RESUM

Aquest projecte ha tingut com a finalitat realitzar un estudi del comportament del nitrobenzè en aigua de mar en cas d'un vessament accidental.

S'ha considerat que quan el nitrobenzè entra en contacte amb l'aigua de mar pot solubilitzar-se, evaporar-se o bé adsorbir-se en sediments marins. Aquests tres comportaments han estat estudiats al laboratori tal i com s'exposa a continuació:

Els experiments de solubilitat s'han dividit en dos grups, estudiant la velocitat de dissolució i la solubilitat màxima del nitrobenzè. En l'estudi de la velocitat de dissolució s'ha avaluat l'efecte de la pressió, la temperatura i la velocitat d'agitació del medi sobre aquest paràmetre. En l'estudi de la solubilitat màxima s'ha determinat l'efecte de la salinitat i la temperatura sobre aquest valor i s'ha obtingut un model que permet calcular la solubilitat màxima del nitrobenzè en aigua de mar en funció de la salinitat i la temperatura de l'aigua.

En l'estudi d'evaporació s'ha avaluat l'efecte dels següents factors en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè en medi aquós: salinitat del medi, concentració inicial de nitrobenzè en fase aquosa, agitació del sistema i temperatura de l'aigua.

Per tal d'estudiar el comportament al llarg del procés d'adsorció s'ha analitzat tant l'equilibri com la cinètica. En l'estudi de l'equilibri s'ha determinat la capacitat màxima d'adsorció, mentre que l'estudi cinètic ha determinat el temps necessari per a arribar a l'equilibri.

S'ha aplicat un model de predicció de la distribució del nitrobenzè en aigua de mar amb el temps basat en els resultats experimentals dels punts anteriors. S'ha distingit entre el comportament a la superfície i al fons marí.

Finalment s'ha fet un estudi documental de les normatives vigents de resposta a un vessament al mar i s'han resumit les diferents accions resposta que es poden emprendre en funció de la naturalesa del vessament, estudiant el cas específic del nitrobenzè.

SUMARI

RESUM 1

SUMARI 2

ÍNDEX DE FIGURES 5

ÍNDEX DE TAULES 9

1. GLOSSARI 11

2. INTRODUCCIÓ 13

2.1. Origen del projecte 13

2.2. Motivació 13

2.3. Objectius del projecte 14

3. NITROBENZÈ 15

3.1. Introducció al compost. Propietats físiques i químiques. 15

3.2. Usos del nitrobenzè 17

3.3. Producció industrial i consum a nivell mundial 17

3.3.1. Procés de producció industrial 19

3.4. Exposició al nitrobenzè 20

3.4.1. Efecte en els éssers humans 20

3.4.2. Efecte en els organismes 21

3.4.3. Límits legals d'exposició 21

3.5. Transport marítim del nitrobenzè 22

3.5.1. Comportament en cas de vessament 22

3.5.2. Transport i persistència en el medi 23

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 25

4.1. Estudis de solubilitat 25

4.1.1. Velocitat de dissolució 25

4.1.1.1. Equilibris de solubilitat. Models cinètics de solubilitat. 25

4.1.1.2. Disseny d'experiments 26

4.1.1.3. Descripció del muntatge experimental 30

4.1.2. Solubilitat màxima 31

4.1.2.1. Dependència de la solubilitat amb la salinitat i la temperatura 32

4.1.2.2. Disseny d'experiments 33

4.1.2.3. Descripció del muntatge experimental 34
4.2. Estudis de volatilitat 35
4.2.1. Equilibri líquid-vapor. 35
4.2.2. Disseny d'experiments 35
4.2.3. Descripció del muntatge experimental 36
4.3. Estudis d'adsorció 37
4.3.1. Estudis d'equilibri 39
4.3.1.1. Equilibri d'adsorció. Isotermes d'equilibri 39
4.3.1.2. Disseny d'experiments 42
4.3.1.3. Descripció del muntatge experimental 42
4.3.2. Estudis cinètics 43
4.3.2.1. Cinètica de l'adsorció 43
4.3.2.2. Disseny d'experiments 44
4.3.2.3. Descripció del muntatge experimental 44
4.4. Espectroscòpia ultraviolada 45
5. RESULTATS 47
5.1. Velocitat de dissolució 47
5.2. Solubilitat màxima 51
5.3. Evaporació 55
5.4. Equilibri d'adsorció 63
5.5. Cinètica de l'adsorció 65
6. OBTENCIÓ D'UN MODEL DE PREDICCIÓ DE LA DISTRIBUCIÓ DEL NITROBENZÈ EN CONTACTE AMB AIGUA DE MAR 67
7. RESPOSTA A UN VESSAMENT 71
7.1. Estudi de normatives 71
7.1.1. Competències de les diferents administracions nacional, autonòmiques i locals en un accident marítim amb resultat de contaminació 71
7.1.2. Tipus de Plans de Contingències i activació d'aquests 72
7.1.3. Normativa espanyola: "Plan Nacional de Contingencias por Contaminación Marina Accidental" 73
7.1.3.1. Objectius 73
7.1.3.2. Procediments operatius generals del Pla Nacional 73
7.1.4. Normativa catalana: CAMCAT 74
7.1.4.1. Objectius 75

