus d'adsorbents.

A la figura 18 també s'observa que, per les mateixes concentracions inicials, la velocitat d'adsorció va ser més elevada quan es va emprar 2% de rapa encapsulada, i que a concentracions baixes, la velocitat d'adsorció de Cr(VI) va ser similar quan l'adsorbent era 0.5 i 1% de rapa encapsulada.

Per veure l'ajust del model a les dades experimentals s'ha representat, a les figures 19, 20 i 21, les dades experimentals d'adsorció de crom, a les diferents concentracions inicials, juntament amb els valors calculats a través del model d'adsorció de metall en 0.5, 1 i 2% de rapa encapsulada.

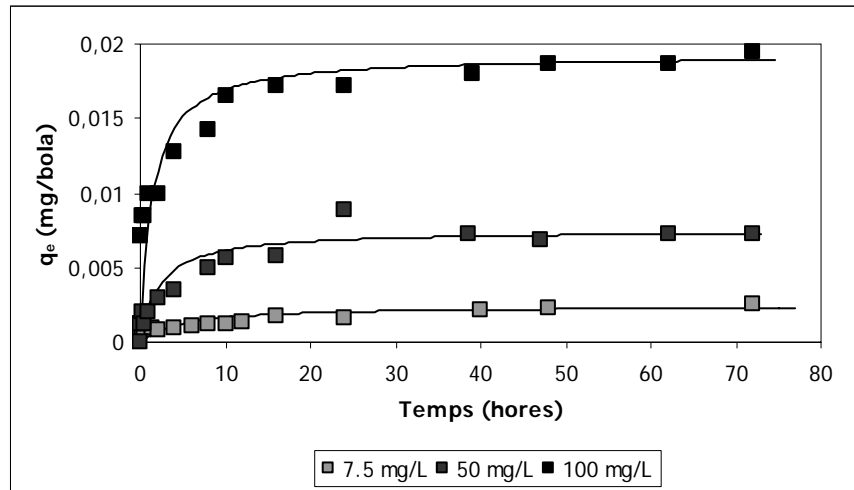


Figura 19. Quantitat de Cr adsorbida per bola de 0.5% de rapa encapsulada en funció del temps (símbols) i valors calculats segons el model de pseudo-segona ordre (línies). pH:3.0. (15 ml/40 boles).

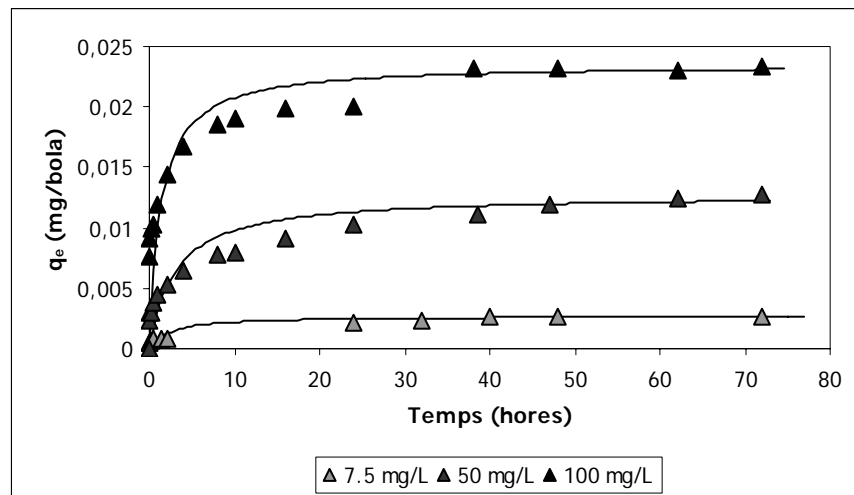


Figura 20. Quantitat de Cr adsorbida per bola d' 1% de rapa encapsulada en funció del temps (símbols) i valors calculats segons el model de pseudo-segona ordre (línies) pH:3.0. (15 ml/40 boles).

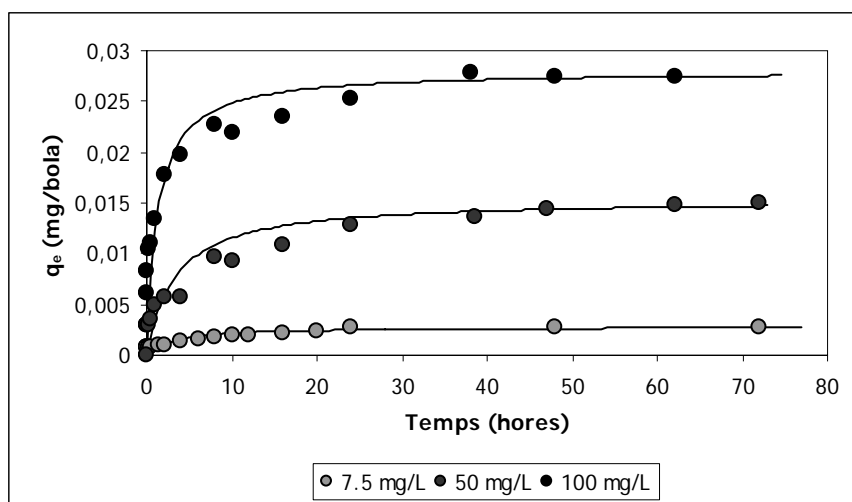


Figura 21. Quantitat de Cr adsorbit per bola del 2% de rapa encapsulada en funció del temps (símbols) i valors calculats segons el model de pseudo-segon ordre (linies) pH:3.0. (15 ml/40 boles).

Com es pot veure a les figures, les dades experimentals s'ajusten correctament al model cinètic de pseudo-segon ordre, especialment en les primers moments de contacte i pels temps més elevats. També es pot observar que pels mateixos temps de contacte, la quantitat de crom adsorbit augmenta amb la concentració inicial. Aquest fet es pot atribuir a que quant més elevada és la concentració inicial, més pressió es produeix des de la dissolució cap a l'interior de les boles degut al gradient de concentració, i per tant, resulta en una major adsorció (Ho i McKay, 2000).

Tal com s'ha determinat anteriorment, la cinètica d'adsorció del Cr(VI) amb rapa també segueix el model cinètic de pseudo-segon ordre. En aquest cas, a una concentració inicial de 10 mg/L i utilitzant una mida de partícula de 1.0-1.5 mm, la velocitat inicial d'adsorció va ser de 0,012 mg/g h. Si es calcula la velocitat d'adsorció de crom amb les boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic, i ho expressem al pes sec bola, la velocitat d'adsorció de crom, a una concentració similar, és 0.95 mg/g h. Per tant, la velocitat inicial d'extracció amb les boles del 2% és clarament superior que amb les partícules de rapa. Tot i això, aquesta velocitat no ens indica que el temps per assolir l'equilibri amb les boles sigui més curt que amb les partícules, sinó que s'adsorbeix més quantitat de metall en el mateix temps.

Determinació dels coeficients de difusió

Amb les dades cinètiques dels diversos experiments es van calcular també els coeficients de difusió efectiva del metall cap a l'interior de les boles, emprant el Model d'Adsorció Lineal (LAM). En aquest model es pressuposa que l'adsorció té lloc en un reactor completament agitat, entre una solució de volum (V) i concentració inicial (C_i), i que:

- Les partícules inicialment no contenen solut
- Les partícules són esfèriques i homogènies.

- L'adsorció té lloc entre el solut i els llocs actius de l'interior de l'esfera
- La velocitat d'adsorció és molt superior a la velocitat de difusió a l'interior de la partícula.
- La resistència a la transferència de massa en la capa límit al voltant de l'esfera és negligible. Per tant, la difusió a l'interior de la partícula es considera l'etapa limitant en el procés d'adsorció (Smidsrod,1974; Smidsrod i Haung,1968).

El model de difusió lineal, basat en la llei de Fick presentat per Crank (1956) parteix de que en cada punt de l'interior de l'esfera s'estableix un equilibri local entre el solut lliure i el solut adsorbit en cada punt al llarg del radi de la bola. L'equació d'aquest model es representa com:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\partial q}{\partial t} = D_e \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right) \quad (1)$$

En les condicions inicials i d'enllaç

$$\begin{aligned} C &= 0 & r < R & \quad t = 0 \\ C &= C_i & r = R & \quad t = 0 \\ \frac{\partial C}{\partial r} &= 0 & r = 0 & \quad t > 0 \\ C_L &= C & r = R & \quad t > 0 \end{aligned}$$

I en les condicions d'enllaç, es suposa que la velocitat en què el solut desapareix de la solució és la mateixa en que el solut s'introdueix dins la bola :

$$V \frac{dC_L}{dt} = -D_e 4\pi R^2 N \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (2)$$

on C (mg/L) és la concentració de Cr(VI) en la fase aquosa dins les boles, q (mg/L de sorbent) és la concentració de Cr(VI) en la fase sòlida de l'interior de les boles, C_L (mg/ L) és la concentració de Cr(VI) en la solució, C_i (mmol L⁻¹) és la concentració inicial en la fase líquida, r (dm) és la distància des del centre de la bola i R (dm) és el radi de la bola, N el nombre de boles, ε_p la porositat de bola, V (L) és el volum de solució i D_e (dm² /h) és el coeficient de difusió.

Assumint en el càlcul que quantitat de metall adsorbit en l'equilibri és lineal ($q = KC$), de l'equació (1) s'obté la següent equació :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{1 + \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} K} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right) \quad (3)$$

que té per solució analítica:

$$\text{on} \quad C(t, r) = \frac{\alpha C_i}{1 + \alpha} \left[1 + 6(1 + \alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{S_n^2 D_e}{(1+k)R^2} t}}{9 + 9\alpha + \alpha^2 S_n^2} \frac{R}{r} \frac{\sin\left(S_n \frac{r}{R}\right)}{\sin(S_n)} \right]$$

$$\alpha = \frac{C_{\infty}}{C_i - C_{\infty}}, \quad k = \frac{V/N}{\frac{4}{3} \pi R^3 \alpha} - 1$$

i S_n té per solució l'equació:

$$1 - \frac{S_n}{\tan(S_n)} = -\frac{\alpha}{3} S_n^2.$$

En particular per a $r=R$ i per tant la concentració en la solució en funció del temps és pot escriure com:

$$C_L(t) = \frac{\alpha C_i}{1 + \alpha} \left[1 + 6(1 + \alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{S_n^2 D_e}{(1+k)R^2} t}}{9 + 9\alpha + \alpha^2 S_n^2} \right] \quad (4)$$

Els coeficients de difusió es van calcular mitjançant el mètode dels mínims quadrats minimitzant la suma d'errors quadràtics (SSR):

$$SSR = \sum_{i=1}^M (C_{\text{exp}}(t_i) - C_L(t_i))^2$$

on $C_{\text{exp}}(t_i)$ són les dades experimentals i $C_L(t_i)$ són els valors calculat a partir de l'equació (4) i M el número de dades experimentals.

Els coeficients de difusió efectius obtinguts per cada concentració inicial de Cr(VI) i pels diferents adsorbents utilitzats es presenten a la taula 13.

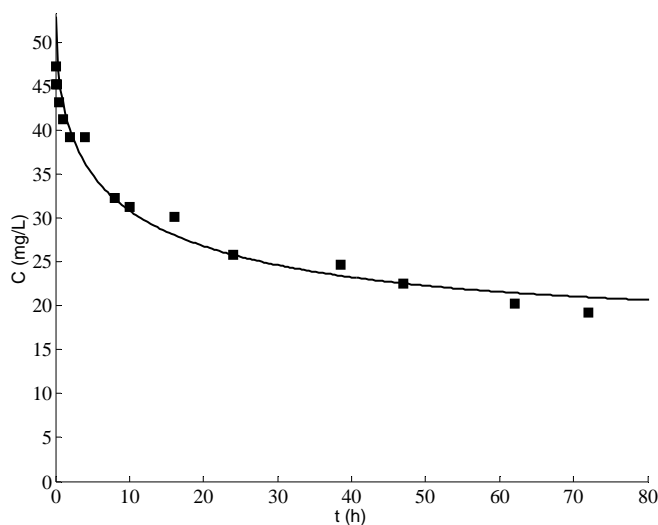
Taula 13. Coeficient de difusió per l'adsorció de Cr(VI) amb boles de 0.5%,1% i 2% de rapa encapsulada

		Boles		
D		0.5%	1%	2%
(cm ² /h)				
C _i (mg/L)	7.5	1.04 10 ⁻⁰³	1.25 10 ⁻⁰⁴	1.85 10 ⁻⁰⁴
	50	2.16 10 ⁻⁰³	1.54 10 ⁻⁰³	1.06 10 ⁻⁰³
	100	4.77 10 ⁻⁰³	6.44 10 ⁻⁰³	5.99 10 ⁻⁰³

A la taula es pot veure com la difusió augmenta quan augmenta la concentració inicial de metall, però no sembla que el percentatge de rapa a l'interior de les boles tingui un clar efecte en la difusió del metall cap a l'interior de les boles, i no s'observa una clara tendència en els valors obtinguts. Chen *et al.*, (1993) que van emprar també el model de difusió lineal per calcular els coeficients de difusió del coure en boles d'alginat càlcic, van determinar que aquests valors es mantenen pràcticament constants amb boles amb diferent contingut d'alginat càlcic.

Els valors dels coeficients de difusió obtinguts en aquest apartat són del mateix ordre de magnitud que els determinats per altres autors que han emprat aquest model (Araújo i Teixeira, 1997; Chen *et al.*, 1993; Lewandowski i Surapaneni, 1994) o altres models cinètics (Apel i Torma, 1993) per calcular els coeficients de difusió d'ions metàl·lics en alginat càlcic.

Per tal de verificar el bon ajust de les dades experimentals amb el model de difusió lineal proposat, es van calcular les concentracions de crom en solució utilitzant els valors de la taula 14. A tall d'exemple, a les figures 22a i 22b es mostren les dades experimentals i els valors calculats a través del LAM, per l'adsorció de crom amb boles de 1% de rapa encapsulada en alginat càlcic, a les concentracions inicials de 50 i 100 mg/L, respectivament.



(a)

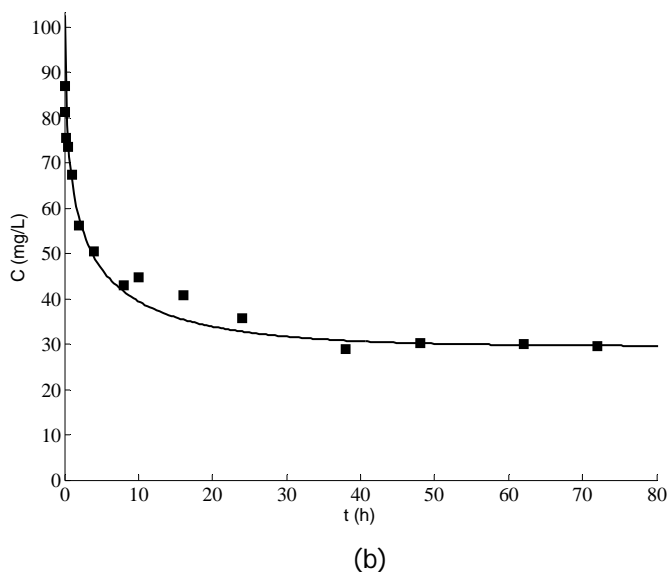


Figura 22. Concentració de crom en solució en funció del temps per l'adsorció de Cr(VI) amb boles de 1% de rapa encapsulada a dues concentracions inicials diferents. Dades experimentals (símbols) i calculades amb el LAM (línies).

Com es pot observar en les figures, en tots dos casos, les dades experimentals s'ajusten convenientment al model de difusió (LAM).

4.5.3.4. Influència del medi iònic

L'efecte que una variació del medi salí podia provocar a l'extracció de metall amb aquest sorbent és va avaluar únicament amb el 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic, ja que amb aquest material s'havia aconseguit l'adsorció més elevada, i per tant, en el que es podia suposar un major efecte en la variació del medi. A la taula 14 es presenten els valors de les concentracions de les solucions en funció del diferent contingut de NaCl present a la solució, juntament amb els valors de percentatge d'extracció de metall en solució, per una concentració inicial de 10 mg/L.

Taula 14. Concentració de metall en solució i adsorció de Cr per diferents concentracions de NaCl en solució. $[Cr(VI)]_i = 10$ mg/L. pH inicial: 3.0. (10 mL de solució/40 boles.)

[NaCl] (mol/L)	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	% adsorció
0.10	10.4	0.1	99.1
0.25	9.3	0.2	98.4
0.50	9.6	0.0	100
0.75	10.8	0.1	99.7
1.00	9.3	0.4	96.1

Dels resultats de la taula es desprèn que la presència de NaCl en solució no afecta de manera important l'extracció de metall de la solució. Alguns autors que han estudiat l'extracció de metalls divalents amb alginat càlcic han determinat que la presència de sals en solució provoca un canvi en la distribució de càrregues sobre la superfície del polímer, de manera que disminueixen les càrregues negatives quan hi ha més sals en solució (Ibañez i Umetsu, 2002). En el nostre cas però, considerant que en els pH en que es realitza l'extracció, els grups funcionals estan protonats, no sembla que la variació del medi provoqui aquest efecte.

Cal remarcar però, que tot i que la variació del medi no afecta l'extracció de crom, les boles presentaven una baixa consistència després de 24 hores en contacte amb les solucions de concentració inicial de NaCl superiors a 0.5 M. Segons Ibañez i Umetsu (2002), els cations monovalents poden substituir el calci que es troba a l'interior del polímer, i provocar la separació de les diferents cadenes, fet que comporta la destrucció de les boles de gel. Tot i això, el polímer continua conservant la capacitat per extreure el metall i per aquest motiu no es veuria afectada l'extracció de crom.

4.5.3.5. Efecte de la concentració inicial

A la taula 15 es poden veure els resultats de concentració en l'equilibri, de les solucions de crom de diferent concentració en contacte amb els diferents adsorbents.

Taula 15. Concentració inicial i final de les solucions en contacte amb alginat càlcic i rapa encapsulada. pH inicial: 3.0. Temps: 72 h.(15 mL solució/40 boles).

AC		0.5%		1%		2%	
C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)
50.8	46.9	46.7	30.6	53.2	19.2	52.6	12.3
106.0	87.0	105.0	52.9	105.0	42.8	103.0	29.6
217.3	185.3	255.8	184.1	217.3	146.0	217.3	111.6
473.0	417.3	490.6	410.5	473.0	355.3	473.0	297.3
679.6	629.4	718.9	612.5	679.6	559.8	679.6	497.4
883.6	835.6	1005.7	920.5	883.6	766.2	883.6	695.1
1086.2	1040.0	1223.1	1129.2	1086.2	972.4	1086.2	904.9

A la taula es pot veure que, per cada concentració inicial assajada, la quantitat de metall present en solució a l'equilibri va ser diferent per cada adsorbent, de forma que, en tots els casos, una major concentració inicial va comportar una major disminució del valor de concentració final i comparant semblants concentracions inicials, una major proporció de rapa en les boles va derivar en una menor quantitat de metall en solució, i per tant, una major adsorció de crom.

Tractament de les dades

Amb les dades experimentals es van obtenir, per cada tipus de boles, la isoterma d'adsorció de crom representant la quantitat de metall adsorbit respecte a la concentració de metall en solució en les condicions d'equilibri. Les isoterms

obtingudes es van modelar segons els dos models d'isotermes d'adsorció més extensament utilitzats per a l'extracció d'un únic component: la isoterma de Langmuir (1915) i la isoterma de Freundlich i col. (1939).

Per comprovar si les dades experimentals seguien un model es van transformar les dades experimentals segons l'equació linealitzada del model i es van representar per determinar l'ajust a una recta. A les figures 23 i 24 es poden observar la representació de les dades dels equilibris, expressades segons les equacions linealitzades de Langmuir ($C_e/q_e = 1/bq_{\max} + (1/q_{\max})C_e$) i Freundlich ($\log q_e = \log K + (1/n) \log C_e$), respectivament.

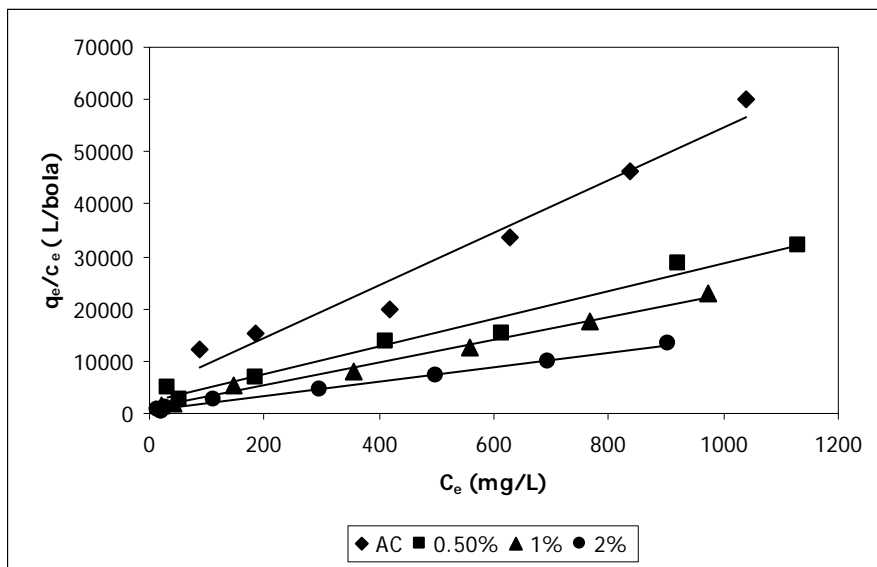


Figura 23. Representació de les dades d'equilibri d'adsorció de Cr(VI) linealitzades segons el model d'isoterma de Langmuir.

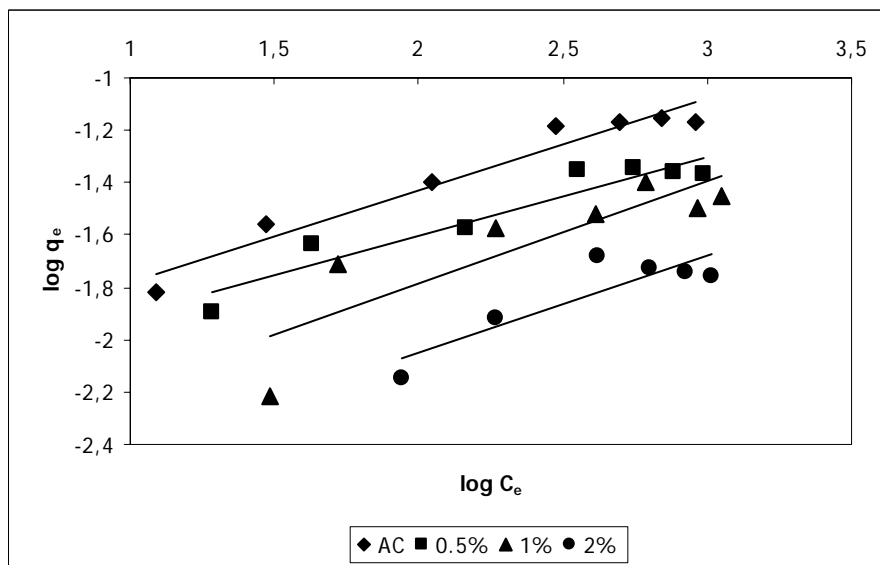


Figura 24. Representació de les dades d'equilibri d'adsorció de Cr(VI) linealitzades segons el model d'isoterma de Freundlich.

A les dues figures es pot veure que les dades linealitzades segons el model d'isoterma de Langmuir s'ajusten be a una recta, especialment en l'adsorció emprant 1 i 2% de rapa encapsulada. En el cas de l'adsorció de crom amb alginat càlcic, l'ajust de les dades linealitzades a una recta va ser bastant baix, tant emprant el model de Langmuir com el de Freundlich, tal com es pot observar en els coeficients de correlació de cadascuna de les rectes que es presenten a la taula 16. En aquesta taula també es mostren els paràmetres que caracteritzen cadascun dels sistemes en equilibri, calculats a partir de les equacions dels dos models d'isoterma i per cada adsorbent.

Taula 16. Paràmetres de Langmuir i de Freundlich per l'adsorció de Cr(VI) amb alginat càlcic i rapa encapsulada.

	Langmuir			Freundlich		
	R ²	q _{max} 10 ⁻³ (mg/bola)	b (L/mg)	R ²	K 10 ⁻³	1/n
AC	0.868	19.9	0.011	0.947	1.6	0.37
0.5%	0.975	37.7	0.012	0.904	2.6	0.39
1.0%	0.992	46.3	0.019	0.752	6.2	0.30
2.0%	0.994	71.9	0.025	0.767	7.3	0.35

A la taula es pot veure com, en general, els coeficients de regressió de les rectes són més elevats en el cas del model de Langmuir que el de Freundlich, excepte en el cas de l'adsorció en alginat càlcic, tot i que, quant més elevat és el contingut de rapa en l'interior de l'adsorbent, millor ajust del model de Langmuir i pitjor del model de Freundlich.

Si s'observen els valors de capacitat màxima determinats segons el model d'isoterma de Langmuir es pot veure com les boles amb major percentatge de rapa són les que presenten una capacitat d'adsorció de crom més elevada. La capacitat màxima d'adsorció de crom augmenta també proporcionalment amb el percentatge de rapa a l'interior de les boles. Si s'observa la figura 19, on s'ha representat la capacitat màxima d'adsorció de crom per cada bola enfront del percentatge de rapa en l'interior de cada bola, podem veure com realment la capacitat d'extracció de crom depèn proporcionalment del contingut de rapa. Per tant, és evident que la rapa contribueix en l'adsorció de crom de forma significativa, ja que, l'augment del contingut de rapa a les boles permet d'addicionar més grups funcionals que interaccionen amb el metall i són els responsables d'augmentar l'adsorció de crom.

Calculant la capacitat màxima d'adsorció de crom de les boles del 2%, però referint el valor al pes de rapa de l'interior de cada bola, l'adsorció de crom amb rapa va ser de 227 mg Cr(VI)/g rapa. Aquest valor de capacitat màxima d'adsorció de crom amb rapa és quatre vegades superior al valor determinat en el capítol anterior per l'adsorció de Cr(VI) en rapa de mida de partícula de 0.75-1.5 mm (58.9 mg/g de rapa). Aquest augment està provocat, bàsicament, per la disminució de la mida de partícula de la rapa, ja que una menor mida de partícula genera una major superfície d'adsorció, i per tant, permet una major adsorció de crom. A més, també

hem de tenir en compte que el valor s'incrementa per l'adsorció del metall en el propi alginat.

Per veure com les dades experimentals s'ajusten als dos models d'isotermes proposats, a les figures 25 i 26 es presenten els valors experimentals de la isoterma d'adsorció, juntament amb els valors calculats a partir dels paràmetres de la taula 14 pel model de Langmuir i Freundlich, respectivament.

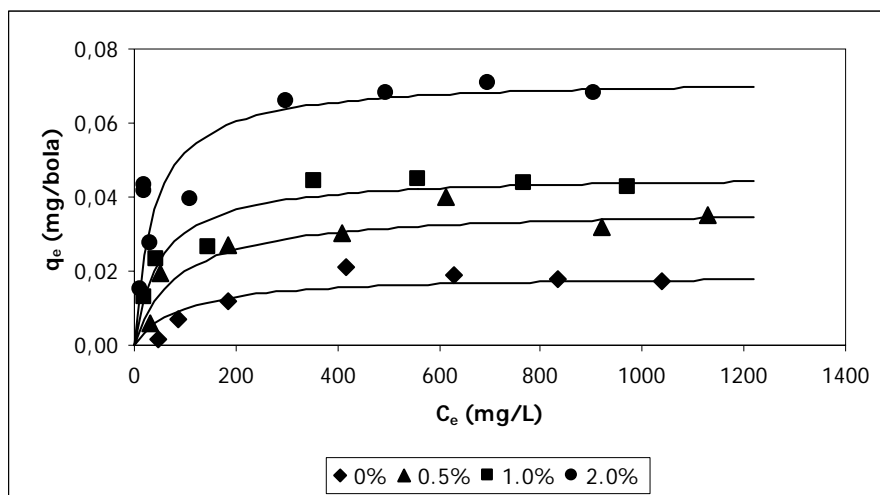


Figura 25. Isotermes d'adsorció experimental (símbols) i calculada de segons el model de Langmuir (línies), per l'adsorció de crom amb alginat càlcic i rapa encapsulada en alginat càlcic. [Cr(VI)]:50-1500 mg/L. pH_i:3.0. Temps contacte: 72h. (15 mL solució/40 boles)

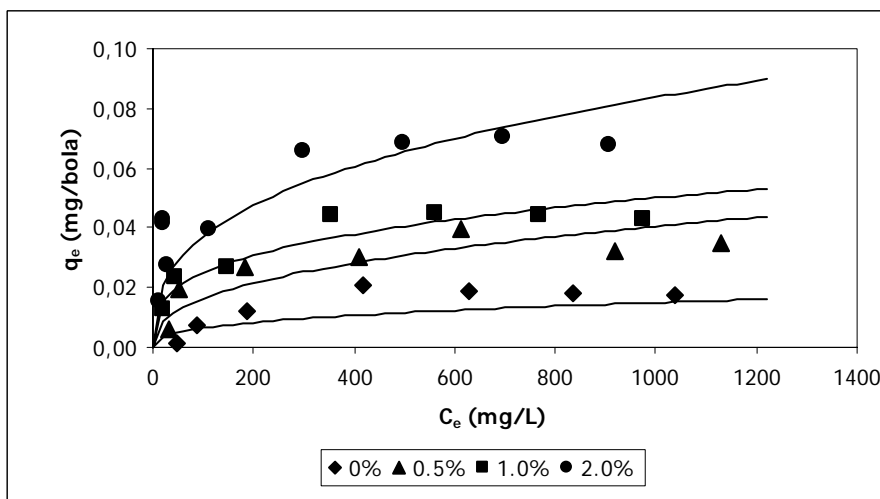


Figura 26. Isotermes d'adsorció experimental (símbols) i calculada de segons el model de Freundlich (línies), per l'adsorció de crom amb alginat càlcic i rapa encapsulada en alginat càlcic. [Cr(VI)]:50-1500 mg/L. pH_i:3.0. Temps contacte: 72h. (15 mL solució/40 boles)

A les figures es veu com el model d'isoterma de Langmuir s'ajusta millor que el model de Freundlich a les dades d'adsorció de crom emprant boles de rapa

encapsulada. En el cas de l'adsorció de crom amb alginat càlcic, els dos models ajusten de forma adequada les dades experimentals.

És important destacar el fet que les dades d'adsorció de crom amb rapa sense encapsular s'ajusten també al model d'isoterma de Langmuir. Segurament és per aquest motiu que quant més elevada és la quantitat de rapa en l'interior de les boles, més bé s'ajusten les dades a aquest model d'isoterma.

4.5.3.6. Desorció de crom dels sorbents

Per desorbir el metall adsorbit en les boles, es van emprar boles 40 del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic que prèviament s'havien carregat amb crom. A la taula 17 es presenten els resultats dels assajos de desorció realitzats amb diferents solucions desorbents, expressats com a percentatge de desorció del crom que es trobava adsorbit en les boles.

Taula 17. Percentatge de desorció de crom després del contacte amb diferents solucions desorbent.[Cr(VI)]: $4.4 \cdot 10^{-3}$ mg Cr/bola. Temps de contacte: 24h. (10 mL/40 boles)

Solució desorbent		Desorció (%)
HCl	NaOH	
10^{-1} M		22
10^{-2} M		3
	10^{-6} M	0
	10^{-5} M	0
	10^{-4} M	3
	10^{-3} M	19

A la taula es pot veure com en cap cas es va aconseguir un percentatge de desorció de metall elevat. El percentatges de desorció de crom més elevats es van aconseguir amb les solucions més concentrades d'àcid o de base. Cal dir però, que amb les solucions desorbents més elevades de 10^{-4} M de NaOH, després de 24 hores de contacte, les boles es desintegraven i la pols de rapa es trobava surant a la dissolució desorbent. Tal com s'ha detallat anteriorment, fins i tot a pH poc bàsics, la presència d' OH^- afecta a l'estructura de les cadenes d'alginat càlcic. A més, la presència de Na^+ en la solució provoca l'alliberament del calci del polímer. Tots dos ions del NaOH provoquen la destrucció del polímer d'alginat càlcic.

El percentatge de desorció més elevat aconseguit va ser d'un 22% emprant com a desorbent el medi 10^{-1} M de HCl. No obstant això, si es volgués utilitzar el material en varis cicles, s'hauria d'intentar extreure totalment el metall de les boles, de manera que caldria aprofundir en l'estudi de la desorció de crom emprant altres desorbents. Es podria estudiar l'ús d'altres àcids (CH_3COOH , H_2SO_4 , HNO_3), o sals minerals ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , NH_4NO_3), que han estat efectives en la desorció de crom amb biomassa encapsulada en diverses matrius polimèriques (Bai i Abraham, 2003).

Cal tenir en compte però, que aquests adsorbents contenen més d'un 95% d'humitat, i per tant, si la desorció i reutilització del material adsorbent no és senzilla, la millor opció passa per fer un tractament d'assecat del material i per minimitzar el volum del sòlid, de manera que el metall adsorbit quedaria finalment concentrat en un volum final molt petit de residu.

4.6.REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Arıca, MY., Kaçar, Y i r Genç Ö. (2001). Entrapment of white-rot fungus *Trametes versicolor* in Ca-alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from an aqueous solution. *Bioresource Technology*.80(2): 121-12.

Apel, LM. i Torma, AE. (1993). Determination of kinetic and diffusion coefficients of metal sorption on Ca-Alginate beads. *Canadian J Chem Eng*. 71:652-656.

Araújo, MM. i Teixeira, JA. (1997). Trivalent Chromium sorption on alginate beads. *Int Biodeter & Biodegr*. 40(1): 63-74.

Bai, RS. i Abraham,TE. (2001). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*. 79: 73-81.

Chen, D., Lewandowski, Z., Roe, F. i Surapanemi, P. (1993). Diffusivity of Cu²⁺ in calcium alginate gel beads. *Biotechnol Bioeng*. 41:755-760.

Chen, J., Tendeyong, F. i Yiacoumi, S. (1997). Equilibrium and kinetic studies of copper ion uptake by calcium alginate. *Environ Sci Technol*. 31:1433-1439.

Daneshvar, N., Salari,D., i Aber, S. (2002). Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of hazardous materials*. B94:49-61.

Dupont, L i Guillon, E. (2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environ Sci Technol*. 37: 4235-4241.

Freundlich, H i Heller W. (1939). On adsorption in solution. *J Amer Chem Soc*. 61: 2228.

Gotoh,T., Matsushima K, i Kikuchi K. (2004). Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. *Chemosphere*. 55(1):57-64.

Grant, GT., Morris, ER., Rees,DA., Smith, PJC i Thom, D. (1973). Biological interactions between polysaccharides and divalent cations, the egg box model. *FEBS Lett*. 32:195-198.

Hashim, MA., Tan, HN. i Chu KH. (2000). Immobilized marine algal biomass for multiple cycles of copper adsorption and desorption. *Separation and Purification Technology*. 19: 39-42.

Ho, YS. i McKay, G. (2000). The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res*. 34 (3): 735-742.

Ho, YS., Wase, DAJ. i Foster, CF. (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by Sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. 77:71-77.

Ibáñez, JP i Umetsu, Y. (2002). Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake. *Hydrometallurgy*. 64: 89-99.

Kapoor, A. i Viraraghavan, T. (1998). Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continous mode. *Water Res.* 32(6): 1968-1977.

Kaçar, Y., Arpa, C., Tan, S., Denizli, A., Genç., Ö i Arica, MY. (2002). Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry*. 37(6) 10: 601-610.

Langmuir, I. (1915). Chemical reactions at low temperatures. *J Amer Chem Soc.* 37:1139.

Lewandowski, FR. i Surapaneni, P. (1994). Diffusivity of Cu^{2+} in Calcium Alginate Gel Beads. *Biotechnology and Bioengineering*. 41:755-760.

Martinsen, A., Skjåk,-Braek, G. i Smidsrod, O. (1989). Alginate as immobilization material: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads. *Biotechnol Bioeng.* 33: 79-89.

Niyogi, S., Abraham, TE. i Ramakrishna, SV. (1998). Removal of Chromium (VI) ions from industrial effluents by immobilized biomass of *Rhizopus arrhizus*. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 57:809-816.

McDowell, R.H. (1975). New developments in the chemistry of alginates and their use in food. *Chem Ind.* 1975:391-395.

Pandey, K., Pandey, SD. i Misra, V. (2002). Removal of toxic metals from leachates from hazardous solid wastes and reduction of toxicity to Microtox by the use of calcium alginate beads containing humic acid. *Ecotoxicol Environ Saf.* 52: 92-96.

Potter, K., Balcom, BJ., Herrod, NY. i Carpenter, TA. (1994). The gelation of sodium alginate with calcium ions studied by magnetic resonance imaging (MRI). *Carbohydr Res.* 257:239-256

Raji, C. i Anirudhan, TS. (1998). Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide grafeted sawdust: kinetics and thermodynamics. *Wat Res.* 32:3772-3780.

Ramelow, US, Neil Guidry, N. i Fisk, SD. (1996). A kinetic study of metal ion binding by biomass immobilized in polymers. *Journal of Hazardous Materials*. 46(1):7-55

Scott, CD., Woodward, CA. I ompson, JE. (1989). Solute diffusion in biocatalyst gel beads containing biocatalysis and other additives. *Enzyme Microb Technol.* 11: 258-263.

Seki, AS. i Kashiky, I.(1990). Adsorption of lead ions on immobilized humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*. 134(1): 1990: 59-65.

Serp, D., Cantana, E., Heinzen, C., von Stockar, U. i Marison, IW. (2000). Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization. *Biotechnol Bioeng*.70(1): 41-53.

Simpson, N., Grant, SC., Blanckband,S. i Coantantinidis, I. (2003). NMR properties of alginate microbeads. *Biomaterials*. 24:4941-4948.

Sharma, DC. i Forster, CF. (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresour Technol*. 47: 257-264.

Smidsrod, O. (1974). Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday Dis Chem Soc*. 57:263-274.

Smidsrod, O. i Haug, A.(1968). Dependence upon uronic acid composition of some ion-exchange properties of alginates. *Acta Chem Scand*. 22:1989-1997.

Stokke, BT., Draget, KI., Yuguchi, Y., Urakawa,H. i Kajiwara.K. (1997). Small-angle X-ray scattering and rheological characterization of alginate gels. *Macromol Symp* 120:91-101.

Ting. YP i Sun, G. (2000). Comparative study on polyvinyl alcohol and alginate for cell immobilization in biosorption. *Water Science & Technology*. 42(5-6):85-90

Veglio, F., Esposito, A. i Reverberi, A.P.(2002). Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. *Hydrometallurgy*. 65: 43-57.

Yalçinkaya,Y., Arica, MY.,Soysal,L., Demisli, A.,Genç, O i Bektas, S. (2001). Cadmium and mercury uptake by immobilized *Pleutorus sapidus*. *Turk J Chem*. 26:441-452.

CAPÍTOL 5

Adsorció en columna de Cr(VI) en rapa de raïm en boles d'alginat càlcic

5.1. INTRODUCCIÓ

En els estudis realitzats en "batch" s'ha demostrat que el nou sorbent desenvolupat en el capítol anterior, les boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic, presenten unes bones perspectives per tal de ser emprades com a material adsorbent de crom hexavalent en solució. El pas següent de l'estudi passaria per avaluar el comportament d'aquest sorbent en sistemes d'extracció en continu. De la mateixa manera que els processos d'adsorció en discontinu, en els processos d'adsorció en columnes els biosorbents sòlids, granulars, en pols, de formes regulars o irregulars, han d'estar en contacte directe amb el sorbat, que en el nostre cas seria el Cr(VI) en solució aquosa. El material adsorbent es col·loca dins una columna per on circula un flux en continu de solució que conté el metall i aquest es queda immobilitzat per l'adsorbent a l'interior de la columna. D'aquesta forma es pot separar fàcilment el metall de la fase líquida mitjançant un procés d'extracció sòlid/líquid (Volesky, 2003).

La majoria dels autors que estudien la possibilitat d'emprar materials de baix cost per a l'eliminació de crom dels afluents contaminats estudien també les millors condicions per a realitzar l'extracció en continu. Després de determinar les millors condicions per a que es produeixi l'adsorció de metall amb el substrat, realitzant estudis en batch, i efectuant després estudis d'adsorció en continu per conèixer el comportament del material en les noves condicions. Aquest ha estat el cas, per exemple de diversos investigadors que han estudiat l'extracció de Cr(VI) amb residus de naturalesa vegetal, com és el cas de les fibres de coco i palmera (Tan *et al.*, 1993), turba (Sharma i Foster, 1995), fulles en descomposició (Sharma i Foster, 1996), algues marines (Melo i D'Souza, 2004), serradures, pellofa d'arròs o carbó vegetal (Sumathi *et al.*, 2005), i de materials encapsulats en alginat càlcic, com els àcids húmics (Pandey *et al.*, 2003).

Els materials biosorbents empaquetats dins columnes de flux continu representen, de lluny, el sistema més efectiu de posar en contacte el flux i l'adsorbent. El sòlid està retingut dins la columna, i fins i tot es pot rentar o regenerar el material de l'interior de la columna en el mateix equip. En general, en els sistemes d'extracció sòlid/líquid, quant més petites són les partícules d'adsorbent més difícil és la seva separació de la suspensió, però més efectiu i ràpid és el procés d'extracció de metall. Per contra, per partícules de mida més grossa, els ions de metall poden penetrar cap a l'interior de la partícula i la saturació de l'adsorbent esdevé més lenta, però la separació de la suspensió es realitza amb relativa facilitat.

El disseny de les columnes es realitza en funció del comportament del material adsorbent, i especialment del cabal de l'afluent que es vol tractar i de la concentració de sortida de l'afluent tractat. A partir dels resultats obtinguts en els assajos amb columnes de mida reduïda i posteriorment amb els obtinguts ja a en columnes a escala pilot, juntament amb la possibilitat d'utilitzar bateries de columnes que treballin en paral·lel o en sèrie, es pot decidir la configuració d'un procés d'adsorció en continu determinat (Volesky, 2003).

5.1. Aspectes fonamentals dels processos d'adsorció en llit fix.

En processos d'adsorció, el sistema que més s'utilitza pels cicles d'adsorció-desorció és la columna de llit fix, ja que sol ser un dels processos més efectius. Aquest sistema afavoreix l'adsorció del solut cap a l'adsorbent, ja que s'estableix un alt gradient de concentració entre el solut que s'adsorbeix sobre el sorbent i el que es troba en solució, gradient que dona l'impuls necessari per a que es produeixi l'adsorció. (Volesky, 2003).

El procés d'adsorció de metalls en columnes de llit fix ve dominat per tres factors claus: l'equilibri d'adsorció entre l'adsorbat i l'adsorbent, la transferència de massa cap a la partícula d'adsorbent i el comportament del flux quan travessa la columna. Aquests tres paràmetres s'han de tenir en compte en la configuració de la columna, ja que dominen el procés i determinen també, el temps de servei de la columna.

En l'adsorció en columna, el líquid es fa passar contínuament a través d'un llit d'una certa llargada, format per l'adsorbent que en principi està completament lliure d'adsorbat. La capa de sòlid que inicialment està en contacte amb la solució entrant adsorbeix el solut de forma efectiva, i si queda romanent de solut en la solució, aquest serà pràcticament eliminat per la resta de capes d'adsorbent que es troben al llarg de la columna.

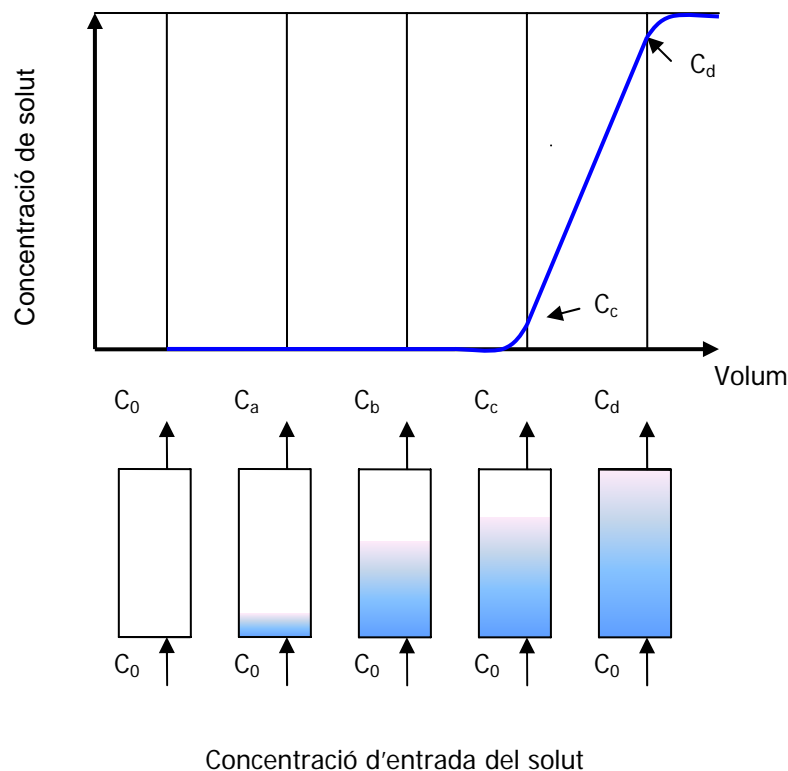


Figura 1. Representació esquemàtica de les etapes del procés d'adsorció en columna i la corresponent corba de trencament.