7.1.4.2. Anàlisi del risc 75
7.1.4.3. Activació i implantació del CAMCAT 77
7.1.5. Coordinació d'operacions 77
7.2. Propostes intervenció 78
7.2.1. Actuacions a mar obert 79
7.2.2. Arribada de la contaminació al litoral 84
7.2.3. Resposta a un vessament de nitrobenzè 84
8. ESTUDI ECONÒMIC 85
9. IMPACTE AMBIENTAL 89
CONCLUSIONS 91
AGRAÏMENTS 93
BIBLIOGRAFIA 95
Referències bibliogràfiques 95
Bibliografia complementària 99

ÍNDEX DE FIGURES

Figura 3.1 – Representació de l'estructura del nitrobenzè 15

Figura 3.2 – Planta de producció de MDI de Bayer a Tarragona 18

Figura 3.3 – Consum mundial de nitrobenzè per zones l'any 2006. ***[1]*** 18

Figura 3.4 – Evolució de la producció de nitrobenzè als E.U.A. des de l'any 1955 fins el 2000. ***[2]*** 19

Figura 3.5 – A l'esquerra L. Idus ***[7]*** *i a la dreta P. Promelas* ***[8]*** 21

Figura 3.6 – Possibles casos de vessament de nitrobenzè 22

Figura 3.7 – Reaccions atmosfèriques de degradació del nitrobenzè ***[3]*** 24

Figura 4.1 – Temperatura de l'aigua dels mars que rodegen Europa (ºC). ***[12]*** 27

Figura 4.2 – Evolució de la temperatura del mar amb la profunditat. ***[15]*** 27

Figura 4.3 – Condicions seleccionades per a l'estudi experimental 28

Figura 4.4 – Esquema del muntatge experimental per a les proves de velocitat de dissolució 30

Figura 4.5 – A l'esquerra extracció de mostra del reactor. A la dreta sistema de control de la temperatura 31

Figura 4.6 – Mitjana anual de la salinitat superficial dels mars i oceans del planeta ***[16]*** 33

Figura 4.7 – Muntatge experimental de les proves de solubilitat màxima 34

Figura 4.8 – Muntatge experimental d'evaporació a l'interior de la nevera. 37

Figura 4.9 – Forma de les isotermes d'adsorció ***[17]*** 40

Figura 4.10 - Muntatge experimental d'equilibri d'adsorció. 43

Figura 4.11 – Muntatge experimental de les proves de cinètica d'adsorció 45

Figura 4.12 – Espectrofotòmetre UV-Visible. 45

Figura 5.1 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 0 de NB5, NB6 i NB7 47

Figura 5.2 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 1 de NB5, NB6 i NB7 48

Figura 5.3 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 2 de NB5, NB6 i NB7 48

Figura 5.4 – Resultats experimentals proves solubilitat màxima 51

Figura 5.5 – Resultats experimentals solubilitat màxima amb eliminació punt experimental 52

Figura 5.6 – Ajust de les dades experimentals a l'equació de Setchenow 53

Figura 5.7 – Ajust de les dades experimentals a l'equació de Van't Hoff 54

Figura 5.8 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 0 de EVAP C.1, EVAP C.2, EVAP C.3, i EVAP C.4. 55

Figura 5.9 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 1 de EVAP C.1, EVAP C.2, EVAP C.3, i EVAP C.4. 56

Figura 5.10 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 2 de EVAP C.1, EVAP C.2, EVAP C.3, i EVAP C.4. 56

Figura 5.11 – Punts experimentals de l'equilibri d'adsorció + ajust mitjançant isotermes de tipus L 64

Figura 5.12 – Punts experimentals de l'equilibri d'adsorció + ajust mitjançant una isoterma de tipus C 64

Figura 5.13 – Corba cinètica d'adsorció del nitrobenzè en sediments marins 66

Figura 6.1 – Sistema d'estudi per al model de predicció del comportament del nitrobenzè a la superfície 67

Figura 6.2 – Sistema d'estudi per al model de predicció del comportament del nitrobenzè al fons marí 68

Figura 6.3- Distribució del nitrobenzè a la superfície 69

Figura 6.4 – Distribució del nitrobenzè al fons marí 70

Figura 7.1 – Criteris per a l'activació dels diferents plans d'emergència, en cas de contaminació marina. ***[19]*** 72

Figura 7.2 – Organigrama d'accions i decisions generals. ***[20]*** 74

Figura 7.3 – Corredors marítims existents a les proximitats del litoral català ***[19]*** 76