A la figura anterior es pot veure de forma esquemàtica la distribució del solut a l'interior de la columna a mesura que va augmentant el volum de la solució que circula per l'interior de la columna. El diferent color del llit serveix per indicar la major concentració de solut. En la part superior de la figura, s'ha representat com evoluciona la concentració de solut a la sortida de la columna a mesura que augmenta el volum de solució que surt de la columna, i es van succeint les diferents etapes del procés d'adsorció.

Com es pot veure, a l'inici del procés, el solut que entra dins la columna amb una concentració inicial C_0 , es posa en contacte amb la primera capa i s'inicia l'adsorció, fins que el sorbent està pràcticament saturat. Per tant, la major part de l'adsorció té lloc en una zona relativament petita en la que la concentració de solut en l'adsorbent augmenta ràpidament. Mentre continua fluint la solució, la zona d'adsorció es mou com una onada, amb una velocitat generalment, més baixa que la velocitat lineal del fluid que circula a través del llit. Després d'un cert temps, *b* a la figura, tot i que la meitat del l'adsorbent està ja saturat, la concentració a la sortida és manté pràcticament a zero. Quan ens trobem a la zona *c* de la figura, la capa adsorbent ja pràcticament ha arribat a la part superior de la columna i la concentració a la sortida augmenta ràpidament fins un valor apreciable i es diu que el sistema ha arribat al punt de trencament. A partir d'aquest moment, la concentració a la sortida augmenta ràpidament fins assolir els valors de concentració de la solució d'alimentació. La part de la corba que es descriu per passar de la zona *c* a la *d*, s'anomena corba de trencament. Si la solució continua circulant per l'interior de la columna, es produirà encara una lleugera adsorció addicional, fins que el sistema acaba d'arribar a l'equilibri (Treybal, 1990).

Molta de la informació que es necessita per avaluar el funcionament d'una columna es pot obtenir a partir de les corbes de trencament, on es relaciona la concentració del solut a la sortida de la columna en funció del temps o del volum de l'afluent. La forma i el temps d'aparició de la corba de trencament influeix de manera definitiva en el mètode d'operació d'un sistema en llit fix. Les corbes tenen generalment forma de S, però poden tenir un pendent elevat o ser relativament planes, i en alguns casos, poden ser considerablement distorsionades. La forma de la corba depèn, no només del mecanisme o l'equilibri de l'adsorció, sinó també de la velocitat de la solució quan travessa la columna, la concentració del solut a l'entrada i l'alçada del llit adsorbent. El punt de trencament en alguns casos està perfectament definit, però en altres casos succeeix exactament el contrari. En general, el temps del punt de trencament disminueix quan disminueix l'alçada de llit i quan augmenta la mida de partícula de l'adsorbent. Aquest punt també disminueix quan més elevada és la velocitat en què circula la solució per l'interior de la columna i més elevada la concentració del solut en la solució. A l'hora de plantejar aquests tipus de processos, el millor mètode és determinar de forma experimental la corba de trencament per un sistema concret, en les condicions més semblants a les que s'efectuarà finalment el procés (Treybal, 1990).

A partir de les corbes de trencament, es pot calcular la massa de solut que ha quedat retingut dins la columna. Si es considera el cas de la corba de trencament que es mostra a la figura 2, l'àrea total de la figura representa la massa total de

metall introduït a la columna (m_{total}), mentre que l'àrea de sota la corba de trencament (A), correspon a la massa de solut que ha sortit de la columna. L'àrea corresponent a la part superior de la corba de trencament representa, doncs, la massa de solut que ha quedat retingut dins la columna (q_{columna}), i es calcula a partir de la diferència entre l'àrea total i l'àrea sota la corba.

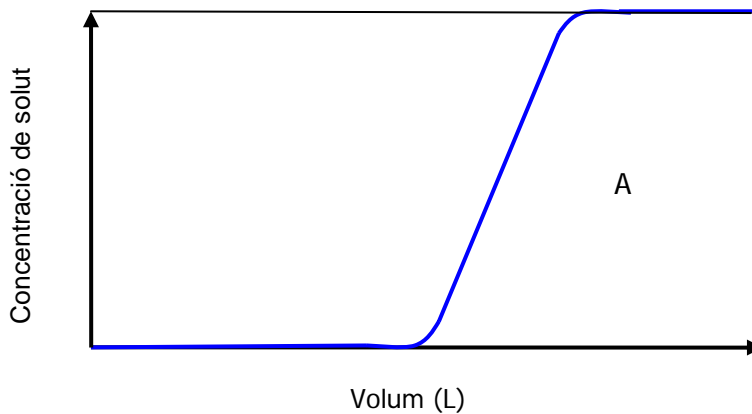


Figura 2. Corba de trencament

La quantitat de metall introduïda dins la columna (m_{total}), que correspon a l'àrea total de la figura es pot calcular:

$$m_{\text{total}} = C_0 V_{\text{total}} \quad (1)$$

Si la corba de trencament es determina experimentalment, cadascuna de les n fraccions recollides a la sortida de la columna representa una mostra integrada del volum total recollit en la fracció (V_{fn}) i li correspon un valor de concentració de solut (C_n). Coneixent aquests valors experimentals es pot calcular l'àrea de sota la corba de trencament a partir de la fórmula:

$$\text{àrea} = \sum_{n=0}^{n=n} \frac{(C_n - C_{n+1})}{2} \cdot V_{fn} \quad (2)$$

Un cop conegudes les dues àrees, es pot calcular la quantitat total de metall adsorbit per la columna (q_{columna}) i la quantitat de metall extret en cada situació d'equilibri:

$$q_e = q_{\text{columna}} / M \quad (3)$$

on M és la massa de sorbent al final del procés d'adsorció.

La concentració dins la columna a l'equilibri ve definida per l'equació:

$$C_e = \frac{m_{\text{total}} - q_{\text{columna}}}{V_{\text{total}}} \quad (4)$$

També amb aquests valors es pot calcular el percentatge d'adsorció de metall, segons la relació:

$$\% \text{ adsorció} = \left(\frac{q_{\text{columna}}}{m_{\text{total}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

La manera més senzilla i habitual de dissenyar els sistemes d'adsorció en columna és realitzant experiments en el laboratori. Els assajos es realitzen emprant columnes de petites dimensions per obtenir les corbes de trencament corresponents a cada condició d'operació. L'anàlisi de les corbes de trencament permet de conèixer les condicions i limitacions del procés d'adsorció. A partir d'aquí es poden trobar les condicions de treball més adequades per dissenyar equips per ser utilitzats per tractar volums d'afluents més elevats i de forma contínua, en les mateixes condicions que les emprades en els assaigs a escala reduïda (McKay i Allen, 1997).

5.2.OBJECTIUS

L'objectiu d'aquest capítol és avaluar el comportament de les boles de 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic per adsorbir Cr(VI) en columna.

Per tal d'aconseguir aquest objectiu el material adsorbent s'introduirà en una columna de llit fix i es farà passar una dissolució de Cr(VI) a pH 3.0 per tal d'estudiar la influència de diferents paràmetres d'operació en columna que afecten a l'adsorció de metall.

Primer de tot s'estudiarà la influència de la concentració del metall en la solució d'alimentació de la columna per un cabal d'alimentació fix. També s'estudiarà la influència de la variació del cabal del flux d'alimentació per una determinada concentració inicial de metall. Amb la finalitat de determinar l'efecte del polímer en l'adsorció de crom, es realitzaran els dos mateixos tipus d'assaigs esmentats anteriorment emprant boles d'alginat càlcic.

Un cop processades les corbes de trencament obtingudes en cada experiment mitjançant un model d'adsorció de columna, es determinaran els coeficients de difusió del metall en les boles i també el coeficient de transferència de matèria. A partir del model, es determinarà l'evolució de la concentració de metall a l'interior de la columna per cada alçada de llit en funció del volum d'afluent tractat.

Finalment, s'avaluarà l'efecte de l'alçada de llit de la columna en l'adsorció de crom en boles de 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic. Els experiments es realitzaran a un cabal i una concentració de metall fixats i a partir dels resultats obtinguts es determinarà la relació que s'estableix entre el temps de servei de la columna i l'alçada de llit.

5.3.EXPERIMENTAL

5.3.1.Adsorbent

Boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic
Boles d'alginat càlcic

5.3.2.Reactius

Per preparar dissolucions de crom:

- $K_2Cr_2O_7$:Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Per ajustar el pH:

-HCl,35% :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

Dissolucions patró per Absorció Atòmica:

-CrCl₃, 1000 mg/L) :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

-Ca(NO₃)₂· 4H₂O,1000 mg/L :Panreac, Monplet &Esteban,Barcelona.

5.2.3.Equips

- pHàmetre CRISON pH-meter Basic 20.
- Aparell d'Espectroscòpia d'Absorció Atòmica de Flama VARIAN SpectrAA 220FS.
- Bomba Gilson Minipuls 3
- Tubs connexió bomba-columna: Tygon de diàmetre intern 1.65 mm
- Columna: Omnifit. Diàmetre intern: 10 mm. Alçada: 100 mm
- Gilson Fraction collector FC203B

5.4.METODOLOGIA

5.4.1.Preparació de les columnes

En aquest treball es van emprar columnes de vidre de 100mm de llargada i 10mm de diàmetre intern. Les columnes es van farcir amb dos tipus de material diferents: boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic i boles alginat càlcic (AC). Aquestes últimes es van emprar per poder avaluar la participació del polímer d'alginat càlcic en el procés d'adsorció de crom.

Les boles emprades com a material adsorbent van ser les mateixes que les utilitzades en el capítol de l'extracció de Cr(VI) realitzat en discontinu, i per tant, es van preparar i conservar seguint el procediment anteriorment explicat en l'apartat de metodologia del capítol 4.

Les columnes es van omplir amb 180 boles d'alginat càlcic o 190 boles de 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic. La diferència en el nombre de boles ve derivada del diferent volum que tenen els dos tipus de boles. El diferent nombre de boles assegurava obtenir una mateixa alçada de llit. Les boles es col·locaven a l'interior de les columnes emprant una espàtula de petites dimensions i amb l'ajut d'una vareta de vidre es col·locaven ordenadament en la columna de manera que no quedessin espais buits en el llit. A la taula 1 es presenten algunes de les característiques de les dues columnes farcides amb els materials adsorbents emprats en aquest estudi: boles alginat càlcic i boles de 2% de rapa encapsulada.

Taula 1. Característiques de les columnes farcides amb boles d'alginat càlcic i 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic

Tipus adsorbent	Nombre de boles	Alçada llit (cm)	Volum total columna (mL)	Volum boles (mL)	Volum llit (mL)
Alginat calcic	180	6.7	5.26	2.91	2.35
2% rapa encapsulada	190	6.7	5.26	3.04	2.22

Un cop plena la columna, aquesta es connectava als tubs de tefló i seguidament als tubs de la bomba peristàltica. A la figura 3 es pot observar l'esquema de la disposició final dels components del muntatge experimental emprat.

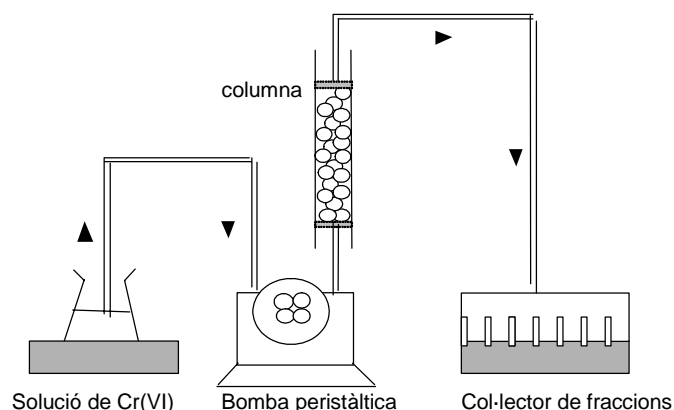


Figura 3. Muntatge experimental

La solució de Cr(VI) que estava en un recipient en constant agitació entrava per la part inferior a la columna impulsada per una bomba peristàtica. La solució de crom després de travessar la columna era recollida per un col·lector de fraccions que distribuïa automàticament volums de 8.25 mL cada cop en diferents tubs de 10 mL. El col·lector es programava en funció del cabal d'operació de manera que s'obtingués sempre el mateix volum. Abans d'iniciar els experiments es va procedir a calibrar la bomba peristàtica per determinar la relació entre el cabal i la velocitat de la bomba.

5.4.2. Condicionament del material adsorbent

En els assajos preliminars realitzats es va detectar que en passar una dissolució de crom a través de la columna farcida amb les boles, en els primers moments, no es produïa pràcticament adsorció de metall i el pH de la solució a la sortida de la columna augmentava notablement respecte al de l'entrada a la columna, arribant a assolir, en les primeres fraccions recollides, valors de pH propers a la neutralitat. A aquest pH, i tal com es va veure en l'apartat de l'efecte del pH en el capítol 4, l'adsorció de Cr(VI) amb boles de rapa encapsulada no està gens afavorida, i aquest podria ser el motiu pel qual no es produïa l'adsorció de crom. Per aquest motiu, abans d'iniciar els experiments d'adsorció de crom en columna, tant en el cas de les boles del 2% de rapa encapsulada amb alginat càlcic com en el de les boles alginat càlcic, es va procedir a condicionar el material al pH òptim d'extracció, és a dir a pH 3, per tal d'assegurar que, ja des de l'inici del pas de la solució, les condicions fossin les òptimes per a que es produís adsorció. Altres investigadors que han estudiat adsorció de crom amb columna també han constatat que és important fer aquest tractament inicial del material per millorar l'adsorció. En alguns casos, com per exemple en l'adsorció de Cr(VI) amb carbó actiu i fulles en descomposició (Sharma i Foster, 1996), o bé fangs activats immobilitzats en resina (Aksu *et al.*, 2002), el condicionament previ del material amb àcid va permetre l'adsorció de crom de la solució ja des de l'inici del pas de la solució a través de la columna.

El condicionament tant de les boles d'alginat càlcic com el de les boles 2% de rapa encapsulada es va dur a terme emprant tres cabals diferents, 5.5, 11 i 22 mL/h. La

solució emprada per fer el condicionament va una solució d'HCl 10^{-3} M. El temps d'operació va ser el necessari per tal d'assolir pH 3 a la sortida de la columna.

Les solucions d'HCl un cop havien passat per la columna es recollien en el col·lector de fraccions, el qual es posava en marxa en el mateix moment en que la primera gota de solució queia en el primer tub. Tot el volum de solució que va passar per la columna es va recollir en diferents tubs que contenien cadascun d'ells 8.25 mL tal com ja hem explicat anteriorment.

Una vegada finalitzat l'assaig es mesurava el pH i es determinava la concentració de crom de la solució de les fraccions per Absorció Atòmica de Flama.

5.4.3. Adsorció de Cr(VI)

Abans d'iniciar els experiments d'adsorció de crom en columna es va procedir a buidar completament aquesta per tal d'eliminar tot el volum de medi de condicionament de l'interior de la columna i dels tubs de connexió. Cal esmentar que en algunes ocasions, després del condicionament s'observava que l'alçada de llit havia disminuït. En aquests casos es col·locaven per la part inferior de la columna unes boles de vidre per omplir l'espai buit provocat per la disminució del volum de material adsorbent. La disminució de la mida de bola cal atribuir-la a l'intercanvi d'ions calci per protons que té lloc, com veurem més endavant, en posar les boles en contacte amb una solució àcida.

Un cop les columnes estaven ben empaquetades, es fixava un cabal i s'iniciava la circulació del flux de dissolució de Cr(VI) ajustada a pH 3 a través de la columna. En tot moment s'observava el pas de la solució per la columna i en el moment en què la solució sortia del tub a l'entrada del col·lector, aquest es posava en marxa i es recollia a partir d'aquell moment en diferents fraccions de 8.25 mL el volum total de solució que travessava la columna per a un determinat experiment.

L'experiment finalitzava quan no es produïa variació entre la concentració de la dissolució de crom a l'entrada i a la sortida de la columna.

Per tal d'avaluar el comportament del sorbent en operacions en columna, es va estudiar l'efecte de la concentració inicial, del cabal de la solució de crom i de l'alçada de llit.

5.4.3.1. Efecte de la concentració inicial de Cr(VI)

Per avaluar l'efecte de la concentració inicial de Cr(VI) en l'adsorció del metall en els dos materials adsorbents es van preparar tres solucions de Cr(VI) a concentracions inicials 7.5, 15 i 30 mg/L, ajustades en tots els casos a pH 3.0. El cabal es va mantenir fix a 11 mL/h i l'alçada de llit a 6.7 cm.

5.4.3.12. Efecte del cabal

L'efecte del cabal en l'adsorció de Cr(VI) es va estudiar fixant la concentració inicial de metall en 7.5 mg/L i l'alçada de llit a 6.7 cm i variant el cabal. Els cabals utilitzats van ser: 5.5 mL/h, 11 mL/h i 22 mL/h.

5.4.3.13. Efecte de l'alçada de llit

Per avaluar l'efecte de l'alçada de llit, es va fixar el cabal a 11 mL/h, la concentració inicial de metall 7.5 mg/L i es va variar l'alçada de llit. Les tres alçades de llit assajades van ser: 2.5, 3.0 i 6.7 cm.

En tots els casos, en les diferents fraccions recollides en el col·lector es va mesurar el pH i es va determinar la concentració de crom per Absorció Atòmica de Flama

5.5.RESULTATS

5.5.1.Condicionament del material adsorbent

L'evolució del pH de la solució en funció del temps en l'etapa de condicionament de les boles de 2% de rapa encapsulada en d'alginat càlcic efectuada a tres cabals diferents es presenta a la figura 4.

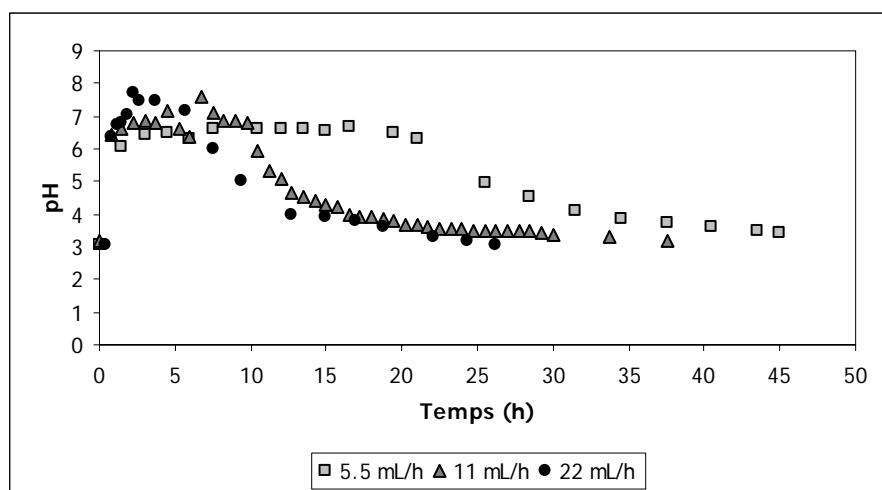


Figura 4. Evolució del pH de la solució a la sortida de la columna en funció del temps després de condicionar les boles de rapa encapsulada amb HCl 10^{-3} M, per diferents cabals. Z: 6.7 cm. pH_i : 3.0. Q: 5.5, 11 i 22 mL/h

A la figura es pot veure com, per tots els cabals, en els primers minuts es va produir una important variació del pH entre l'entrada i la sortida de la columna. El pH de la solució va assolir valors màxims de pH 7.8 en el cabal de 22 mL/h, pH 7.5 en el cas del cabal de 11 mL/h i pH 7.0 en el cas de 5.5 mL/h. Després d'aquesta modificació del pH inicial, el valor d'aquest va disminuir progressivament a mesura que va anar augmentant el temps de circulació de flux per l'interior de la columna. La quantitat de protons que adsorbeix el material està limitat pel nombre de grups protonables que aquest presenta, nombre que, evidentment va disminuint a mesura que augmenta el volum de solució introduït a la columna. Després de diverses hores d'operació, el pH de la solució a la sortida de la columna era pH 3, indicant-nos que s'havia assolit una situació d'equilibri. Cal tenir en compte però, que tot i que la variació de pH en el cas dels cabals més alts va ser més elevada, el temps necessari per assolir l'equilibri va ser més petit i per tant també va ser menor el volum necessari de solució per arribar a aquest estat. Per tant, a cada cabal estudiat la situació d'equilibri es va assolir en unes condicions diferents, fet que ens indica que cal considerar la influència del cabal quan es realitza el condicionament del material.

De la mateixa manera que es va fer per les boles del 2% de rapa encapsulada, en les boles d'alginat càlcic es va fer també el seguiment de l'evolució del pH en funció del temps durant les operacions de condicionament. Els resultats obtinguts per als diferents cabals es presenten a la figura 5.