Figura 7.4 – Coordinació entre el Pla Territorial i el Nacional ***[20]*** 78

Figura 7.5 – Segellament de fuites d'un tanc ***[21]*** 79

Figura 7.6 – Cobertura d'un tanc amb una fuita per tal de condensar-ne els gasos emesos ***[21]*** 80

Figura 7.7 – Camió equipat amb sistemes de dispersió d'aigua ***[21]*** 80

Figura 7.8 – Extracció d'un contaminant marí mitjançant una draga ***[21]*** 81

Figura 7.9 – Aplicació d'espuma sobre el vessament d'un producte contaminant ***[21]*** 82

Figura 7.10 – Absorció del producte vessat mitjançant agents absorbents ***[21]*** 82

Figura 7.11 – Barrera de contenció d'un contaminant en medi aquàtic ***[22]*** 83

Figura 7.12 – Vaixell equipat amb mànegues de dispersió ***[21]*** 83

ÍNDEX DE TAULES

Taula 3-1 – Propietats físiques i químiques del nitrobenzè 16

Taula 4-1 – Nomenclatura i condicions experimentals de NB1 a NB10 29

Taula 4-2 – Nomenclatura i condicions experimentals de NBR1 a NBR4 29

Taula 4-3 – Nomenclatura i condicions experimentals de EVAP C.1 a EVAP F.3 36

Taula 5-1 – Coeficients de regressió obtinguts en l'ajust de les dades experimentals als models cinètics d'ordre 0, 1 i 2, per als experiments de NB1 fins a NB10 i NBR1 fins a NBR4 49

Taula 5-2 - Constants cinètiques obtingudes per a les proves NB1 a NB10 i NBR1 a NBR4 49

Taula 5-3 – Efecte de la pressió en les constants cinètiques 50

Taula 5-4 – Efecte de la velocitat d'agitació en les constants cinètiques 50

Taula 5-5 – Constants de Setchenow obtingudes per a cada temperatura 53

Taula 5-6 - Coeficients de regressió de l'ajust dels tres models cinètics als punts experimentals 57

Taula 5-7 – Valors de les constants cinètiques obtingudes per cada sèrie d'experiments 57

Taula 5-8 – Temps de vida mitja dels experiments EVAP C.1 a EVAP C.4 i EVAP F.1 a EVAP F.3 58

Taula 5-9 – Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.1 i EVAP C.2 per a l'estudi de l'efecte del medi en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè 59

Taula 5-10- Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.1 i EVAP C.2 per a l'estudi de l'efecte de la concentració inicial en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè 59

Taula 5-11 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP F.1 i EVAP F.2 per a l'estudi de l'efecte de la concentració inicial en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè 60

Taula 5-12 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.1 i EVAP C.3 per a l'estudi de l'efecte de l'agitació en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè 61

Taula 5-13 – Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP F.1 i EVAP F.3 per a l'estudi de l'efecte de l'agitació en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè 61

Taula 5-14 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.1 i EVAP F.1 per a l'estudi de l'efecte de la temperatura en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè 62

Taula 5-15 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.2 i EVAP F.2 per a l'estudi de l'efecte de la temperatura en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè 62

Taula 5-16 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.3 i EVAP F.3 per a l'estudi de l'efecte la temperatura en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè 63

Taula 7-1 – Volum de les substàncies contaminants que manipula el Port de Barcelona ***[19]*** 76

Taula 8-1 – Costos de recursos humans 86

Taula 8-2 – Costos associats a la part experimental 86

Taula 8-3 – Altres costos 87

Taula 8-4 – Cost total del projecte 87

1. GLOSSARI

$C_6H_5NO_2$: Nitrobenzè

C_A: Concentració d'un contaminant en agiua ($mg \cdot L^{-1}$)

C_d: Concentració en dissolució teòrica ($mg \cdot L^{-1}$)

$C_{d.b.}$: Concentració en dissolució en el blanc ($mg \cdot L^{-1}$)

$C_{d.e.s.}$: Concentració en dissolució en el experiment amb sediments ($mg \cdot L^{-1}$)

C_e: Quantitat de solut en dissolució a l'equilibri ($mg \cdot L^{-1}$)

C_s: Salinitat del medi (M)

EPA: Agència de Portecció Ambiental dels Estats Units d'Amèrica.

g: gravetat ($m \cdot s^{-2}$)

h: profunditat (m)

k: Constant cinètica

K: Constant d'equilibri del sistema (adimensional)

K_d: Coeficient de partició ($L \cdot g^{-1}$)

K_f: Constant de Freundlich

K_s: Constant de Setchenow ($L \cdot mol^{-1}$)

K_{oc}: Coeficient de partició carboni orgànic/aigua (adimensional)

K_{ow}: Coeficient de partició octanol/aigua (adimensional)

K_s: Constant de Setchenow (M^{-1})

M: Massa

M_{ini}: Massa inicial

MDI: difenilmetà diisocianat

n: Ordre de la reacció

OSHA: Administració de Seguretat i Salut Ocupacional dels Estats Units d'Amèrica.

ρ: densitat d'un líquid ($Kg \cdot m^{-1}$)

P_{ij}: Matriu de probabilitat de transició de Markov

Q_e: Quantitat de solut adsorbit per unitat de pes de l'adsorbent a l'equilibri ($mg \cdot g^{-1}$)

R: Constant dels gasos ideals ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

r_A: velocitat de dissolució d'una substància en aigua

S: solubilitat d'un compost en medi salí ($mg \cdot L^{-1}$)

S_0: solubilitat d'un compost en aigua desionitzada ($mg \cdot L^{-1}$)

T: Temperatura (K)

$t_{1/2}$: Temps de vida mitja (h)

UV: Ultraviolat

ΔH^o: Increment d'entalpia estàndard de la reacció (J/mol)

ΔP: Increment de pressió respecte a l'atmosfèrica (Pa)

ΔS^o: Increment d'entropia estàndard de la reacció ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

$1/n$: Exponent de Freundlich

2. INTRODUCCIÓ

2.1. Origen del projecte

Aquest projecte neix com a complement d'un altre de majors dimensions, anomenat BAIP2020, que estudia tecnologies rupturistes per al disseny i construcció de Bucs Autòmats Intel·ligents Polivalents per a l'explotació de la Pesca en el futur (horitzó 2020), altament eficients i ecològics. Cal destacar que la majoria de les tecnologies que s'investiguen i es desenvolupen seran d'aplicació directa no únicament en bucs pesquers, sinó també en altres tipus de vaixells.

Aquest projecte va ser aprovat pel CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) a la tercera convocatòria (2007) del programa de Consorcios Estratégicos Nacionales en Investigación Técnica (CENIT) dins del programa Ingenio 2010. En ell hi participen 21 empreses i 28 grups d'investigació de set comunitats autònomes. El Departament d'Enginyeria Química de la UPC participa dins d'aquest projecte amb un grup integrat per 5 persones, que té per objectiu l'obtenció de dades experimentals de 4 compostos químics. Aquestes dades són necessàries per a la creació d'un software informàtic que simuli el comportament d'un contaminant en el cas d'un vessament accidental al mar. Els criteris que es van fer servir per a la selecció dels quatre productes van ser la quantitat transportada per mar i el grau de toxicitat dels compostos per al medi aquàtic. Aquest projecte es basa en l'estudi d'un dels quatre compostos inicialment seleccionats.

2.2. Motivació

El comportament de compostos orgànics tòxics en el medi és una de les qüestions més importants en química ambiental degut als efectes que podria tenir un vessament i a les accions resposta que es poden prendre en funció del comportament del contaminant. Si bé és cert que aquestes estan més estudiades en el cas de vessaments d'hidrocarburs, existeixen molts productes químics dels quals es desconeix quin és el seu comportament en aigua de mar, i per tant quines són les accions immediates que caldria emprendre en cas d'un vessament hipotètic.

La alta conscienciació envers el medi ambient i la curiositat per conèixer el món de la investigació van ser els factors determinants que em van motivar per a escollir aquest projecte.

2.3. Objectius del projecte

L'objectiu fonamental d'aquest projecte és realitzar un estudi del comportament del nitrobenzè en aigua de mar.

A tal efecte es fixaran prèviament altres objectius més específics, que permetran obtenir les dades necessàries per a la realització d'un model de predicció del comportament del contaminant en contacte amb aigua de mar. Aquests objectius específics són:

- Estudi de la solubilitat del nitrobenzè en aigua de mar.
- Estudi de la volatilitat del nitrobenzè en dissolució en aigua de mar.
- Estudi de l'adsorció del nitrobenzè en sediments marins.

També s'ha considerat necessària una revisió dels plans d'emergència existents a l'actualitat en cas vessament accidental de productes químics al mar i de les possibles accions resposta a un vessament hipotètic.

3. NITROBENZÈ

3.1. Introducció al compost. Propietats físiques i químiques.

El nitrobenzè és una substància química industrial, d'un color groguenc oliós, d'olor semblant al de les ametlles. La seva fórmula és $C_6H_5NO_2$, el seu pes molecular és de 123.11 $g \cdot mol^{-1}$ i la estructura molecular és la següent:

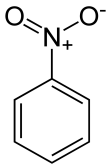


Figura 3.1 – Representació de l'estructura del nitrobenzè

El nombre de registre CAS és el: 98-95-3. Altres noms amb els que és conegut: nitrobenzol, mononitrobenzol, oli de mirbana o essència de mirbana.