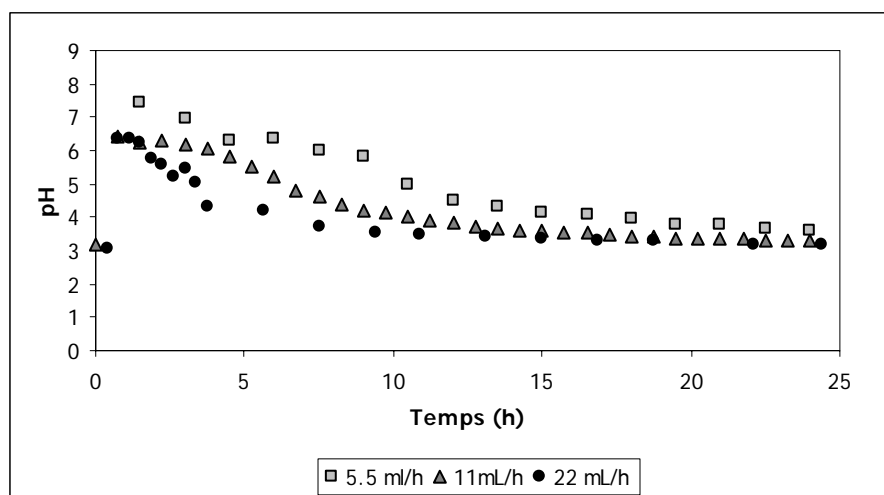


Figura 5. Evolució del pH de la solució a la sortida de la columna en funció del temps després de condicionar les boles d'alginat càlcic amb HCl 10^{-3} M, per diferents cabals. Z: 6.7 cm. pH_i : 3.0. Q: 5.5, 11 i 22 mL/h

Com es pot observar, existeix una diferent evolució del pH a la sortida de la columna pels diferents cabals de l'afluent assajat. En els tres cabals assajats es va produir una important variació de pH en les primeres fraccions de la sortida de la columna i aquest valor va anar disminuint progressivament a mesura que augmentava el temps de pas de l'afluent. Aquesta variació en els primers moments va ser més elevada en el experiment fet amb el cabal d'alimentació més petit. En tots els casos, els valors de pH màxims assolits van ser de 7.4, 6.3 i 6.4 pels cabals de 5.5, 11 i 22 mL/h, respectivament. Com ja era d'esperar, en tots els casos s'observa que a velocitats de flux més elevades, l'equilibri es va assolir en temps més curts i amb volums inferiors de solució de metall.

Si es comparen els resultats presentats en les figures 4 i 5, es pot observar una significativa diferència entre elles. En el cas de les boles d'alginat càlcic, es produeix una immediata variació del pH de la solució en la primera fracció recollida, i posteriorment el pH disminueix. En el cas de les boles de rapa encapsulada, després d'una variació de pH observada en la primera fracció, el pH de la sortida de la columna va continuar augmentant en les següents fraccions, abans d'iniciar la disminució de pH. Aquesta diferència està causada, evidentment, pel contingut de rapa en l'interior de la bola, i ens indica que la rapa també es protona i que aquesta transferència de protons de la solució cap a la rapa és més lenta ja que es fa per difusió a l'interior de les boles, procés que requereix d'un cert temps.

Cal destacar que durant el condicionament del material es produeix en general una important disminució del volum de lilit. L'alçada del lilit va disminuir un 12% al final de l'operació de condicionament amb HCl 10^{-3} M en el cas de les boles d'alginat càlcic i un 4.5% en el cas de les boles de 2% de rapa encapsulada. Cal destacar però, que no es va observar una diferència significativa entre la disminució de l'alçada del lilit pels diferents cabals assajats, la qual cosa era d'esperar tenint en compte que al final de l'operació s'havia assolit l'equilibri. Aquesta disminució de l'alçada del lilit està causada, probablement per la descomposició del polímer

d'alginat degut a la pèrdua d'ions calci quan es posa en contacte amb medi HCl. La disminució és menys important en el cas de les boles de 2% de rapa encapsulada, òbviament per la menor proporció d'alginat càlcid en la seva estructura. Per confirmar aquesta suposició es va analitzar el calci de les fraccions recollides a la sortida de la columna i es va veure com efectivament es produïa un alliberament de calci del polímer cap a la solució inicial 10^{-3} M d'HCl. A tall d'exemple, a la figura 6 s'han representat els valors de la concentració de calci a la sortida de la columna en funció del temps, quan es van condicionar les boles d'alginat càlcid amb un cabal d' 11 mL/h.

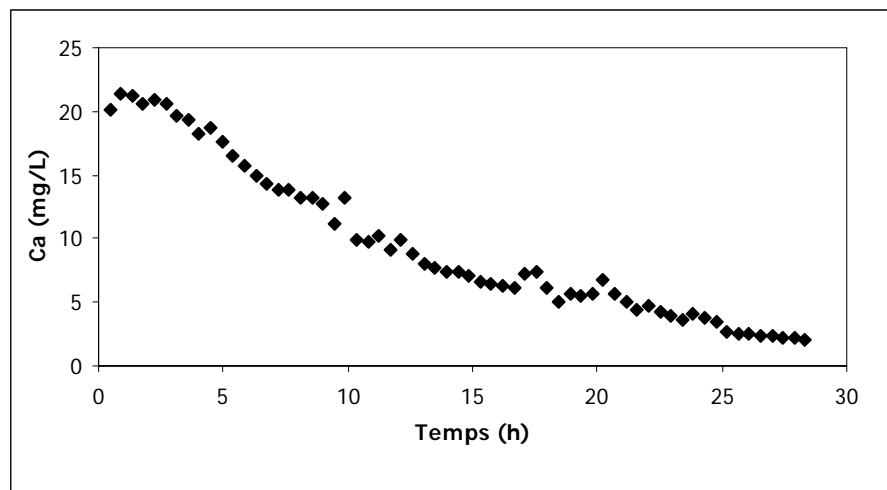


Figura 6. Concentració de calci a la sortida de la columna en funció del temps de condicionament de les boles d'alginat càlcid amb HCl 10^{-3} M. Q: 11 mL/h Z: 6.7 cm

A la figura es veu com les primeres fraccions recollides a la sortida de la columna contenen un elevat contingut en calci que provenia originàriament de les boles d'alginat com a producte d'un mecanisme de bescanvi iònic. A mesura que va anar augmentant el temps però, aquest valor va anar disminuint progressivament fins a arribar a un valor pràcticament constant, coincidint, en temps, en el moment que s'havia assolit l'equilibri de condicionament de l'alginat. El fet que hi hagi calci a la solució ens indica clarament que ha canviat l'estructura del polímer i explicaria el perquè el volum del llit va disminuir de forma important. De fet, altres autors que han estudiat la protonació de la superfície de l'alginat càlcid (Ibañez i Umetzu, 2002), també han observat que en medis lleugerament àcids i en presència d'ions Cl⁻ es produeix una lleugera extracció de ions calci del polímer que deriva en un trencament de l'estructura de l'alginat càlcid.

Degut a la disminució de l'alçada de llit després de l'operació de condicionament, abans d'iniciar els assajos d'adsorció de metall s'acabava d'omplir la columna amb boles de vidre seguint el procediment indicat en l'apartat de metodologia corresponent d'aquest capítol.

5.5.2. Adsorció de Cr(VI)

5.5.2.1. Efecte de la concentració inicial de Cr(VI)

Els valors de la concentració després de l'adsorció Cr(VI) amb boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic per tres concentracions inicials diferents, 7.3, 14.9 i 31.4 mg/L, es presenten a les figures 7, 8 i 9, respectivament. En aquestes figures s'ha representat la concentració de crom a la sortida de la columna així com també el pH de les diferents fraccions en funció del volum d'afluent que va circular per l'interior de la columna.

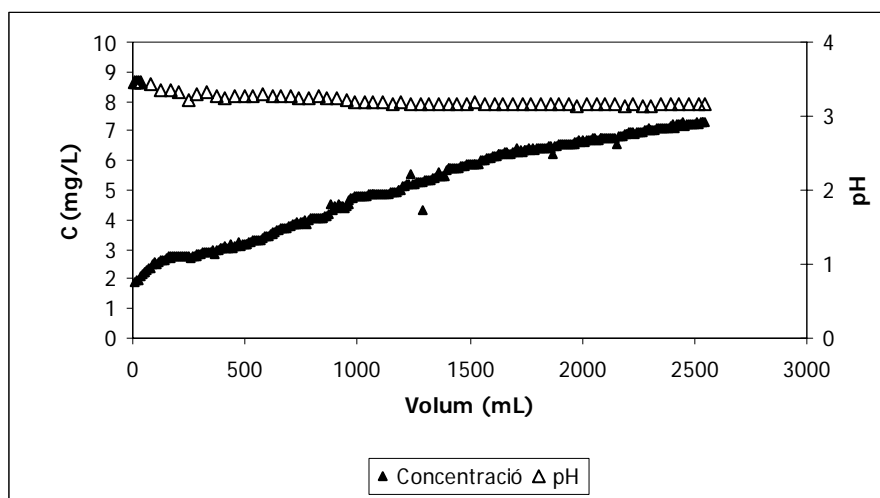


Figura 7. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 7.3 mg/L. Q: 11 mL/h. Z: 6.7 cm. pH_i : 3.0

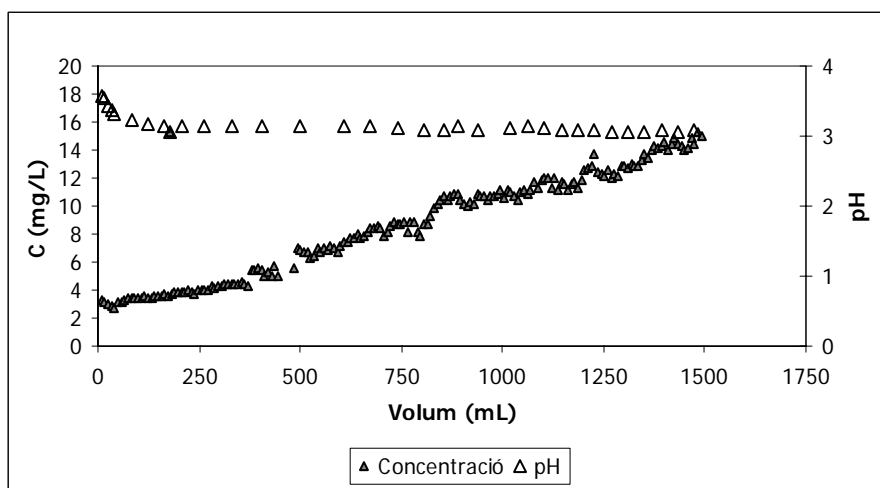


Figura 8. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 14.9 mg/L. Q: 11 mL/h. Z: 6.7 cm pH_i : 3.0

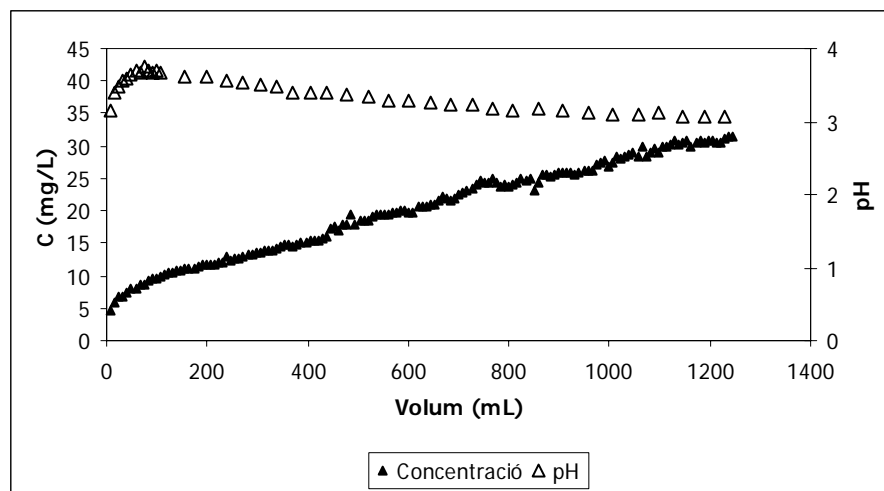


Figura 9. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 31.4 mg/L. Q: 11 mL/h. Z: 6.7 cm. pH_i : 3.0

A les figures es pot observar com, en els primers volums recollits, la concentració de crom a la sortida de la columna va ser significativament baixa. En els primers 8.25 mL de solució recollits a la sortida de la columna, el material va adsorbir el 75.6% del crom inicialment en solució quan aquesta va ser 7.3 mg/L, el 73.9% en la de 14.9 mg/L i el 85% en la concentració inicial 31.4 mg/L. Després de la primera fracció recollida la concentració de crom a la sortida va anar augmentant d'una manera lineal a mesura que augmentava el volum de líquid impulsat a través de la columna fins arribar a assolir el valor de la concentració de l'alimentació.

En quant a la variació del pH, s'observa que a l'inici de l'assaig es va produir un increment del pH inicial en les primeres fraccions recollides. La variació de pH màxima va ser de 0.29, 0.37 i 0.59 unitats de pH per les concentracions inicials de Cr(VI) de 7.3, 14.9 i 31.4, respectivament. Així, la variació total del pH de l'afluent a la sortida de la columna va ser més elevada quant més elevada va ser la concentració inicial de metall. Un cop assolit el valor màxim, el pH de les següents fraccions va anar disminuint molt lentament al llarg del pas de la solució de metall, fins a tornar a assolir el pH de l'alimentació.

Per observar amb més deteniment les diferències en l'adsorció de crom en funció de la concentració inicial, a la taula 2, es presenten els valors de concentració inicial (C_0) i de concentració de crom de la primera fracció recollida (C_1), el temps total fins a assolir l'equilibri (t_{total}), el volum de solució de Cr(VI) tractada (V_{total}), la massa de crom introduït dins la columna (m_{total}) i adsorbit per la columna (q_{columna}) i la quantitat de metall adsorbit per cada bola (q_e).

Taula 2. Efecte de la concentració inicial en l'adsorció de crom amb 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic.

Q (mL/h)	C ₀ (mg/L)	C ₁ (mg/L)	t _{total} (h)	V _{total} (L)	m _{total} (mg)	q _{columna} (mg)	q _e (mg/bola)
11	7.3	1.87	230	2.53	18.46	5.80	0.030
11	14.9	3.30	135	1.48	22.05	9.43	0.049
11	31.4	4.48	113	1.24	38.93	14.11	0.078

Com es pot veure a la taula, per un cabal d'alimentació fix, quan va augmentar la concentració inicial de Cr(VI) va augmentar també la concentració a la sortida de la primera fracció recollida. Per contra, el temps total i el volum d'afluent que va circular per la columna abans que s'arribés a les condicions d'equilibri van disminuir, a causa de la major aportació de metall en la solució per un mateix volum de mostra. Si observem la massa de metall introduïda a l'interior de la columna podem veure com, efectivament, aquest valor es va incrementar, però també va augmentar la quantitat de metall retingut per les boles, donant com a resultat una major adsorció de crom per cada bola.

A la figura 10, que es mostra a continuació, es presenten les corbes de trencament de cadascun dels experiments realitzats amb les boles del 2% de rapa encapsulada. Aquestes corbes s'han obtingut representant la concentració de metall a la sortida de la columna versus el volum tractat. Per poder comparar les diferents dades s'han representat les tres corbes de trencament conjuntes. Les dades de concentració s'han referit a la concentració inicial del metall (C/C_0), i s'han representat en funció del temps.

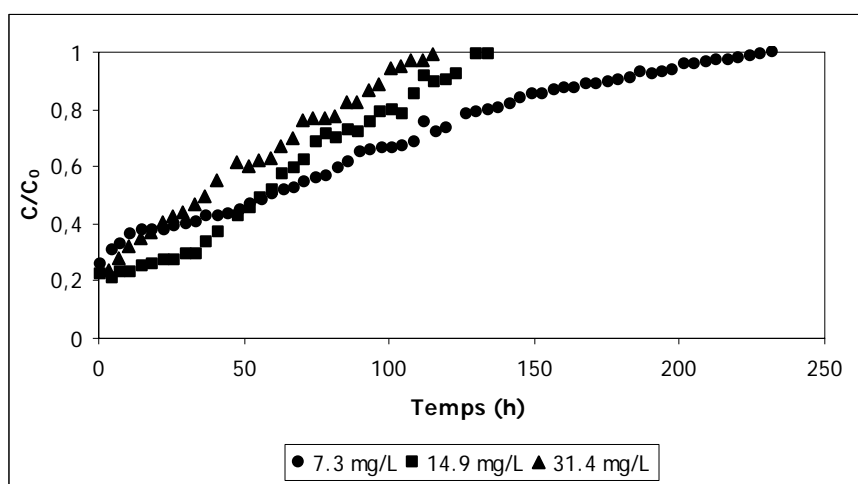


Figura 10. Corbes de trencament per l'adsorció de Cr(VI) en 2% de rapa encapsulada per diferents concentracions inicials de Cr(VI). Q: 11 mL/h. Z: 6.7 cm. pH_i: 3.0

En la figura es pot veure com el temps en que s'assoleix l'equilibri es redueix quan augmenta la concentració inicial de metall, ja que els llocs actius del material es saturen amb més rapidesa quan hi ha més metall en solució, donant com a resultat una corba de trencament amb un pendent més elevat. També es pot veure com a l'inici de l'adsorció no es produeix una diferència significativa entre les relacions de

concentracions entre l'entrada i la sortida de la columna, però a mesura que transcorre el temps, l'evolució de les relacions de concentracions són diferents, amb un progressiu i lineal augment de la concentració de metall a la sortida de la columna, fins a assolir l'equilibri.

Els resultats obtinguts d'adsorció de crom en boles de 2% de rapa encapsulada emprant també tres concentracions inicials diferents es presenten a les figures 11, 12 i 13, respectivament. En aquestes figures s'ha representat la concentració de crom a la sortida de la columna, juntament amb el pH, de les diferents fraccions d'afluent recollits.

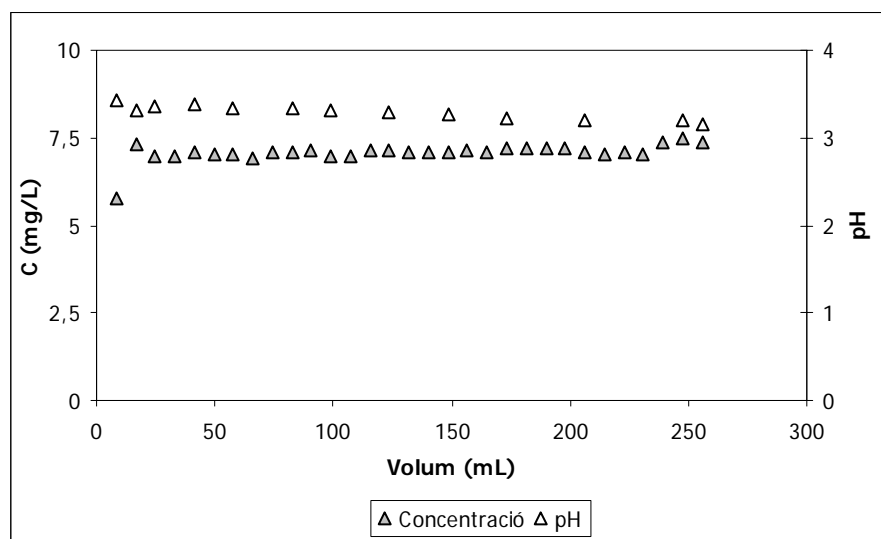


Figura 11. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb alginat càlcic. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 7.3 mg/L. Q: 11 mL/h. Z: 6.7 cm. pH_i : 3.0

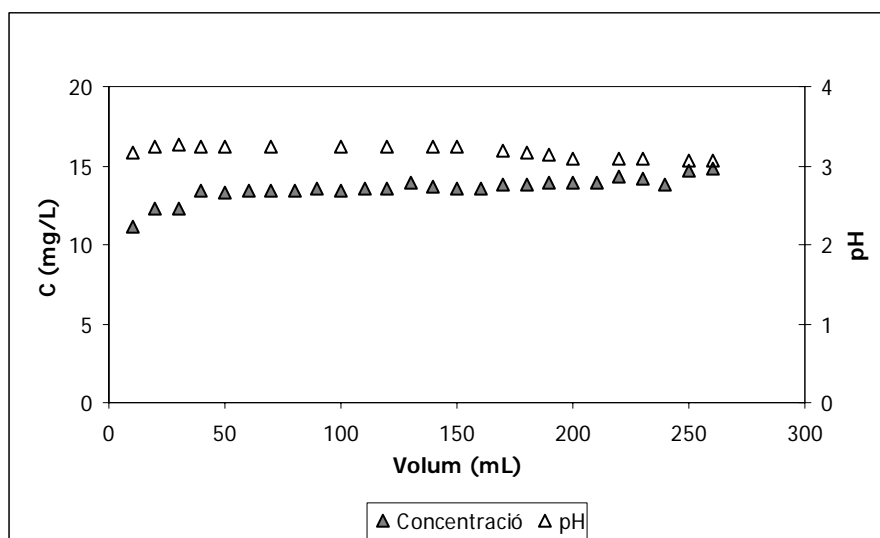


Figura 12. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb alginat càlcic. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 15.9 mg/L. Q: 11 mL/h. Z:6.7cm. pH_i : 3.0

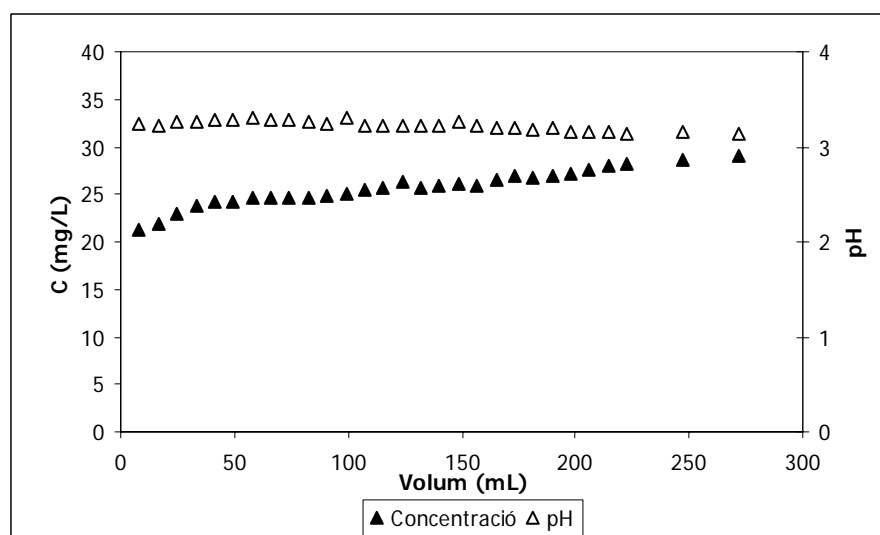


Figura 13. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb alginat càlcic. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 30.1 mg/L. Q: 11 mL/h. Z:6.7 cm. pH_i : 3.0

A les figures es pot observar com, en els primers volums recollits, la concentració de crom a la sortida de la columna va ser lleugerament més baixa que la resta de fraccions recollides i que la concentració inicial de la solució de crom. En els primers 8.25 mL de solució recollits a la sortida de la columna, el material va adsorbir el 24.6% del crom de la solució quan la concentració inicial era 7.3 mg/L, el 25% en la concentració 14.9 mg/L i el 29.5% de la concentració 30.1 mg/L. Després del primer volum recollit la concentració de crom a la sortida va anar augmentant ràpidament a mesura que augmentava el volum de líquid impulsat a través de la columna.