A continuació s'adjunta una taula amb propietats físiques i químiques del nitrobenzè:

PROPIETAT	VALOR
Gravetat específica	1.2037 a 20ºC
	1.205 a 28ºC
Punt de fusió	5.85ºC
Punt d'ebullició	210.9ºC
Densitat	1.199 $g \cdot cm^{-3}$ a 25ºC
Pressió de vapor	20Pa (0.15 mmHg) a 20ºC
	38Pa (0.284 mmHg) a 25ºC
	47Pa (0.35 mmHg) a 30ºC
Densitat de vapor (respecte a l'aire)	4.1
Flash point	88ºC

Límit inferior d'explosió	1.8% de volum en aire
Solubilitat en aigua	1900 $mg \cdot L^{-1}$ a 20ºC
	2090 $mg \cdot L^{-1}$ a 25ºC
Índex de refracció (a 20ºC)	1.553
Solubilitat (a 23ºC)	Aigua – Lleugerament soluble
	Alcohol – Soluble
	Benzè – Soluble
	Etanol 95% riquesa – Soluble (>10 mg/mL)
	Éter – Soluble
	Olis - Soluble
Coeficient de partició octanol/aigua (log K_{ow})	1.85
Coeficient de partició carboni orgànic/aigua (log K_{oc})	1.56
Constant de la llei de Henry (mesurada)	2.4 $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ (20ºC)
	0.868 $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ (25ºC)
Constant de la llei de Henry (calculada)	2.47 (adimensional)
	1.3868 $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$

Taula 3-1 – Propietats físiques i químiques del nitrobenzè

3.2. Usos del nitrobenzè

A principis del segle XX, el nitrobenzè es feia servir com a additiu alimentari (substitutiu de l'essència d'ametlles), així com altres usos com a solvents en productes personals, com ara abrillantador de sabates, tints o desinfectants. Així doncs, l'exposició pública a aquest producte era freqüent.

Avui en dia, l'ús principal del nitrobenzè, per al qual es destina més del 97% de la producció mundial, és la producció de l'anilina (el major ús de la qual és en la elaboració de poliuretans). També és utilitzat com a solvent en la elaboració de cel·lulosa, éters i acetat de cel·lulosa (al voltant d'un 1.5%), en les reaccions de Friedel-Crafts per mantenir el catalitzador en solució (és capaç de dissoldre el clorur d'alumini anhidre com a resultat de la formació d'un complex), i en l'elaboració de dinitrobenzens i dicloroanilines (al voltant del 0.5%). Altres usos minoritaris són en la producció d'isocianats, pesticides, gomes químiques, medicaments, tints, polidors de metalls i en sabons. Finalment, també és utilitzat pera la síntesi d'altres compostos orgànics com ara el paracetamol.

3.3. Producció industrial i consum a nivell mundial

La producció de nitrobenzè és principalment funció de la demanda d'anilina, que s'utilitza bàsicament per a la producció de MDI (difenilmetà diisocianat). Actualment la majoria de productors de MDI creen plantes amb unitats integrades de producció de nitrobenzè, anilina i MDI, conseqüentment, la expansió del sector productor de MDI es tradueix en un augment de producció i consum de nitrobenzè i anilina. El MDI s'utilitza com a espuma de poliuretà (PU), ja sigui de consistència rígida o flexible. La forma rígida és usada principalment en el sector de la construcció i en la producció d'electrodomèstics, mentre que la forma flexible és usada principalment en mobiliari i transport. Així doncs, el consum de nitrobenzè/anilina/MDI queda supeditat al patró de les principals economies mundials i depèn en gran mesura de les activitats de construcció i remodelació (residencial i no residencial) i del sector automobilístic.

Figura 3.2 – Planta de producció de MDI de Bayer a Tarragona

El següent gràfic mostra el consum mundial de nitrobenzè l'any 2006:

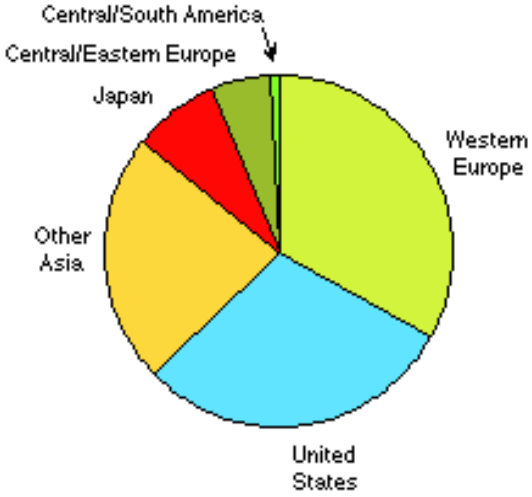


Figura 3.3 – Consum mundial de nitrobenzè per zones l'any 2006. ***[1]***

La producció de nitrobenzè al Japó era al voltant de 70,000 tones l'any 1980, mentre que deu anys més tard, l'any 1990 s'havia duplicat, essent propera a 135,000 tones.

A la *Figura 3.4* es mostra la evolució de la producció de nitrobenzè als Estats Units d'Amèrica des de l'any 1955 fins el 2000:

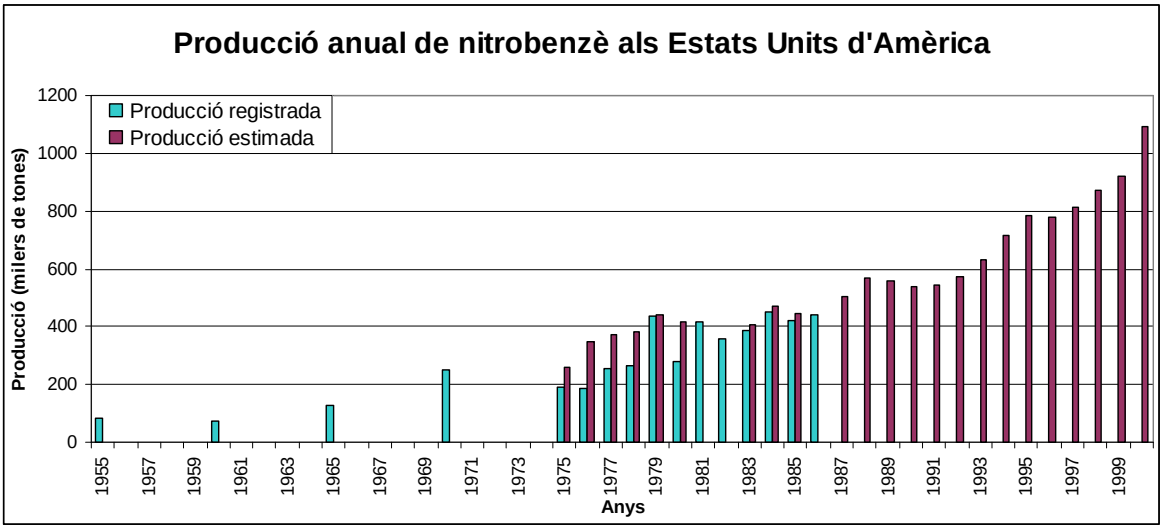


Figura 3.4 – Evolució de la producció de nitrobenzè als E.U.A. des de l'any 1955 fins el 2000. ***[2]***

Les dades més recents de les que es disposa de la producció als Estats Units d'Amèrica daten del 2002, en que hi havia 4 empreses que eren les principals productores de nitrobenzè: BASF, ChemFirst, DuPont i Rubicon, amb una capacitat de producció total aproximada de 1.4 milions de tones anuals.

La producció mundial de nitrobenzè l'any 1994 va ser estimada de 2.133.800 tones (una tercera part de la qual es va produir als Estats Units d'Amèrica) **[3]**, mentre que paradoxalment, l'any 1996 Quaterman va estimar que la producció mundial únicament excedia les 900,000 tones/any **[4]**.

3.3.1. Procés de producció industrial

El nitrobenzè és produït industrialment mitjançant el procés exotèrmic de la nitració del benzè amb àcid nítric, en presència d'àcid sulfúric com a catalitzador. El nitrobenzè cru es fa circular entre uns sistemes de separació per a extraure l'àcid residual i posteriorment es destil·la per a l'extracció de benzè, aigua, dinitrobenzè i trinitrobenzè de la mescla.

La reacció es pot dur a terme en continu o en discontinu (reactors batch):

- En el procés batch, el benzè és nitrat utilitzant una mescla consistent en 53–60% àcid sulfúric, 32–39% àcid nítric i 8% aigua. La temperatura es manté entre 50 i 65ºC i després és portada a 90ºC fins al final de la reacció, que dura entre 2 i 4 hores. El producte de la reacció es porta després a un separador on l'àcid usat es drenat i normalment reciclat. El nitrobenzè cru és conduit al cap del separador i

normalment s'utilitza directament en la producció d'anilina. Si es necessita el nitrobenzè de forma pura, la forma crua del producte es rentada amb aigua i carbonat de sodi diluït i posteriorment destil·lat.

- En el procés continu la seqüència d'operacions és la mateixa que en el procés batch, però es pot utilitzar àcid nítric de concentració menor i els temps de reacció són inferiors.

3.4. Exposició al nitrobenzè

La exposició al nitrobenzè pot produir-se vivint en les proximitats d'una planta on s'utilitzi, treballant en una planta on es produeixi el nitrobenzè, vivint a prop d'un lloc d'abocament de residus perillosos on se'n hagi abocat o treballant com a químic o en ocupacions on es faci servir el nitrobenzè.

3.4.1. Efecte en els éssers humans

El nitrobenzè és tòxic per inhalació, ingestió i exposició dèrmica. L'efecte sistèmic associat a l'exposició humana és la metahemoglobina[1]**.** Els símptomes neurotòxics reportats en éssers humans després de la inhalació del producte inclouen mal de cap, confusió, vertigen i nàusea. Els efectes de la ingestió inclouen els citats anteriorment, a més d'apnea i coma.