Si s'observen els valors de pH, es pot veure com el pH es va incrementar molt lleugerament en les primeres fraccions recollides. La variació de pH màxima va ser

de 0.16, 0.11 i 0,16 unitats de pH per les concentracions inicials de 7.3, 15,9 i 30.1 mg/L, respectivament. Una vegada assolit el valor màxim, el pH de la solució va anar disminuint molt lentament fins a assolir de nou el pH inicial.

Per observar amb més deteniment les diferències en l'adsorció de crom en funció de la concentració inicial, a la taula 3, es presenten els valors de concentració inicial (C_0) i de concentració de crom de la primera fracció recollida (C_1), el temps total fins a assolir l'equilibri (t_{total}), el volum de solució de Cr(VI) tractada (V_{total}), la massa de crom adsorbit per la columna ($q_{columna}$) i la quantitat de metall adsorbit per cada bola (q_e)

Taula 3. Efecte de la concentració inicial en l'adsorció de crom amb alginat càlcic.

Q (mL/h)	C_0 (mg/L)	C_1 (mg/L)	t_{total} (h)	V_{total} (L)	m_{total} (mg)	$q_{columna}$ (mg)	q_e (mg/bola)
11	7.3	5.83	23	0.25	1.84	0.18	0.0010
11	15.9	11.13	24	0.26	3.87	0.47	0.0025
11	30.1	21.25	25	0.27	8.12	2.05	0.0114

A la taula es pot veure com un augment de la concentració inicial de l'afluent va comportar una major concentració de metall a la primera fracció recollida. El volum total de solució que va circular per l'interior de la columna va ser pràcticament el mateix en tots els casos, mentre que la quantitat total de metall aportant a l'interior de la columna va ser, evidentment, superior en les concentracions més elevades. Si ens fixem en la quantitat de metall adsorbit per cada bola, una major concentració inicial de metall també va comportar una major adsorció d'aquest.

Per poder comparar les diferents dades, a la següent figura s'han representat les tres corbes de trencament conjuntes. Les dades de concentració s'han referit a la concentració inicial del metall (C/C_0) i s'han representat les corbes de trencament obtingudes a cada concentració inicial en funció del temps.

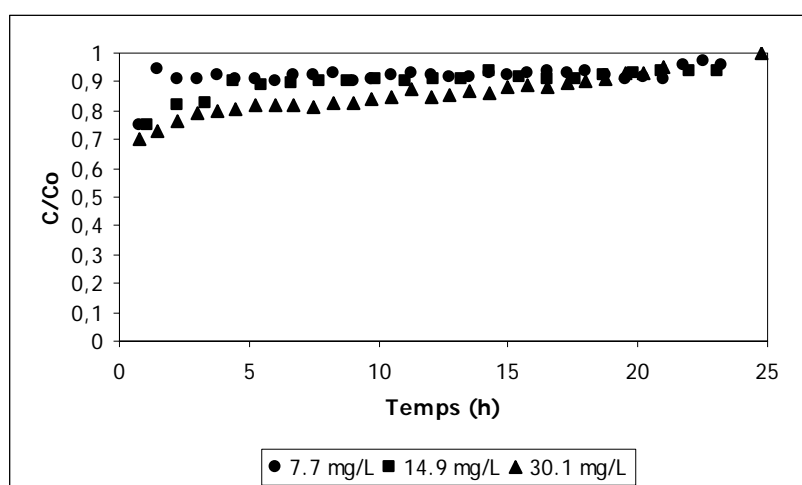


Figura 14. Corbes de trencament en funció del temps per l'adsorció de Cr(VI) amb alginat càlcic per diferents concentracions inicials de Cr(VI). Q: 11 mL/h. Z: 6.7 cm. pH_i: 3.0

A la figura es pot veure com, per les diferents concentracions inicials, a l'inici de l'adsorció no es produeix una diferència significativa entre les relacions de concentracions entre l'entrada i la sortida de la columna i tot i que, es produeix una lleugera diferència en l'evolució de les dades de l'adsorció.

Discussió dels resultats

Tot i la baixa adsorció de l'alginat càlcic, cal tenir en compte la contribució del polímer en l'adsorció de crom quan s'utilitza rapa encapsulada. Aquesta adsorció és més important en els primers moments de contacte, fet especialment remarcable ja que, en els primers moments, les partícules de rapa que es troben a l'interior de la bola no són tant accessibles i, per tant, la contribució del polímer en l'adsorció del crom permet que el metall es pugui transportar per difusió cap a l'interior de les boles.

Si ens fixem en els resultats de la quantitat de metall adsorbit en les boles podem veure una clara relació entre aquest valor i la concentració inicial del metall. Per veure aquesta relació, a la figura 15, s'han representat els valors d'adsorció sobre els dos tipus de boles en funció de la concentració inicial.

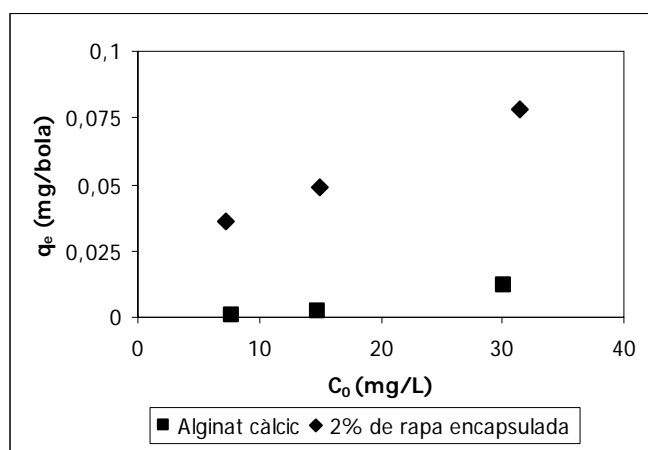


Figura 15. Adsorció de crom amb 2% rapa encapsulada i alginat càlcic en condicions d'equilibri en funció de la concentració inicial de l'afluent

Tal i com es pot veure a la figura, la quantitat de metall adsorbit per cada bola augmenta de forma lineal en funció la concentració de metall de la solució inicial, tant pel que fa a l'adsorció amb boles del 2% de rapa encapsulada com amb alginat càlcic. Aquest augment en l'adsorció es causat per l'augment de la quantitat de metall disponible en la solució que afavoreix la major adsorció de metall sobre el material.

També és important destacar l'important augment de l'adsorció que s'obté amb les boles de rapa encapsulada comparades amb les boles d'alginat però, aquests fet ja era previsible vist els resultats de l'extracció assolida en els assajos en continu. Si es

comparem aquests valors d'adsorció amb els experiments en discontinu o en columna, per les mateixes concentracions inicials, cal remarcar que es produeix un augment de l'adsorció per cada bola. A tall d'exemple, comentar que quan es van emprar boles de 2% de rapa encapsulada, l'adsorció de crom va augmentar de 0.011 a 0.036 mg/bola per la concentració inicial de 7.3 mg/L, de 0.020 a 0.049 mg/bola per la concentració 14.9 mg/L i de 0.032 a 0.078 mg/bola per 31.4 mg/L de Cr(VI) inicial. És evident que les capacitats d'adsorció obtinguts en els estudis en columna són més elevats que els obtingut en els estudis en "batch" ja que, l'adsorció en el material depèn de la concentració de la solució, i en les columnes, contínuament està passant una dissolució fresca que conté sempre la mateixa concentració de metall. (Sharma i Foster, 1995).

Si s'observa la relació entre l'evolució de la concentració i la variació de pH, es pot deduir que, quant més petita és la concentració de l'afluent i per tant, més elevada és l'adsorció de crom, es produeix major variació de pH. Aquesta relació entre l'adsorció de crom i la variació de pH es va determinar també en els estudis realitzats en discontinu, tal com es va determinar en l'estudi d'extracció de Cr(VI) amb les boles de rapa encapsulada. Per altra banda, aquests resultats estan d'acord amb altres estudis d'adsorció de crom amb columna, com és el cas de l'adsorció amb turba, on després d'un augment inicial, el pH de l'afluent disminueix lentament fins recuperar el valor pH de l'alimentació fresca (Sharma i Foster, 1995).

Dels resultats d'aquest apartat podem concloure que, en les concentracions assajades, no es va assolir una eficàcia en l'eliminació del metall del 100%. Tal i com s'ha pogut observar, les corbes de trencament obtingudes no presenten la característica forma S habitual, i s'han obtingut unes corbes amb un pendent molt planer. Aquest fet pot estar causat per dos motius: primer de tot, que el cabal del flux no permeti un temps de contacte suficient entre els ions del metall de la solució i el material, i per tant, que no que s'assoleixi totalment l'equilibri entre les boles i la solució. Per altre banda, pot estar causat per una insuficient llargada del llit de la columna, que no permet que s'estableixin els equilibris necessaris per eliminar totalment el metall de la solució.

Cal remarcar que aquest tipus de corbes són semblants a les obtingudes en el cas de l'extracció de coure amb microorganismes encapsulats en d'alginat càlcic (Sag *et al.*, 1995). En aquest mateix estudi es va determinar que la difusió del metall cap a l'interior de les boles d'alginat suposava una important limitació en l'adsorció de metall.

Tractament de les dades

El procés d'adsorció sòlid - líquid en una columna es pot descriure en les següents etapes (Hand *et al.*, 1983, Zhou, 1992):

- Transport de solut en la fase líquida
- Transport de solut de la fase líquida a la fase sòlida a través de la capa límit
- Transport de solut dins la partícula
- Adsorció física o química del solut en la superfície interna de la partícula.

Aquests processos es modelen fent un balanç de matèria en la fase líquida i en la fase sòlida, per això fem les hipòtesis següents:

- El transport de solut en la fase líquida té lloc per convecció, es consideren negligibles les dispersió axial i radial en la columna.
- La transferència de matèria entre la fase sòlida i la fase líquida és proporcional al gradient de concentracions entre la fase líquida i la fase sòlida.
- Les partícules adsorbents són cossos esfèrics de mida i porositat uniformes.
- L'adsorció a la superfície interna de les boles és prou ràpida que sempre hi ha equilibri entre la fase sòlida i líquida i no actua com a factor limitant.
- La secció de contacte entre el solut i l'adsorbent és constant.

Tenint en compte aquestes suposicions, el model dinàmic de transport del sistema es pot descriure amb la següent equació:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} - k_f \frac{V_b}{V_l} (q_{ez} - \bar{q}_z) \quad (6)$$

on C és la concentració de solut en la fase líquida (mg/L), v és la velocitat intersticial (cm/h), z és l'alçada de la columna (cm), k_f és el coeficient de transferència de matèria (cm²/h), V_b és el volum ocupat per les boles, V_l és el volum (L) ocupat pel fluid ($V_c = V_b + V_l$), q_{ez} és la quantitat de solut adsorbit per unitat de volum de bola d'alginat (mg/L), corresponent a la concentració C a una alçada z (cm) i \bar{q}_z la capacitat mitjana a una alçada z . Per calcular q_{ez} es suposa que, en les condicions d'equilibri, el procés d'adsorció segueix una isoterma de Langmuir i el càlcul es realitza amb la següent equació:

$$q_{ez} = \frac{q_m b C(t, z)}{1 + b C(t, z)} \quad (7)$$

on q_m és la capacitat màxima d'adsorció (mg/L) i b l'afinitat del sorbent cap al metall (L/mg).

Per calcular \bar{q}_z s'ha utilitzat l'expressió:

$$\bar{q}_z(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R q_z(r, t) r^2 dr \quad (8)$$

on R és el radi de la bola adsorbent, $q_z(r, t)$ és la quantitat de solut adsorbit en la posició r (cm) a l'interior de la bola a temps t (h).

L'equació (6) es troba en les següents condicions de d'entorn:

$$\begin{aligned} C(t,0) &= C_0 \quad t \geq 0 \\ C(0,z) &= 0 \quad 0 \leq z \leq H \end{aligned}$$

on C_0 és la concentració inicial i H l'alçada total de la columna (cm).

Els model més utilitzats per descriure la dinàmica de difusió en estat no estacionari s'expressen amb equacions basades amb la llei de Fick. Un dels models més utilitzats per descriure els processos d'adsorció és el model de difusió homogènia. Aquest model es pot descriure amb la següent equació:

$$\frac{\partial q_z}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_z}{\partial r} \right) \quad (9)$$

on q_z és la capacitat mitjana a una alçada z , D_e és el coeficients de difusió efectiva (cm^2/h). Aquesta equació es troba en les següents condicions inicials i de contorn:

$$\begin{aligned} q_z(0,r) &= 0 & 0 \leq r \leq R \\ \left(\frac{\partial q_z}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0 & t \geq 0 \\ \left(\frac{\partial q_z}{\partial t} \right)_{r=R} &= k_f (q_{ez} - \bar{q}_z) & t \geq 0 \end{aligned}$$

on la darrera de les condicions representa la transferència de matèria entre la fase líquida i la fase sòlida.

S'ha emprat un mètode explícit en diferències finites per aproximar la solució del model i el mètode del gradient reduït generalitzat (GRG) per minimitzar la suma d'errors quadràtics (SSR) i obtenir una aproximació dels coeficients de difusió i transferència de matèria i les capacitats màxima i afinitat en cada cas (Hoffman, 1992).

$$SSR = \sum_{i=1}^N (C_{\text{exp}}(t_i) - C(t_i, H))^2$$

Les dades experimentals obtingudes en l'estudi d'adsorció de Cr(VI) en boles de 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic es van tractar amb aquest model. Es va calcular el coeficient de difusió del metall a l'interior de les boles (D_e) i el coeficient de transferència de matèria (K_f), coeficients que es presenten a la taula 4, juntament amb el valor de q_{max} de cada bola (expressat en unitats de volum de bola molla) i el valor de l'afinitat d'adsorció del metall, a cada concentració inicial.

Taula 4. Paràmetres d'adsorció calculats a través del model de columna a diferents concentracions inicial.

C_0 (mg/L)	D_e (cm^2/h)	K_f (1/h)	q_{\max} (g/L bola molla)	b (L/mg)
7.3	$2.38 \cdot 10^{-6}$	0.041	4.49	0.026
14.9	$4.44 \cdot 10^{-6}$	0.065	4.49	0.021
31.4	$3.50 \cdot 10^{-7}$	0.287	4.48	0.004

Els resultats de la taula mostren que el coeficient de difusió del metall a l'interior de les boles disminueix quan augmenta la concentració del metall, mentre que el coeficient de transferència augmenta amb la concentració. Els valor de q_{\max} obtingut amb el model és el mateix per a totes les concentracions inicials de crom, i ens indica la quantitat màxima de metall que podria adsorbir el material, expressat en unitats de volum de material adsorbent.

A partir de les dades experimentals i a través del model es pot representar com va evolucionant la concentració de la solució, en cadascuna de les alçades de llit de la columna, a mesura que augmenta el temps en que circula la solució. A tall d'exemple, a la figura 16 es presenta l'evolució de la concentració a l'interior de la columna en funció d'aquest dos paràmetres, per l'assaig realitzat a concentració inicial 7.3 mg/L.

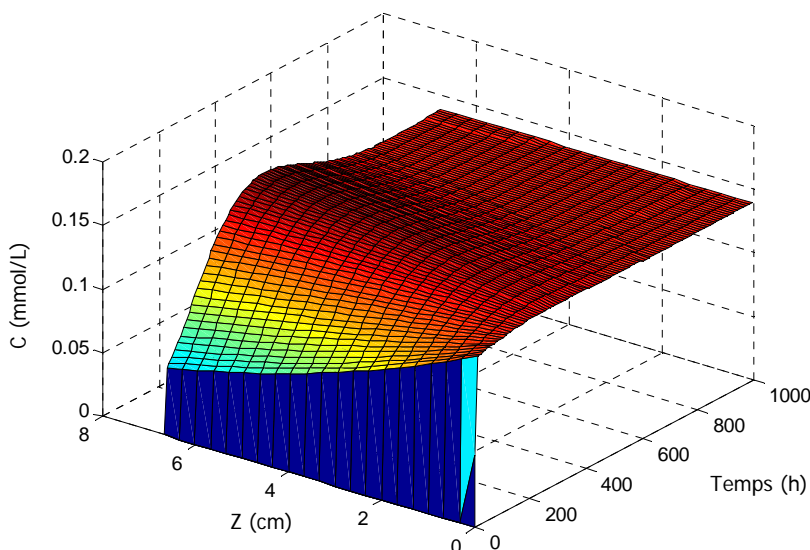


Figura 16. Evolució de la concentració de crom per diferents alçades de llit en funció del temps. Q :11mL/h. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 0.14 mmol/L

A la figura es pot veure com en el primer temps es produeix una progressiva disminució de la concentració a mesura que augmenta l'alçada de llit, i com aquesta concentració, a cada alçada, va augmentant a mesura que augmenta el temps i per

tant, el volum de solució que circula per l'interior de la columna fins a arribar a la saturació del material.

Per tal de veure com el model s'ajusta les dades experimentals, a la següent figura s'han representat les dades experimentals de la concentració de l'afluent a la sortida de la columna, juntament amb els valors calculats a partir dels paràmetres del model, per la mateixa concentració de 7.3 mg/L.

A la figura 17 es pot observar l'alt grau d'ajust del model a les dades experimentals. Cal assenyalar però, que el model en la seva evolució presenta un cert increment en el valor de la concentració de crom per a uns temps compresos entre 250-400 hores. Posteriorment, els valors de concentració decreixen fins assolir un valor constant a partir de 700 hores. Aquest valor constant coincideix amb el valor experimental. Val a dir doncs, que en aquests moments posteriors a l'equilibri l'evolució de la corba no reflecteix la realitat, tot i que es tracta d'un artefacte del model que, en la seva pròpia formulació, té en compte en tot moment l'equilibri adsorció/desorció i, petites diferències en els valors en fer els càlculs poden canviar de signe i evolucionar cap a valors superiors als experimentals. Al cap del temps, el model progressa de nou cap al valor real i assoleix la concentració experimental.

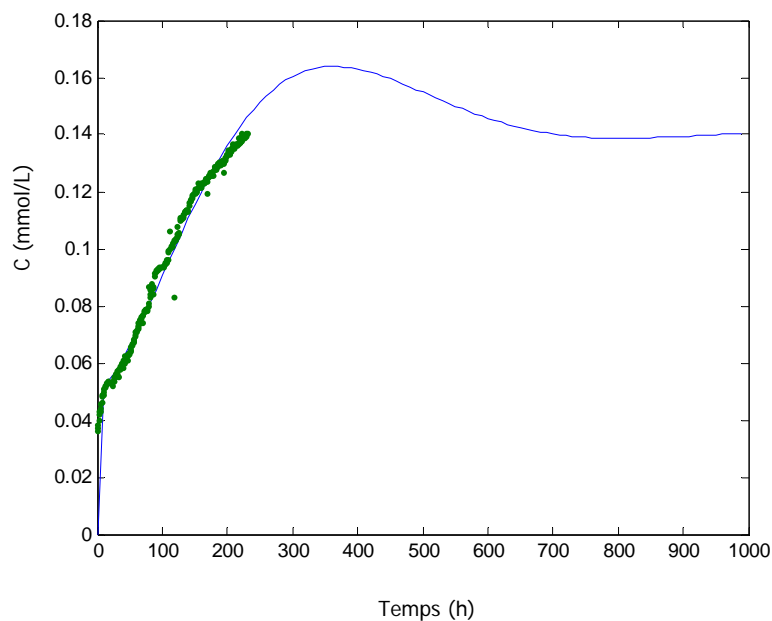


Figura 17. Concentració de crom a la sortida de la columna en funció del temps. Dades experimentals (símbols) i valors calculats a partir del model (línia). Q:11mL/h. Z: 6.7 cm [Cr(VI)]_i: 0.14 mmol/L

5.6.2.2. Efecte del cabal

Els resultats l'adsorció de Cr(VI) amb boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic emprant tres cabals diferents 5.5, 11 i 22 mL/h, es presenten a les figures 18, 19 i 20. En aquestes figures s'ha representat la concentració de crom i el pH de la solució en funció del volum de solució que va circular per l'interior de la columna.

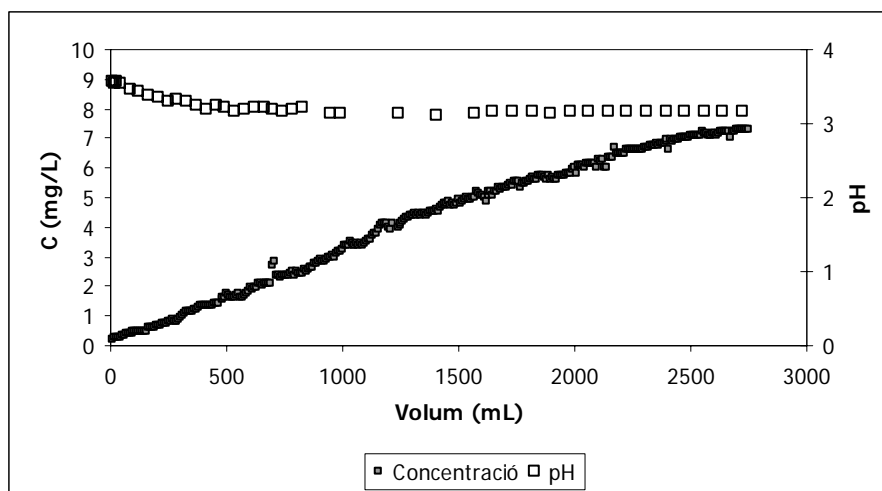


Figura 18. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. Q: 5.5 mL/h. Z: 6.7 cm $[\text{Cr(VI)}]_i$: 7.3 mg/L. pH_i : 3.0

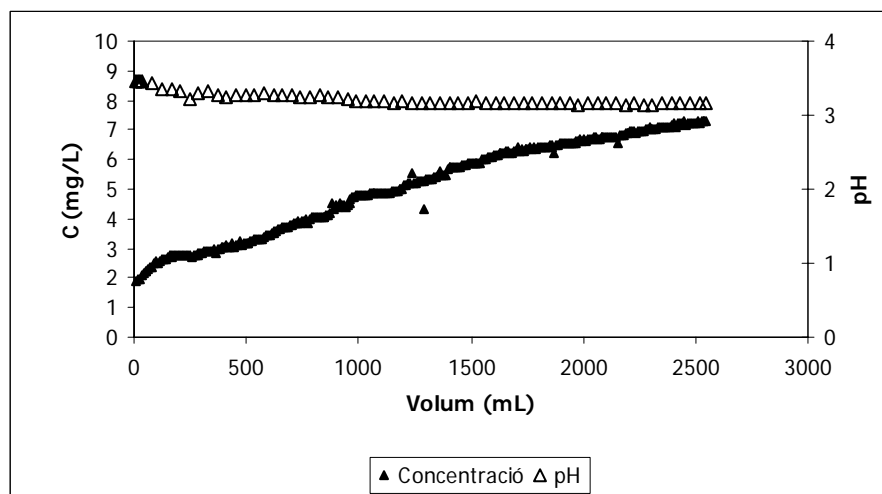


Figura 19. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. Q: 11 mL/h. Z: 6.7 cm $[\text{Cr(VI)}]_i$: 7.3 mg/L. pH_i : 3.0

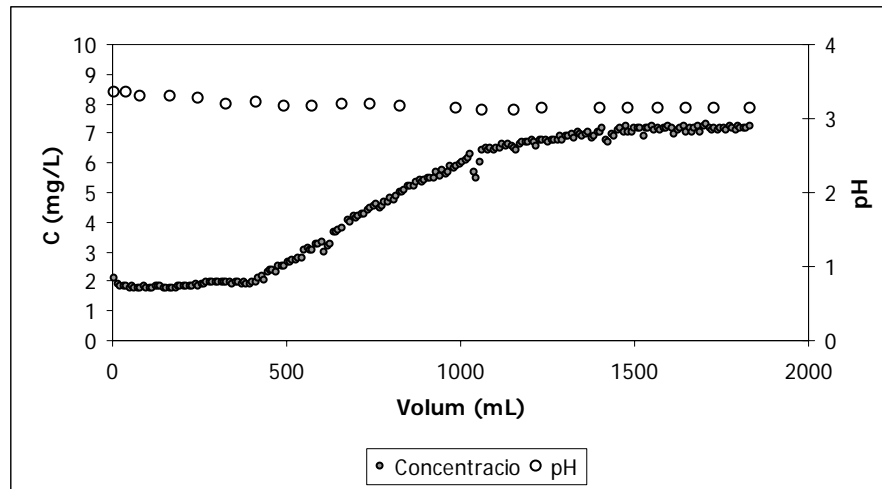


Figura 20. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. Q: 22 mL/h. Z: 6.7 cm $[Cr(VI)]_i$: 7.3 mg/L. pH_i : 3.0

En les tres figures podem veure importants diferències tant en l'evolució de les corbes com, principalment, en la concentració de crom a l'afluent de la sortida de la columna en les primeres fraccions recollides. En els dos cabals més petits assajats, en els primers volums recollits a la sortida de la columna, el material va extreure el 97% del metall introduït quan el cabal de la solució va ser de 5.5 mL/h, i el 74.4% pel cabal de 11 mL/h. En els volums recollits posteriorment, la concentració de crom va anar augmentant progressivament i de forma lineal a mesura que augmentava el volum de solució tractat. En el cas del cabal de 22 mL/h, la concentració de metall recollit en les primeres fraccions a la sortida de la columna es va mantenir pràcticament constant, amb una extracció del 71% del metall introduït a l'entrada de la columna, i no va ser fins que per l'interior de la columna havien circulat 396 mL de solució de crom que es va incrementar la concentració de metall a la sortida. A partir d'aquest volum, la concentració de crom va anar augmentant fins que va igualar la concentració de metall a l'entrada de la columna.

Si observem l'evolució del pH de la solució podem veure com, després d'assolir un valor màxim en la primera fracció recollida, el pH de la solució va disminuir progressivament a mesura que augmentava el volum d'afluent tractat, fins que es va recuperar el valor de pH de l'alimentació fresca. La màxima variació de pH que es va produir va ser de 0.43 unitats de pH pel cabal de 5.5 mL/h, 0.29 unitats en el cabal de 11 mL/h i 0.23 unitats el cabal de 22 mL/h. Aquesta diferent variació del pH en funció del cabal està relacionada amb el consum de protons durant l'adsorció de crom hexavalent i j es produeix més adsorció amb el cabal més petit.

Per observar amb més deteniment les diferències en l'adsorció de crom en funció del cabal, a la taula 5, es presenten els valors de concentració inicial (C_0) i de concentració de crom de la primera fracció recollida (C_1), el temps total fins a assolir l'equilibri (t_{total}), el volum de solució de Cr(VI) tractada (V_{total}), la massa de crom introduït a la columna (m_{total}) i adsorbida per la columna ($q_{columna}$) i la quantitat de metall adsorbit per cada bola (q_e).

Taula 5. Efecte de cabal en l'adsorció de crom amb 2% de rapa encapsulada en alginat calcic.

Q (mL/h)	C ₀ (mg/L)	C ₁ (mg/L)	t _{total} (h)	V _{total} (L)	m _{total} (mg)	q _{columna} (mg)	q _e (mg/bola)
5.5	7.3	0.23	496	2.73	19.91	8.01	0.042
11	7.3	1.87	230	2.53	18.46	5.80	0.030
22	7.3	2.10	83	1.83	13.32	2.78	0.014

A la taula es pot veure com a mesura que augmenta el cabal, augmenta la concentració de metall en el primer volum recollit i disminueix significativament el temps fins que s'assoleix l'equilibri i també el volum d'afluent tractat abans d'arribar a la condició d'equilibri. Observant els valors de quantitat de metall adsorbit per cada bola, podem veure com un augment del cabal va comportar menys adsorció de crom, fet atribuïble al menor temps de contacte entre sorbent i sorbat en el cas dels cabals més grans. (Aksu, 2002)

Per poder comparar les diferents dades, a la següent figura s'han representat les tres corbes de trencament conjuntes. Les dades de concentració s'han referit a la concentració inicial del metall (C/C_0) i s'han representat en funció del volum que va circular per la columna.

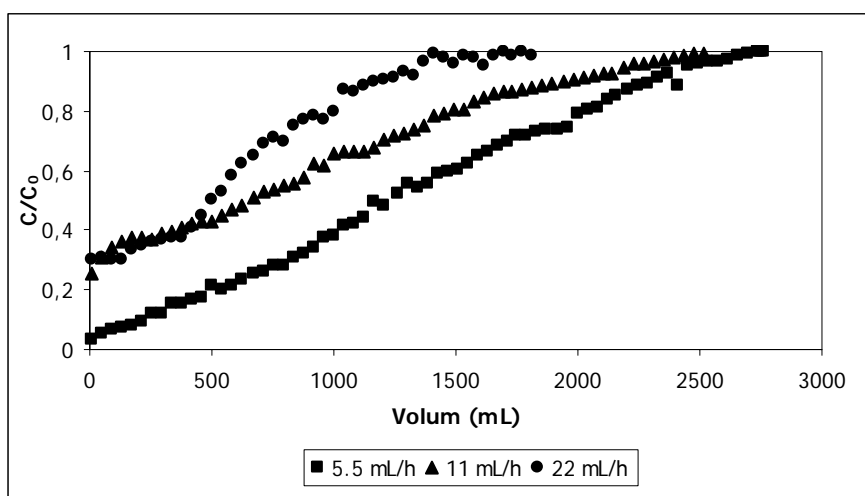


Figura 21. Corbes de trencament per l'adsorció de Cr(VI) amb 2% de rapa encapsulada per diferents cabals. pH_i: 3.0

En aquesta figura es pot veure la important diferència en l'evolució de la corba de trencament de l'assaig realitzat a cabal 22 mL/h, respecte a les corbes dels cabals més petits. L'efecte del cabal és important en la disminució de la concentració inicial del metall a la sortida de la columna, i per tant en l'adsorció d'aquest en les boles. També es pot veure com per als cabals més elevats, el pendent de la corba és més elevat, i aquest fet, comporta que el volum de solució que circula per l'interior de la columna abans d'assolir una situació d'equilibri sigui menor.

Els resultats dels mateixos assajos d'adsorció de crom en columna, però emprant boles d'alginat calcic, es poden veure a les figures 22,23 i 24. En aquestes figures

es presenta l'evolució de la concentració de crom i pH de la solució a la sortida de la columna per als mateixos cabals d'afluent emprats en l'assaig anterior.

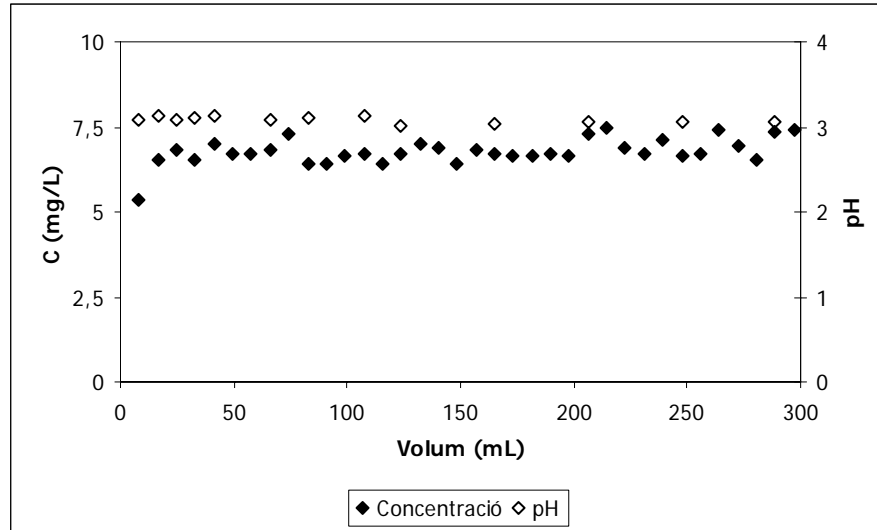


Figura 22. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb alginat càlcic. Q: 5.5 mL/h. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 7.3 mg/L. pH_i: 3.0

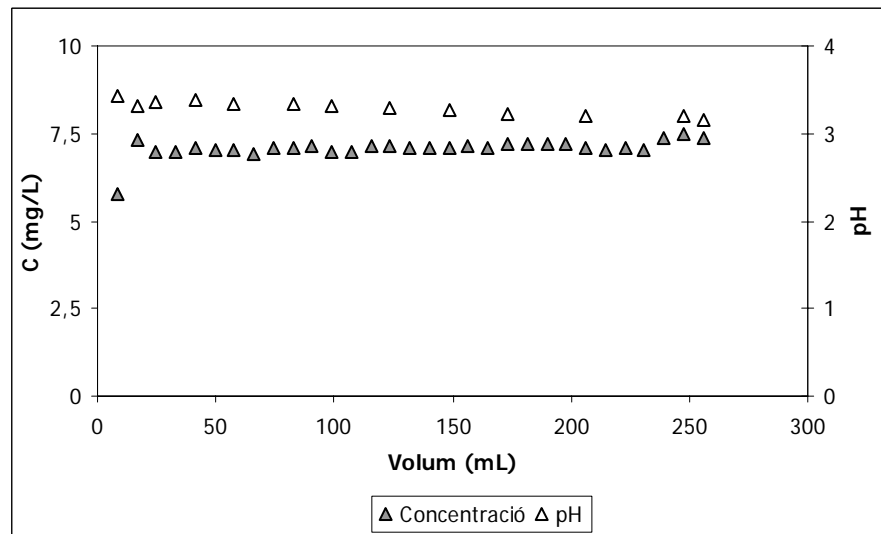


Figura 23. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb alginat càlcic. Q: 11 mL/h. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 7.3 mg/L. pH_i: 3.0

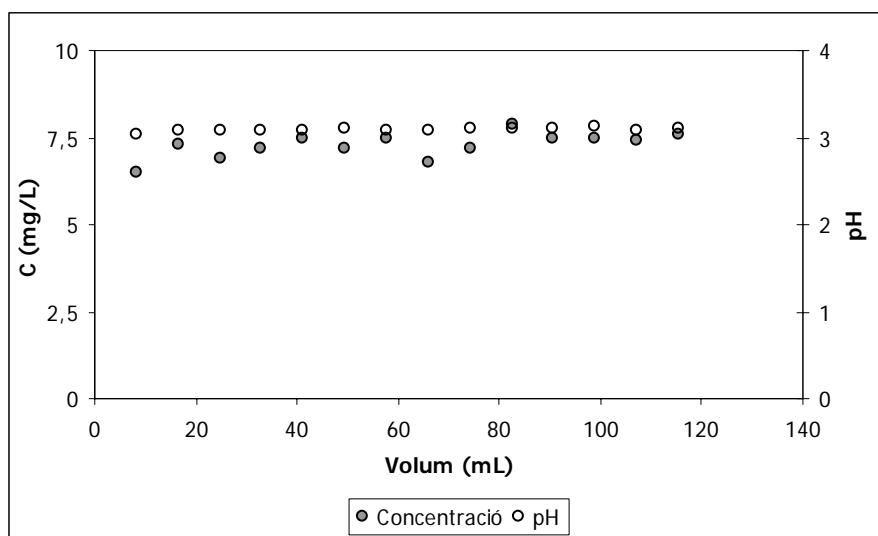


Figura 24. Concentració de crom i variació del pH a la sortida de la columna farcida amb alginat càlcic. Q: 22 mL/h. $[\text{Cr(VI)}]_i$: 7.3 mg/L. pH_i : 3.0

En les figures s'observa com, excepte en el primer volum recollit a la sortida de la columna, la concentració de crom a la sortida de la columna és lleugerament inferior a la de les altres fraccions. En la primera fracció a la sortida de la columna es va extreure el 25.4% del metall present en la solució amb el cabal de 5.5 mL/h, el 24.6% en el cabal de 11 mL/h i el 14.4% en el cabal de 22 mL/h. En els progressius volums recollits, la concentració de crom en solució va anar incrementant a mesura que augmentava el volum de solució per l'interior de la columna, fins que transcorregut un temps diferent per cada assaig, la concentració de crom a la sortida de la columna es va igualar a la de l'entrada.

Per veure amb detall les diferències en l'adsorció de crom en les boles d'alginat càlcic en funció del cabal, a la taula 6, es presenten els valors de concentració inicial (C_0) i de concentració de crom de la primera fracció recollida (C_1), el temps total fins a assolir l'equilibri (t_{total}), el volum de solució de Cr(VI) tractada (V_{total}), la massa de crom introduït a la columna (m_{total}) i adsorbida per la columna (q_{columna}) i la quantitat de metall adsorbit per cada bola (q_e).

Taula 6. Efecte de cabal en l'adsorció de crom amb boles d'alginat càlcic.

Q (mL/h)	C_0 (mg/L)	C_1 (mg/L)	t_{total} (h)	V_{total} (L)	m_{total} (mg)	q_{columna} (mg)	q_e (mg/bola)
5.5	7.3	5.38	55	0.302	2.21	0.61	0.0032
11	7.3	5.63	23	0.253	1.84	0.18	0.0010
22	7.3	6.27	5.2	0.115	0.84	0.06	0.0003

A la taula es pot veure com, en general, un augment del cabal provoca una menor diferència entre la concentració d'entrada i la de sortida de la columna en la primera fracció recollida i disminueix també el volum total d'afluent que ha circulat per l'interior de la columna abans d'assolir l'equilibri. Si ens fixem en la quantitat de metall adsorbit podem veure com un major cabal comporta una menor adsorció en el conjunt de la columna i en cadascuna de les boles.

Si observem les corbes de trencament obtingudes per cada cabal, referint la concentració de cada fracció a la concentració inicial de l'afluent, tal com es presenta a la figura 25, podem veure com les diferències entre les corbes són molt petites.

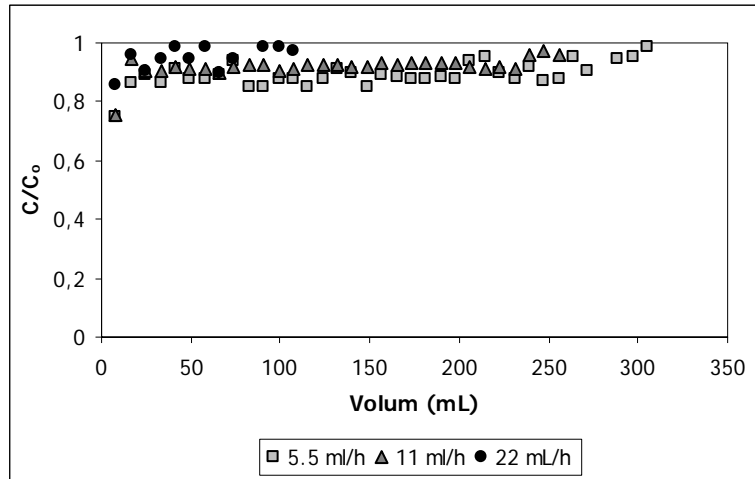


Figura 25. Corbes de trencament per l'adsorció de Cr(VI) amb AC de rapa encapsulada per diferents cabals. pH: 3.0

Com es pot observar, totes les corbes obtingudes en els tres cabals tenen un pendent molt baix i els valors s'aproximen molt a la unitat, indicant-nos la baixa adsorció de crom que s'assoleix amb aquest material en aquestes condicions. Tot i la baixa adsorció de crom obtinguda, cal considerar que el polímer també contribueix a l'adsorció de crom quan aquest material s'utilitza per encapsular la rapa.

Discussió dels resultats

Dels resultats obtinguts en l'estudi de l'efecte del cabal hem constatat com, efectivament, el cabal de circulació de l'afluent dins la columna és un paràmetre que influeix de forma important en el procés d'adsorció. Per tal de veure la relació entre la quantitat de metall adsorbit i el cabal d'entrada de la solució de metall, a la figura 26 s'han representat aquests valors.

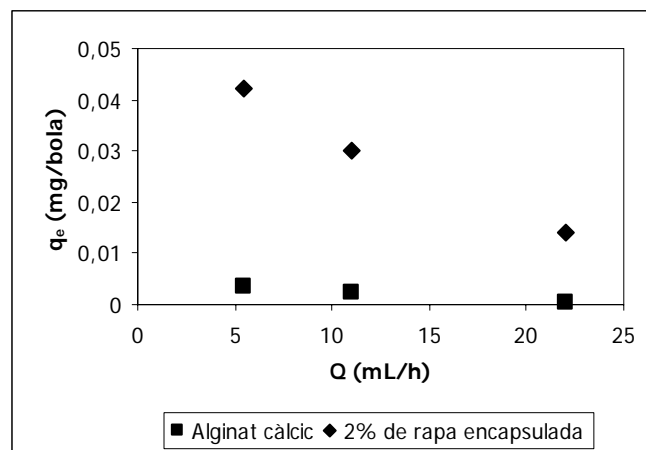


Figura 26. Adsorció de crom amb 2% rapa encapsulada i alginat càlcic en condicions d'equilibri en funció de la concentració del cabal de l'afluent.

A la figura es pot veure com un augment del cabal ha comportat una disminució de l'adsorció de metall en solució, a causa del menor temps de contacte de la solució amb el material adsorbent. De fet, el cabal de l'afluent i el temps de residència són paràmetres crítics en els processos d'adsorció en columnes, ja que l'adsorció depèn fortament del temps de contacte entre el metall i el material adsorbent.

Segons alguns autors (Zouboulis i Katsoyiannis, 2002), el fet que augmenti la capacitat d'adsorció quan s'incrementa el temps de residència indica que el procés d'adsorció de metall en el material adsorbent està controlat per la transferència de massa cap a l'interior de les boles, i no per la transferència externa. Per tant, sembla que el pas crític en la cinètica d'adsorció del crom amb les boles de rapa encapsulada en alginat càlcic és la difusió del metall cap a l'interior de les boles, i no el propi procés d'adsorció del crom a la part exterior del material adsorbent.

També s'ha observat que per una mateixa concentració inicial, l'augment del cabal provoca una disminució del volum total d'afluent tractat en la situació d'equilibri. En produir-se menys interacció entre el metall i el sorbent, la quantitat de metall adsorbit no és tant elevada i per tant, s'assoleix l'equilibri amb menys volum de solució de metall. Aquest fet ha quedat plenament demostrat en les corbes de trencament, que tenen un pendent més elevat quant més gran és el cabal i per tant, el material es satura més aviat i l'adsorció total és més petita. De fet, quan en els cabals més elevats s'observa una ràpida saturació del material i una baixa extracció de metall, les dues principals raons d'aquest comportament són que no hi ha suficient temps d'equilibri d'adsorció, i també que hi ha poca difusió del metall cap a l'interior de les boles, tal com han explicat alguns autors que han fet estudis d'extracció de metall en sistemes continus (Aksu *et al.*, 2002).

Finalment, en aquest apartat s'ha vist que l'adsorció de crom amb boles de 2% de rapa encapsulada amb un temps de contacte llarg, i per tant, amb cabals de circulació baixos, es possible eliminar quasi totalment el metall de la solució en la

primera fracció de volum. També s'ha observat que amb el cabal més elevat, tot i que en les primeres fraccions no s'extreu la totalitat de metall de la solució, s'obté una corba de trencament més similar a les característiques corbes de trencament en forma de S, ja que en les primeres fraccions de volum a la sortida de la columna, la concentració de metall es mantenia constant.

Tractament de les dades

Amb la finalitat de conèixer com evolucionava la concentració de metall a l'interior de la columna i conèixer la difusió del metall a l'interior de les boles, les dades d'adsorció de crom a diferents cabals d'afluent es van modelar amb el mateix model de columna emprat anteriorment.

El coeficient de difusió del metall a l'interior de les boles (D_e) i el coeficient de transferència de matèria (K_f) calculats per l'adsorció en boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic amb aquest model es mostren a la següent taula, juntament amb el valor de q_{\max} de cada bola (expressat en unitats de volum de bola molla) i el valor de l'afinitat d'adsorció del metall.

Taula 7. Paràmetres d'adsorció calculats a través del model de columna per diferents cabals.

Q (mL/h)	D_e (cm^2/h)	K_f (1/h)	q_{\max} (mg/L bola molla)	b (L/mg)
5.5	$2.34 \cdot 10^{-7}$	0.059	4.49	0.016
11	$2.38 \cdot 10^{-6}$	0.041	4.49	0.026
22	0.010	0.032	4.49	0.049

A partir de les dades experimentals i a través del model es pot representar com va evolucionant concentració de la solució en cadascuna de les alçades de llit de la columna, a mesura que augmenta el temps en que la solució circula per l'interior de la columna. A tall d'exemple, a la figura 27 es representa l'evolució de la concentració a l'interior de la columna en funció d'aquest dos paràmetres per l'assaig realitzat a un cabal de 5.5 mL/h.

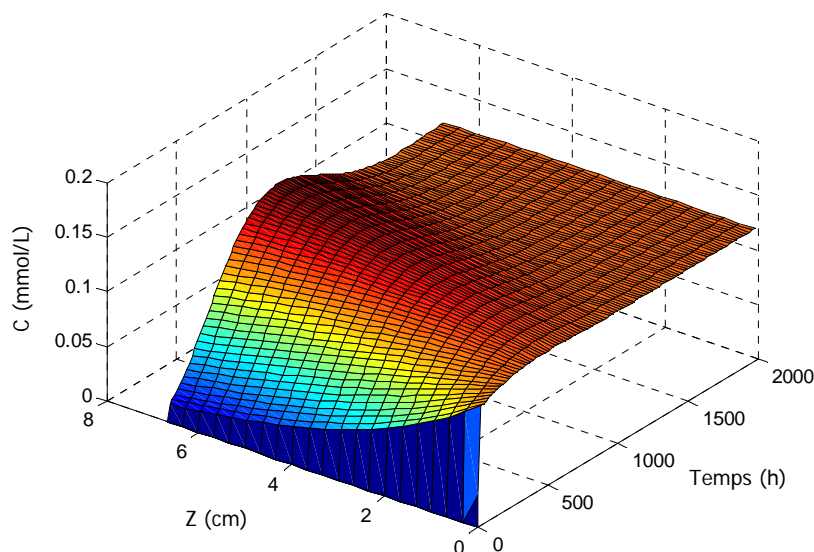


Figura 27. Evolució de la concentració de crom per diferents alçades de la columna en funció del temps. $Q: 5.5 \text{ mL/h}$. $Z: 6.7 \text{ cm}$. $[\text{Cr(VI)}]_i: 0.14 \text{ mmol/L}$

En la figura es pot veure una progressiva disminució de la concentració a mesura que augmenta l'alçada de llit en la primera fracció de volum de solució de metall que circula per l'interior de la columna. També es pot veure com la concentració de metall a cada alçada va augmentant progressivament a mesura que augmenta el temps fins que s'assoleix la saturació del material.

Per tal de veure com el model s'ajusta a les dades experimentals, a la següent figura es mostren les dades experimentals de la concentració de l'afluent a la sortida de la columna, en funció del temps, juntament amb els valors calculats a partir dels paràmetres del model i pel mateix cabal que el representat a la figura 27.

En aquesta figura es pot observar com el model de columna proposat ajusta correctament les dades experimentals tot i que, en la corba teòrica, s'observa el mateix fenomen que en el cas anterior. En la figura s'observa, també, com amb les dades calculades a través del model, la concentració a la sortida de la columna evoluciona cap a valors superiors als experimentals en el moment d'assolir la concentració d'equilibri. Posteriorment els valors del model corregeixen el desajust i tornen a la concentració inicial experimental.

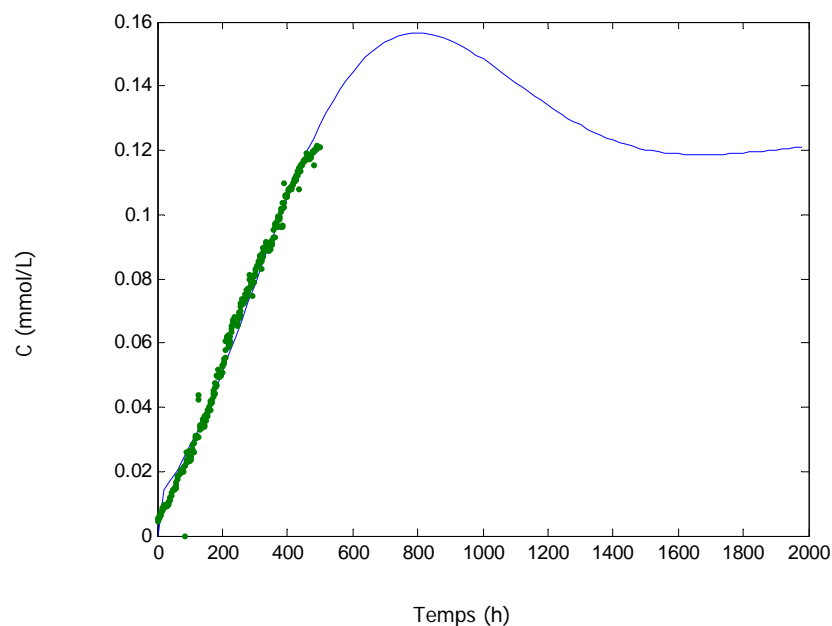


Figura 28. Concentració de crom a la sortida de la columna en funció del temps. Dades experimentals (símbols) i valors calculats a partir del model (línia). $Q:5.5\text{mL/h}$. $[\text{Cr(VI)}]_i: 0.14\text{ mmol/L}$

5.5.2.3.Efecte de l'alçada de llit

Els resultats d'adsorció de Cr(VI) amb boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic emprant diferents alçades de llit, 2.5, 3.0 i 6.7 cm, es presenten a les figures 29, 30 i 31. En aquestes figures s'ha representat la concentració de crom en funció del volum de solució que va circular per l'interior de la columna per un cabal d'11 mL/h.

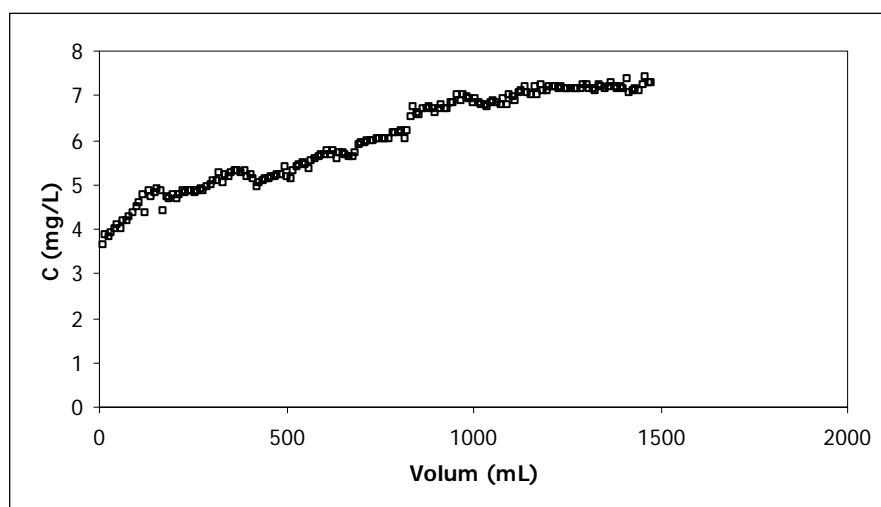


Figura 29. Concentració de crom a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. $Q: 11\text{ mL/h}$. $[\text{Cr(VI)}]_i: 7.3\text{ mg/L}$. $\text{pH}_i: 3.0$. $Z:2.5\text{ cm}$.

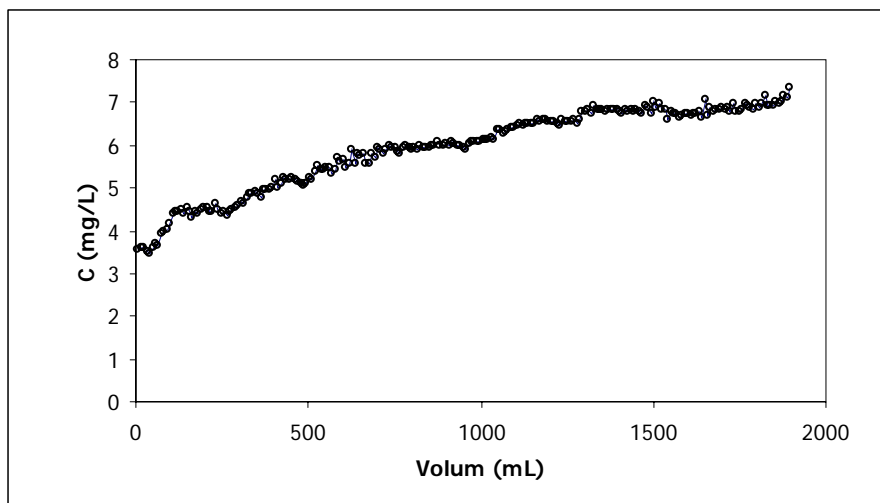


Figura 30. Concentració de crom a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. Q: 11 mL/h. [Cr(VI)]_i: 7.3 mg/L. pH_i: 3.0. Z:3.0 cm.

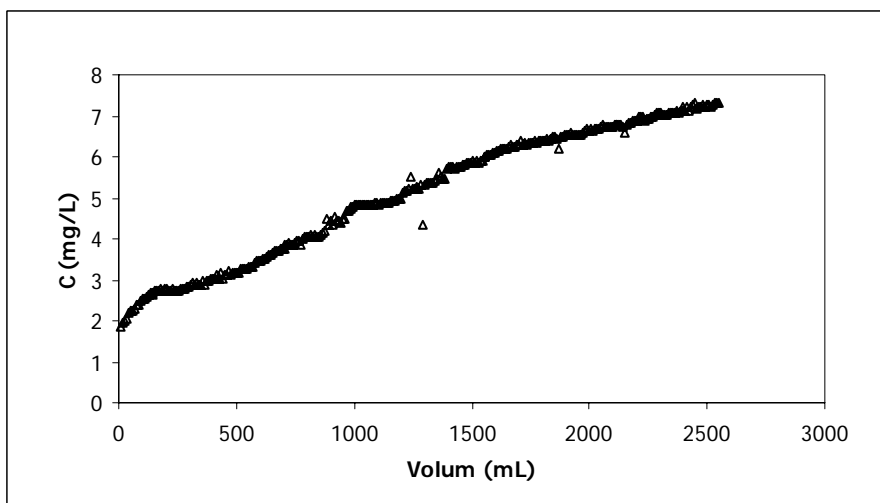


Figura 31. Concentració de crom a la sortida de la columna farcida amb 2% de rapa encapsulada. Q: 11 mL/h. [Cr(VI)]_i: 7.3 mg/L. pH_i: 3.0. Z:6.7 cm.

Si observem amb atenció les tres figures podrem veure com, realment, l'alçada de llit no fa variar substancialment la forma de la corba, però sí va variar de forma important la quantitat d'afluent tractat ja que, amb una major alçada de columna va augmentar també el volum d'afluent tractat abans que la columna arribés a saturar-se. També va variar de forma important la concentració inicial de les primeres fraccions a la sortida de la columna de forma que, una major alçada de columna, va derivar en una menor concentració de metall a la sortida de la columna.

Per observar amb més deteniment les diferències en l'adsorció de crom en funció de l'alçada de llit, a la taula 8 es presenten els valors de concentració inicial (C_0) i

de concentració de crom de la primera fracció recollida (C_1), el temps total fins a assolir l'equilibri (t_{total}), el volum de solució de Cr(VI) tractada (V_{total}), la massa de crom introduït a la columna (m_{total}) i adsorbida per la columna ($q_{columna}$) i la quantitat de metall adsorbit per cada bola (q_e).

Taula 8. Efecte de l'alçada del llit en l'adsorció de crom amb 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic per un cabal d' 11 mL/h .

Alçada llit (cm)	C_0 (mg/L)	C_1 (mg/L)	t_{total} (h)	V_{total} (L)	m_{total} (mg)	$q_{columna}$ (mg)	q_e (mg/bola)
2.5	7.3	3.65	134	1.47	10.76	1.72	0.017
3.0	7.3	3.55	172	1.89	13.81	2.38	0.018
6.7	7.3	1.87	230	2.53	18.46	5.80	0.030

Tal com era d'esperar, un augment en l'alçada de llit de la columna va comportar un augment del temps total i volum d'afluent tractat abans d'assolir l'equilibri. Per tant, també la quantitat de metall introduït dins la columna va ser més elevada, així com la quantitat total adsorbida pel material a l'interior de la columna, ja que amb l'alçada de llit augmenta, evidentment, la quantitat d'adsorbent. En fixar-se en la quantitat de metall adsorbit per cada bola s'observa que aquest valor també va augmentar lleugerament amb l'alçada de llit. Aquest fet també ha estat observat en altres estudis on s'ha demostrat que la capacitat d'adsorció del material augmenta lleugerament quan augmenta l'alçada de llit (Ko *et al.*, 2002).

A la següent figura es presenten les corbes de trencament per cada alçada de llit, expressant la concentració de cada fracció respecte la concentració inicial de l'afluent. En aquesta figura es poden veure les diferències en les corbes de trencament per cada alçada de llit.

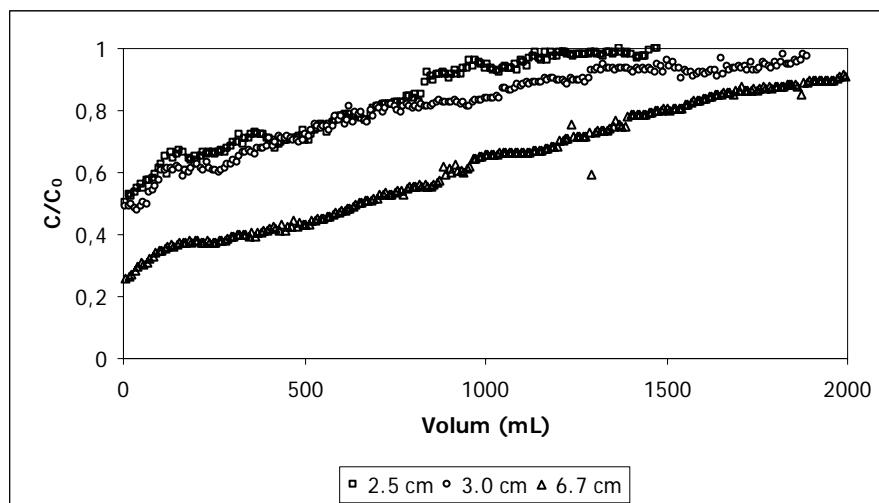


Figura 32. Corbes de trencament per l'adsorció de Cr(VI) amb 2% de rapa encapsulada per diferents alçades de llit. pH_i: 3.0

A la figura es pot veure com l'evolució de les corbes obtingudes a diferents alçades de llit presenten un pendent molt semblant però, amb l'alçada de llit més curta la corba de trencament s'inicia a un valor de relació de concentració més elevat i finalitza en un volum d'afluent tractat més baix.

Tractament de les dades

Per tal de determinar una relació entre l'alçada de la columna i el temps d'operació, relació que pot permetre modelar el procés de cares a la possible variació de les condicions experimentals. Per tal de fer una primera aproximació als models de disseny es va emprar el model Bed Depth Service Time (BDST) (Temps de Servei de l'alçada de llit) (Ko *et al.*, 2002), per tal de determinar la relació entre diferents paàmetres d'operació de la columna.

L'objectiu de les operacions en columnes de llit fix és de reduir la concentració d'un afluent de forma que a la sortida de la columna la concentració no superi un valor determinat, anomenada concentració de trencament (C_b). El model BDST, desenvolupat per Bohart i Adams (1920), proposa una relació entre l'alçada de llit (Z) i el temps en que s'assoleix la concentració de trencament, temps que es considera el temps de servei de la columna (t). El temps d'operació es relaciona amb els paràmetres de procés segons la relació:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) = \ln(e^{KN_t Z/v} - 1) - kC_0 t \quad (9)$$

On C_0 és la concentració inicial (mg/L), K és un paràmetre cinètic (mg/h), N_t és la capacitat volumètrica del llit (mg/L) i v la velocitat lineal del flux a l'interior de la columna (cm/h).

Com que el terme exponencial sol ser normalment més elevat que la unitat, el valor de la unitat de la dreta dins el parèntesi de l'equació (9) es considera negligible. A partir d'aquesta consideració, Hutchins (1973) va proposar que s'establís una relació lineal entre el temps de servei i l'alçada de la columna, tal com es mostra a l'equació:

$$t = \frac{N_t Z}{C_0 v} - \frac{1}{kC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \quad (10)$$

L'alçada crítica del llit, Z_0 és l'alçada teòrica d'adsorbent suficient per prevenir que a la sortida de la columna la concentració superi el valor C_b a $t=0$. Considerant a $t=0$, $Z=Z_0$ es pot obtenir de l'equació (10):

$$Z_0 = \frac{v}{kN_t} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \quad (11)$$

A partir de l'equació (6) t i Z es poden relacionar a través d'una recta

$$t = m_x Z + C_x \quad (12)$$

on m_x és el pendent, i correspon a :

$$m_x = \frac{N_t}{C_0 v}$$

i l'ordenada a l'origen correspon a:

$$C_x = -\frac{1}{kC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$$

Les constants N_t i K es determinen experimentalment representant gràficament el temps de servei (t) versus l'alçada de la columna (z). La representació d'aquestes dades s'ha ajustat correctament a una recta, amb un pendent constant m_x .

A partir de les dades experimentals obtingudes en els assajos realitzats a tres diferents alçades de llit, es va voler trobar la relació entre els dos paràmetres (temps de servei-alçada de columna), per les condicions experimentals concretes de l'assaig. En aquest cas es va escollir el valor de C_b de 4 mg/L, valor que representa aproximadament el 50% de la concentració inicial de la solució a l'entrada de la columna. Representant la relació de temps de servei enfront alçada de la columna obtingut experimentalment es va obtenir una recta, tal com es pot observar a la següent figura.

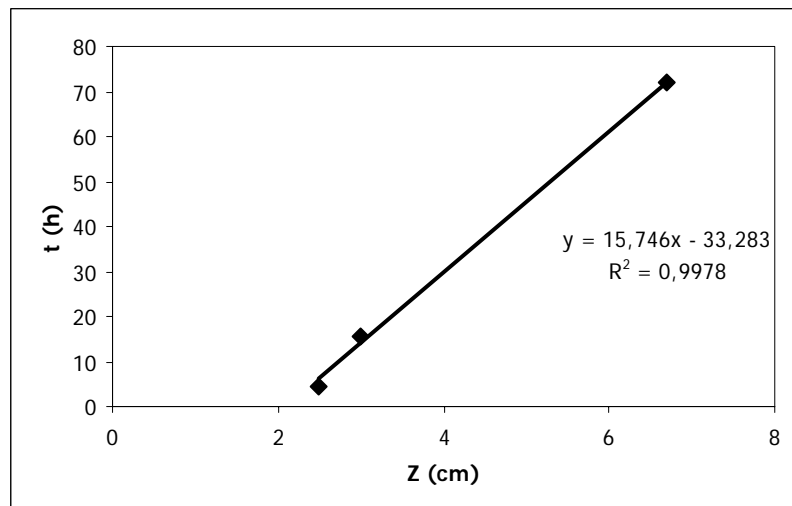


Figura 33. Relació temps de servei i alçada de llit segons model BDST

A la figura es pot veure com la relació entre el temps de servei i l'alçada de la columna dels tres assajos realitzats segueix una relació lineal. Amb un alt coeficient de correlació, tal com es pot veure a la taula 9. En aquest cas però, el valor de l'ordenada a l'origen hauria de ser molt proper a zero, ja que el valor de C_b escollit és proper al 50%. Altres investigadors que han utilitzat com a punt de

trencament el 50% de la concentració inicial han observat que en alguns casos l'ordenada a l'origen no passava pel punt zero, i han atribuït aquesta diferència a la complexitat dels mecanismes d'adsorció que participen en el procés (Sharma i Forster, 1995; 1996; Ko *et al.*, 1999; Zouboulis i Katsoyiannis, 2002). Aquesta podria ser la raó que en la recta obtinguda l'ordenada en l'origen talli en un valor distant del punt zero.

A partir de la seva equació de la recta obtinguda es van calcular les constants de l'equació (10), la capacitat volumètrica del llit (N_t) i la constant cinètica (K). Aquest valor, juntament amb els coeficient de correlació de la recta obtingut, es presenten a la taula següent:

Taula 9. Constants del procés d'adsorció de crom en boles del 2% de rapa encapsulada en alginat càlcic en columna calculades amb el model BDST.

Cabal (mL/h)	N_t (mg/L)	K (L/mg h)	R^2
11	1608.6	$7.80 \cdot 10^{-4}$	0.998

A partir dels valors de la taula 9, i substituint en les diferents equacions del model es poden calcular diferents paràmetres de disseny i funcionament de la columna. D'entrada, es va calcular, a través de l'equació (11), l'alçada mínima (Z_0) que hauria de tenir la columna per a que la concentració inicial de la primera fracció recollida fos superior al punt de trencament estipulat com a C_b : 4 mg/L. El valor de l'alçada mínima obtingut a través de l'equació va ser Z_0 : 2.1 cm, valor lleugerament inferior a l'utilitzat experimentalment.

També amb els valors N_t i K de la taula 9 es va establir que la relació empírica del sistema estudiat tindria per equació:

$$t = \frac{1608.6Z}{C_0 v} - \frac{1}{7.80 \times 10^{-4} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (13)$$

Una vegada coneguda aquesta relació, i suposant que N_t i K es mantenen constant dins un rang de valors propers, es pot calcular el temps de servei de la columna per a cada modificació de la de l'alçada de llit (Z), concentració inicial (C_0), concentració de trencament (C_b) o velocitat del flux (v), a través de l'equació (13).

A partir d'aquesta equació (13) del model es van calcular els temps de servei teòrics de la columna pels diferents cabals assajats i per les diferents concentracions inicials utilitzades en aquest capítol, fixant l'alçada de la columna (Z :6.7 cm) i la concentració de trencament (C_b :4 mg/L). Els resultats dels valors calculats a través del model, juntament amb els valors de temps de servei determinats experimentalment a partir de les corbes de trencament mostrades anteriorment, es presenten a la següent taula.

Taula 10. Temps de servei experimental i calculats per diferents paràmetres d'operació. Z: 6.7 cm. C_b : 4 mg/L.

Q (mL/h)	C_0 (mg/L)	Temps servei experimental (h)	Temps servei calculat amb model BDST (h)
5.5	7.3	210	176
11*	7.3*	72*	72*
22	7.3	40	19
11	14.9	22	0
11	31.4	1	0

*Dades utilitzades per determinar l'equació del model BDST.

Observant els resultats de la taula podem veure com els valors experimentals i calculats a través del model difereixen sensiblement en tots els casos. Aquest fet ens corrobora que la simplicitat del model BDST no té en compte algunes de les complexitats derivades dels possibles mecanismes que intervenen en el procés d'adsorció. De fet, el model BDST considera que l'adsorció té lloc únicament a la superfície i no té en compte la difusió del sorbat cap a l'interior de l'adsorbent (Ramalho, 1983). Precisament en aquest treball s'ha determinat que la difusió és un fenomen amb una elevada participació en l'adsorció del metall en les boles i aquest podria ser un dels principals motius de les divergències trobades a la taula. Per exemple, si ens fixem en l'assaig realitzat a cabal més petit (5.5 mL/h), en el que el temps de residència del fluid a l'interior de la columna va ser més elevat i per tant es va produir difusió, la columna es va saturar a un major temps de servei que el calculat amb el model.

Si ens fixem també en els valors de l'assaig a concentració inicials 14.9 mg/L i 31.4 mg/L, el temps de servei calculat amb el model va donar resultats negatius, indicant que no era possible assolir un C_b inferior a 4 mg/L. En aquest cas, tot i que el cabal utilitzat va ser el doble que en el cas anterior (11 mL/h) i per tant, els temps de residència del fluid a la columna van ser menors, també es va produir difusió cap a l'interior de les boles donant com a resultat uns temps de servei experimentals lleugerament superiors als obtinguts amb el càlcul del model.

Discussió dels resultats.

En aquest estudi preliminar d'adsorció de crom en columna amb boles del 2% de rapa encapsulada s'ha evidenciat la importància del disseny dels paràmetres d'operació d'una columna i s'ha determinat com, efectivament, una disminució del cabal d'operació, un augment de concentració o bé un augment de l'alçada de la columna provoca un augment de l'adsorció de metall en el material adsorbent.

Les dades experimentals dels assajos realitzats a diferents cabals i diferents concentracions inicials que s'han modelat a través dels models de transport i difusió en columna han demostrat la importància de la difusió en el nostre sistema. Amb la comparació de les dades experimentals i les dades calculades a partir del model s'ha posat en evidència un bon ajust del model a les dades experimentals. Tot i això, cal

remarcant la diferència observada en els valors de concentració en el moment d'assolir l'equilibri tot i que, a temps superiors, el model corregeix aquest desajust i assoleix de nou el valor experimental. Aquest desajust es degut a la pròpia formulació del model, ja que aquest té en compte en tot moment l'equilibri entre l'adsorció i la desorció i petites diferències en els valors al fer els càlculs poden canviar de signe i provocar l'evolució cap a valors més elevats de concentració que els experimentals.

Les dades experimentals modelades amb el model de columna BDST han permès obtenir una equació empírica per calcular el temps de servei de la columna en funció de diferents paràmetres d'operació. Els resultats de les dades experimentals i dels valors calculats amb el model BDST mostren diferències significatives. Tot i això, la utilització d'un model de disseny senzill com el model BDST ha permès detectar algunes de les dificultats que pot comportar aplicar models en el nostre sistema, i ha evidenciat la necessitat d'utilitzar models més ampliats que tinguin en consideració la complexitat del nostre sistema sorbat-adsorbent per poder-lo utilitzar com un model que permeti escalar des de columnes de laboratori a unitats de planta.

En aquest capítol també s'ha constatat que la llargada de la columna no era suficient per obtenir una adsorció efectiva de metall ja des del començament de l'operació, en les condicions de cabal i de concentració de metall utilitzades. Caldrà doncs, en un futur, optimitzar les condicions experimentals per tal millorar l'eficiència del procés.

5.6.REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Aksu, Z., Gönen, F. i Dermircan, Z. (2002). Biosorption of chromium (VI) ions by Mowital[®]B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochem.* 38:175-186.

Hand, DW., Crittender, JC. i Thacker, WE. (1983). User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model. *J Environ Eng.* 109 (1): 82-101.

Hoffman, J.D. (1992). *Numerical Methods for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, Inc, New York, USA.

Ibañez, P., Umetsu, Y. (2002). Potential of protonated alginate beads for heavy metal uptake. *Hydrometallurgy.* 64:89-99.

Ko, DCK., Lee, VKC., Porter, JF. i McKay, G. (2002). Improved design and optimization models for fixed bed adsorption of acid dye and zinc ions from effluents. *J Chem Technol Biotechnol.* 77: 1289-1295.

McKay, G i Allen, S.J. (1997). *Biosorbents for metal ions*. Ed J.Wase and C. Foster. Taylor & Francis Ltd.London UK.

Melo, JS. i D'Souza, SF. (2004). Removal of chromium by mucilaginous seeds of *Ocimum basilicum*. *Bioresour Technol.* 92(2):151-5.

Pandey, AK., Pandey, SD., Misra, V. i Srimal, AK. (2003). Removal of chromium and reduction of toxicity to Microtox system from tannery effluent by the use of calcium alginate beads containing humic acid. *Chemosphere.* 51: 329-333.

Sharma, DC. i Foster, CF. (1996). A comparison of the sorptive characteristics of leaf mould and activated carbon columns for the removal of hexavalent chromium. *Process Biochemistry.* 31 (3): 213-218.

Sharma, DC. i Foster, CF. (1995). Column studies into the adsorption of chromium (VI) using sphagnum moss peat. *Bioresource Technol.* 52: 261-267.

Sag, Y., Nourbaksh, M., Aksu, Z. i Kutsal, T. (1995). Comparison of Ca-alginate and immobilized *Z. ramigera* as sorbents for copper (II) removal. *Process Biochemistry.* 30(2): 175-181.

Sumathi, K M S., Mahimairaja, S. i Naidu, R. (2005). Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent . *Bioresource Technology.* 96(3):309-316.

Tan, WT., Ooi, ST. i Lee, CK. (1993). Removal of chromium (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibers. *Environ Technol* 14: 270-282.

Treybal, RE. (1990). Operaciones de transferencia de masa. 2a Ed. Mc-Graw-Hill. Madrid. Cap.11.

Volesky, B. (2003). Sorption and biosorption. Ed. B. Volesky Montreal, Canada. BV Sorbex, Inc.

Zhou, ML. (1992). Modélisation de l'Adsorption sur Charbon Actif. Thèse Docteur, no. 724, Université de Rennes I, França.

Zouboulis, AI. i Katsoyiannis, IA. (2002). Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads. Ind Eng Res. 41:6149-6155.

CONCLUSIONS

6.CONCLUSIONS

Els resultats dels treballs recollits en la present memòria permeten d'extreure les següents conclusions.

- Els residus de pinyol d'oliva han resultat ser efectius en l'adsorció de Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II). La major adsorció dels metalls es va produir a pHs d'equilibri propers a la neutralitat. Cal destacar que el pH de les solucions de metalls preparades inicialment a $\text{pH} > 3$ assolien un valor final proper a la neutralitat després del contacte amb el material. Per sota d'aquest valor pH l'adsorció de metall va ser menyspreable.
- L'adsorció dels metalls en pinyol d'oliva es produeix en dues etapes. En una primera etapa els metalls s'adsorbeixen molt ràpidament. En menys de 60 minuts ja s'ha produït la major adsorció d'aquests en el material. En una segona etapa, l'adsorció augmenta lenta i progressivament fins assolir l'equilibri. L'equilibri s'assoleix a les 2 hores en el cas del Cu(II), Ni(II) i Pb(II) mentre que en el cas del Cd(II) són necessàries 10 hores.
- La cinètica d'adsorció dels quatre metalls en el pinyol d'oliva segueix el model cinètic de pseudo-segon ordre. Els metalls s'adsorbeixen a una velocitat diferent, essent l'ordre de velocitat de major a menor: $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)}$.
- Els ions Na^+ i els ions Cl^- en solució provoquen una davallada important de l'adsorció de tots els metalls. Els primers a causa de la competència entre aquest catió i els cations dels metalls pels llocs actius de l'adsorbent i els segons perquè formen clorocomplexos amb tots els metalls estudiats i causen la disminució de metall lliure en la solució.
- Les dades experimentals de les isoterms corresponents als quatre metalls segueixen molt bé tant al model d'isoterma de Langmuir com el de Freundlich. Tot i això, el model de Langmuir ajusta millor l'adsorció de Cu(II), Ni(II) i Pb(II), mentre que el model de Freundlich ajusta millor les dades d'adsorció de Cd(II).
- La capacitat màxima d'adsorció del pinyol d'oliva pel Cd(II) (7.21×10^{-5} mol/g), és superior a la que presenta pels altres metalls, seguida per la capacitat pel Pb(II) (5.28×10^{-5}), pel Ni(II) (4.03×10^{-5} mol/g) i finalment pel Cu(II) (3.73×10^{-5} mol/g). Contràriament, el material presenta una major afinitat pel Ni(II), Cu(II) i el Cd(II), tot i ser el metall adsorbit en major quantitat, és pel que el material presenta una menor afinitat.
- Les dades de les isoterms de les mescles binàries es poden modelar segons el model ampliat de Langmuir. Les capacitats màximes calculades a través del model coincideixen en gran mesura amb les calculades quan el metall s'adsorbeix de forma individual. La suma de les capacitats màximes d'adsorció dels dos metalls en mescla binària dona en tots els casos un valor proper a

10×10^{-5} mol/g, valor que podria representar la capacitat màxima total que té el pinyol d'oliva.

- Amb els agents reextractants utilitzats després de tres contactes només es va desorbir el 50% del metall adsorbit en el pinyol.
- El pinyol d'oliva presenta una elevada capacitat de bescanvi catiònic (0.3 meq/g). Dels resultats obtinguts en l'adsorció dels diferents metalls es desprèn que el mecanisme de bescanvi iònic és el més important en el cas de l'adsorció de Ni(II) i Cu(II) i que en el cas del Cd(II) i el Pb(II) cal considerar altres tipus de mecanismes a part del bescanvi iònic.
- Els espectres obtinguts amb la tècnica CP-MAS¹³C NMR revelen que els grups fenòlics de les unitats siringil i guaiacil de la lignina estan implicades en l'adsorció de Cd(II), Cu(II) i Ni(II).
- El residu de rapa de raïm va ser l'adsorbent més eficient per l'adsorció de Cr(VI) de solucions aquoses seguit per l'escorça de yohimbe, el suro i el pinyol d'oliva.
- L'adsorció de crom amb els residus vegetals és altament dependent del pH, i la màxima adsorció de Cr(VI) es produeix a pH inicials 2.0 en la yohimbe i pinyol d'oliva i 3.0 en la rapa i suro. A aquest pHs, l'adsorció de Cr(VI) en els residus vegetals es produeix majoritàriament en forma d' HCrO_4^- .
- La cinètica d'adsorció de Cr(VI) amb els quatre residus vegetals segueix el model cinètic de pseudo-segon ordre. La velocitat inicial d'adsorció de crom més elevada la presenta el suro, seguit de la yohimbe, la rapa i finalment el pinyol d'oliva.
- No es van trobar diferències significatives en l'adsorció de crom en els diferents materials quan el metall es trobava en presència de diferents concentracions de NaCl. Així, sembla que els ions clorur no competeixen amb el oxoanions del crom pels llocs actius dels materials, fet que fa suposar que el mecanisme de bescanvi iònic no és un dels mecanismes massa implicat en el procés d'adsorció.
- Les dades d'adsorció a l'equilibri de crom en els residus vegetals segueixen el model d'isoterma de Langmuir. El valor de màxima adsorció es va obtenir per la rapa (58.9 mg/g), seguit per la yohimbe (42.5mg/g), el suro (17.0 mg/g) i el pinyol d'oliva (9.0 mg/g). En quant a l'afinitat del material, el suro presenta l'afinitat més alta per adsorbir Cr(VI), seguit de la yohimbe, del pinyol d'oliva, i de la rapa.
- Els medis emprats com a solucions desorbents no van aconseguir desorbir tot el crom adsorbit en els material després de quatre contactes. A més, en tots els casos, excepte en el pinyol d'oliva, al final de tot el procés els materials patien un aparent deteriorament que els faria poc adequats per a llur reutilització.

- Atès que a les condicions de pH (2.0 i 3.0) en que es varen realitzar tots els experiments, els materials es troben protonats, l'adsorció de crom en els residus vegetals pot ser deguda a atraccions electrostàtiques entre els anions de Cr(VI) i els grups de la superfície del material amb càrrega positiva.
- En posar en contacte una solució de Cr(VI) ajustada a pH (2.0-3.0) amb partícules de rapa i yohimbe es detecta en solució que, ja des de l'inici, es produeix la reducció parcial del Cr(VI) a Cr(III).
- Tant la rapa com la yohimbe tenen capacitat per adsorbir crom inicialment en forma de Cr(III) en condicions àcides, fet que indica que amb posterioritat a la reducció del Cr(VI), el Cr(III) format també es pot adsorbir sobre la superfície dels materials.
- L'adsorció de crom inicialment en forma de Cr(VI) provoca la variació del pH del medi. La variació de pH està causada per la suma de tres factors: la protonació del material que té lloc en medis àcids, l'adsorció de Cr(VI) en forma de HCrO_4^- que provoca un alliberament de OH^- al medi, i la reducció de Cr(VI) a Cr(III), reacció que consumeix H^+ . La suma de les tres contribucions provoca la variació total del pH observada en cada situació d'equilibri.
- L'adsorció de crom inicialment en forma de Cr(III) també provoca un augment del pH de la solució. Es produeix menys variació de pH quant més elevada és la concentració inicial de metall. L'adsorció de Cr(III) sobre el material té lloc, probablement, a través d'un mecanisme de bescanvi catiònic entre els H^+ de la superfície del material i el metall.
- Les cinètiques d'adsorció de crom en els dos materials, tant de crom inicialment en forma hexavalent com en forma trivalent, segueixen el model cinètic de pseudo-segon ordre. La velocitat inicial d'adsorció de Cr(III) és més elevada que la del metall inicialment en forma de Cr(VI), i no depèn de la concentració inicial del metall.
- La quantitat de Cr(III) present en solució procedent de la reducció de Cr(VI) a Cr(III) després del contacte amb la rapa i la yohimbe depèn, en tots els casos, de la concentració inicial de Cr(VI). Un augment de la concentració de Cr(VI) comporta un augment de la concentració de Cr(III) en solució. En les mateixes condicions experimentals la concentració de Cr(III) que resta en solució és més elevat en el cas de la yohimbe que en el de la rapa.
- Les isoterms d'adsorció de crom inicialment en forma de Cr(VI) i Cr(III) segueixen, en tots els casos, el model d'isoterma de Langmuir. La capacitat màxima d'adsorció de metall en els dos estats d'oxidació, és més elevada amb rapa que amb yohimbe, i en tots dos casos, l'adsorció de crom inicialment en forma hexavalent és el doble que de crom inicialment en forma trivalent. La capacitat màxima d'adsorció en la rapa de Cr(VI) i Cr(III)

és 64.10 i 31.05 mg/g, respectivament, mentre que l'adsorció en la yohimbe és 43.66 i 20.92 mg/g, respectivament. La yohimbe és el material que presenta més afinitat per adsorbir el metall en els dos estats d'oxidació.

- La presència de Cr(VI) i Cr(III) sobre la superfície de la rapa i la yohimbe, queda confirmada per l'anàlisi amb XPS. Aquests resultats demostren que el Cr(VI) s'adsorbeix en aquest estat d'oxidació i que, amb posterioritat a la seva reducció, el Cr(III) queda adsorbit sobre la superfície en una situació d'equilibri entre la fase sòlida i la solució.
- S'ha obtingut amb èxit un nou material adsorbent a partir de posar en contacte pols de rapa i alginat sòdic, amb una solució de clorur de calci, per així obtenir boles per rapa encapsulada en alginat càlcic.
- De les boles obtingudes contenint diferent percentatge de rapa encapsulada, les boles de 2% de rapa encapsulada són les que han presentat una bona esfericitat, una distribució homogènia de la pols de rapa en el seu interior i molt bons resultats en l'adsorció de crom.
- Els diferents tipus de boles obtinguts tenen en general unes propietats físiques semblants, tot i que les boles amb més percentatge de rapa en el seu interior tenen un diàmetre lleugerament més petit, un percentatge d'humitat més baix i una més baixa resistència mecànica.
- El percentatge de rapa en l'interior de les boles és un paràmetre que influeix de forma definitiva en els resultats d'adsorció de Cr(VI). Un augment del percentatge de rapa en l'interior de les boles comporta un augment de l'extracció de metall. Tot i això, l'alginat càlcic també adsorbeix crom en la seva superfície.
- La major adsorció de Cr(VI) en les boles de rapa encapsulada es produeix a pH 3.0. Tant per valors de pH inferiors com superiors, l'extracció de Cr(VI) disminueix de forma significativa, indicant-nos la dependència del pH que té l'adsorció de metall en aquest material. Després de l'adsorció de metall a aquest pH inicial, el pH final de la solució tendeix a valors propers a la neutralitat.
- Al pH en què es produeix la màxima adsorció (pH 3.0), els grups actius de la superfície de l'alginat i de la rapa es troben carregats positivament mentre que el crom hexavalent es troba en dissolució en forma de HCrO_4^- . Per tant, les interaccions electrostàtiques són, en gran mesura, les responsables de l'adsorció de Cr(VI) en les boles d'adsorbent.
- El temps necessari per assolir l'equilibri varia en funció del percentatge de rapa en l'interior de les boles. Un augment d'aquest percentatge comporta un menor temps per assolir l'equilibri. En el cas de les boles formades només per alginat càlcic, l'equilibri i per tant la màxima adsorció, s'assoleix en els primers minuts de contacte. Emprant les boles de rapa encapsulada en

alginat càlcic, el temps de contacte necessari per assolir completament l'equilibri és de 50 hores.

- Les dades cinètiques de l'adsorció de Cr(VI) en boles de rapa encapsulada en alginat càlcic s'ajusten al model cinètic de pseudo-segon ordre. La velocitat d'adsorció de metall és més elevada quant més elevada és la concentració inicial de metall, i més elevat el percentatge de rapa a l'interior de les boles.
- Les dades experimentals de les cinètiques d'adsorció també s'ajusten al model d'adsorció Lineal (LAM). Els coeficients de difusió efectiva calculades amb les equacions del model indiquen que la difusió augmenta quan augmenta la concentració, però que el percentatge de rapa en l'interior de les boles no provoca una variació important en la difusió.
- La presència de NaCl en la solució de metall no provoca una disminució de l'adsorció del metall en les boles de rapa encapsulada en alginat càlcic, tot i que provoca un deteriorament important de les boles. Aquest deteriorament es pot atribuir al bescanvi iònic entre el Ca^{2+} del polímer i el Na^+ de la solució, que provoca el trencament de la unió entre les diferents cadenes d'àcid alginic.
- Les dades experimentals d'adsorció a l'equilibri de Cr(VI) en rapa encapsulada en alginat càlcic segueixen adequadament el model d'isoterma de Langmuir. Per contra, en el cas de l'adsorció d'aquest metall en alginat càlcic, el model de Freundlich ajusta millor les dades experimentals.
- Les capacitats màximes d'adsorció de Cr(VI) són més elevades quant més elevat és el percentatge de rapa en l'interior de la bola. Si es comparen els valors d'adsorció sobre la pols de rapa amb el valor de capacitat màxima d'adsorció de la rapa emprant la mida de partícula original (1.0-1,5 mm), l'adsorció augmenta més de quatre vegades. A més, cal tenir en compte la contribució de l'alginat en l'adsorció de Cr(VI).
- En cap cas amb la utilització de medis àcids o bàsics es va aconseguir extreure el crom adsorbit en les boles de 2% de rapa encapsulada. La utilització de NaOH concentracions superiors a 10×10^{-4} M va provocar la completa destrucció del polímer.
- Les boles de 2% de rapa encapsulada han estat utilitzades en experiments d'adsorció en columna de Cr(VI) de dissolucions aquoses a pH 3.0. Durant tot el temps d'operació en continu, que en alguns casos ha estat de més de 20 dies, el material adsorbent ha presentat en tot moment unes bones característiques físiques per la adsorció de crom en continu.
- Un condicionament previ de l'adsorbent en la columna fent passar una dissolució d'HCl 10^{-3} M s'ha fet necessari per tal de protonar el material adsorbent i assegurar d'aquesta manera que en passar la dissolució de crom el pH inicial era 3.0.

- El condicionament del material va provocar una disminució del volum del llit degut a l'alliberament de ions calci cap a la solució fet que presumiblement provoca canvis en l'estructura del polímer.
- Les corbes de trencament obtingudes en aquest treball no presenten l'habitual forma de S degut a que la relació entre la llargada de la columna i els cabals d'operació emprats no és l'adequada per a obtenir aquest tipus de corba.
- Tot i la baixa adsorció de les boles d'alginat càlcic cal tenir en compte la contribució en l'adsorció de crom del polímer sobre tot en els primeres hores d'operació.
- El model de transport i difusió en columna ajusta correctament les dades experimentals dels assajos realitzats tant a diferents concentracions inicials com a diferents cabals.
- Els coeficients de difusió calculats amb el model de difusió de columna indiquen que aquest paràmetre disminueix en augmentar la concentració de crom mentre que el coeficient de transferència de matèria pateix l'efecte contrari. En canvi el coeficient de difusió augmenta en augmentar el cabal i un augment de cabal provoca una disminució en el valor del coeficient de transferència de matèria. El valor de q_{max} (4.49 g/L bola molla) obtingut amb el model és el mateix per a totes les concentracions inicials de metall i tots els cabals assajats i indica la quantitat de metall màxima de metall que pot adsorbir el metall en les condicions experimentals emprades en aquest treball.
- Dels resultats anteriors es pot deduir que l'etapa limitant en el cas de l'augment de cabal és la transferència de matèria mentre que en el cas de l'augment de la concentració inicial de metall l'etapa limitant és la difusivitat.
- Amb el model BDST s'ha obtingut l'equació que relaciona l'alçada de llit (Z) amb el temps d'operació (t) per a una concentració inicial de metall i un cabal determinats. L'equació va resultar ser: $t = (1608.6Z/C_0v - (1/7.8 \times 10^{-4} C_0) \ln(C_0/C_b) - 1)$. El valor de l'ordenada a l'origen hauria de ser molt proper a zero, ja que el valor de C_b utilitzat és proper al 50%. El fet que l'ordenada a l'origen no passi pel punt zero pot estar causat per la complexitat derivada dels mecanismes que intervenen en el procés d'adsorció.
- El model BDST no explica els valors de temps de residència obtinguts en els assajos realitzats a diferents cabals i concentracions inicials, fet que evidencia la necessitat d'utilitzar models més ampliat que permetin escalar el nostre sistema des de columnes de laboratori a unitats de planta.

Publicacions derivades de la tesi

- 1. Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents**
Environmental Chemistry Letters (2003) 1:135-139.
- 2. Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: equilibrium and kinetic studies.**
Chemical Speciation and Bioavailability (2004) 16(1/2): 2533.
- 3. Grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads for Cr(VI) removal from aqueous solutions.**
Separation Science and Technology (2005) (en premsa)