El nitrobenzè va ser avaluat per l'Agència Internacional de Recerca del Càncer (*IARC,* per les seves sigles en anglès), l'any 1996. En l'avaluació es va concloure que no hi ha prou evidències per a assegurar un efecte carcinogen del nitrobenzè en els éssers humans, mentre que sí que es disposa d'evidències suficients per a determinar-ne l'efecte en animals.

---

1. Metahemoglobina: hemoglobina on l'àtom de Ferro immers en la molècula ha deixat d'estar en la seva forma reduïda (Fe^{+2}) i s'ha oxidat a Fe^{+3}. Aquest canvi implica que l'oxigen no es pot adherir a la hemoglobina, incomplint la funció de transport **[5]**.

3.4.2. Efecte en els organismes

El nitrobenzè és molt tòxic per als amfibis, moderadament tòxic per a les algues i els invertebrats marins i té baixa toxicitat per a altres espècies aquàtiques.

També cal destacar una toxicitat aguda per a les bactèries. Una concentració elevada de nitrobenzè en aigües residuals pot afectar al seu tractament.

Els factors de bioconcentració[1] van ser estudiats per la EPA l'any 1987, per a dues espècies de peixos: *L. Idus* (orfe daurat) i *P. Promelas* (peix gat). Els valors obtinguts són, 15 i menys de 10, respectivament, és a dir, no s'espera que el nitrobenzè s'acumuli significativament en organismes aquàtics, tot i així, s'ha demostrat que es bioconcentra en plantes terrestres **[6]**.

*Figura 3.5 – A l'esquerra L. Idus **[7]** i a la dreta P. Promelas **[8]***

3.4.3. Límits legals d'exposició

En l'aire, la Administració de Seguretat i Salut Ocupacional dels E.U.A. (*OSHA*, per les seves sigles en anglès) defineix un límit de 5 mg de nitrobenzè en 1 m^3 d'aire (a 20ºC i una pressió de 101,3 KPa (1 atmosfera)), per a una jornada de treball de 8 hores al dia i 40 hores a la setmana, o el que és equivalent, el valor llindar d'exposició (*TLV*) és de 1 $mg \cdot L^{-1}$ (parts per milió en volum d'aire, $mL \cdot m^{-3}$) **[9]**. Els valors límit d'exposició professional a la Unió Europea i a Espanya són els mateixos **[10]**.

La Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (*EPA*, per les seves sigles en anglès) recomana que els nivells en llacs i corrents d'aigua es limitin a 17 $mg \cdot L^{-1}$, per a evitar possibles efectes a la salut com a conseqüència de beure l'aigua o de menjar peix contaminat amb nitrobenzè.

---

1. Bioconcentració: És el resultat net de l'absorció, transformació i eliminació d'una substància per un organisme deguda a l'exposició a través de l'aigua.

3.5. Transport marítim del nitrobenzè

El nitrobenzè pot ser transportat a granel en bucs destinats a tal fi o en vaixells no especialitzats en envasos de 100 mL com a màxim. La seva importància és deguda a que es troba entre els 100 compostos més perillosos transportats a granel en vaixell per les costes de la Unió Europea. En concret, es troba en la posició número 29, i se'n transporta una mitja de 281105 tones anuals (dades dels anys 2002, 2003 i 2004). A més, es troba la posició 19 en el llistat de productes químics més transportats pel canal de la mànega, amb una mitjana aproximada de 133946 tones transportades anualment **[11]**.

3.5.1. Comportament en cas de vessament

En cas de vessament, el comportament del nitrobenzè en aigua, aire i sediments, pot ser predit per les seves propietats físiques: solubilitat, pressió de vapor, coeficient de partició octanol aigua, coeficient d'adsorció en sediments i constant de la llei de Henry. Aquestes variaran en funció de si s'ha estudiat en aigua desionitzada o en aigua de mar.

Les diferents situacions que es poden donar en cas de vessament són les que es mostren a continuació:

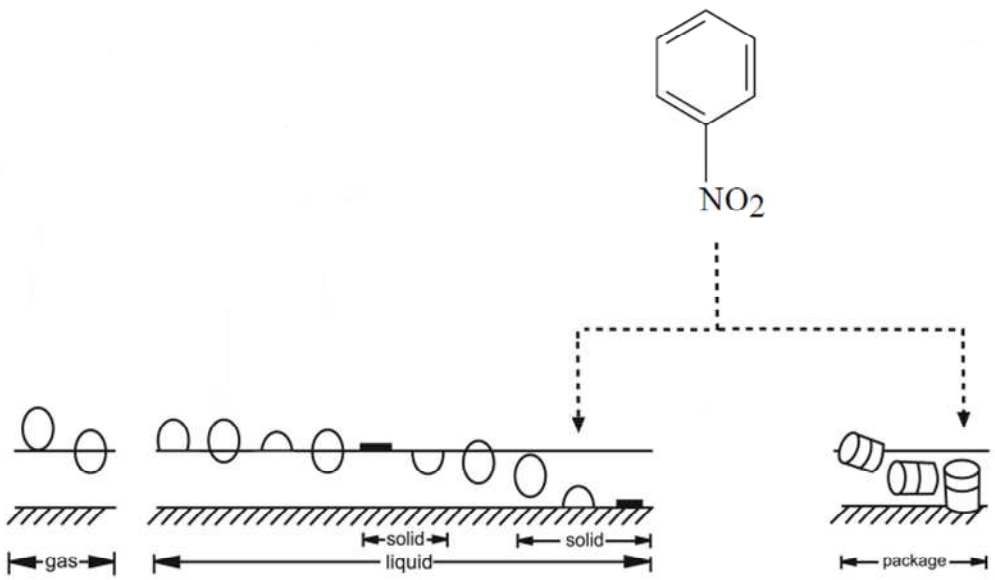


Figura 3.6 – Possibles casos de vessament de nitrobenzè

Com es pot veure a la *Figura 3.6*, existeixen dos tipus de vessament de nitrobenzè, en funció de si aquest es transporta a granel o en recipients.

- En el cas de vessament de nitrobenzè transportat a granel, aquest s'enfonsarà, ja que la seva densitat (1.2 $Kg \cdot L^{-1}$) és major a la de l'aigua de mar (1.03 $Kg \cdot L^{-1}$). Conseqüentment el nitrobenzè caurà lentament per la columna d'aigua fins a dipositar-se al fons marí. Es d'esperar que al llarg d'aquest procés i posteriorment, el nitrobenzè se solubilitzi en l'aigua.

- En el cas de vessament de nitrobenzè transportat en recipients tancats, si aquests cauen a l'aigua i no es trenquen, com que la seva densitat és major a la de l'aigua de mar, el recipient s'enfonsarà fins a quedar al fons marí, en aquest cas però, sense dissoldre's en l'aigua. En el cas de que el recipients es trenquin al caure a l'aigua o per qualsevol altra causa, el comportament que tindrà el nitrobenzè és el que s'ha explicat en el punt anterior.

També s'ha de tenir en compte que degut a la baixa pressió de vapor del nitrobenzè, si hi hagués un vessament accidental a la superfície del mar, es formaria un núvol tòxic. Com que la densitat de vapor del nitrobenzè és de 4.25, es tracta d'un gas pesat, per tant, el núvol tòxic tendiria a quedar-se a prop de la superfície de l'aigua.

3.5.2. Transport i persistència en el medi

Un cop el nitrobenzè ha entrat en el medi, és important conèixer quin comportament tindrà al llarg del temps. Per això, s'ha fet una recopilació d'estudis experimentals efectuats en cada un dels següents medis: aire, aigua i sòls.

Aire: Aparentment, el nitrobenzè pateix un procés de fotòlisi a l'atmosfera. Entre els productes que en resulten es troben: orto- i para- nitrofenols, fenol i nitrosobenzè. S'ha estimat el temps de residència atmosfèrica en 190 dies **[3]**.

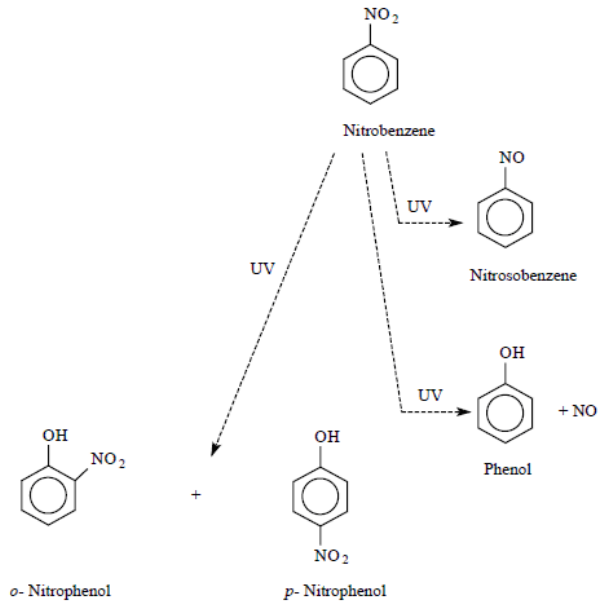


Figura 3.7 – Reaccions atmosfèriques de degradació del nitrobenzè ***[3]***

Aigua: El nitrobenzè en solució aquosa és susceptible a la biodegradació i a la fotodegradació, també a l'adsorció en sediments i a la volatilització. El temps de vida mitja en un model d'un llac va ser mesurat de 3.8 dies. El 89.5% del compost afegit va ser degradat, el 4.9% volatilitzat, el 2.3% adsorbit als sediments, i el 2.3% es va perdre en els efluents, mentre que un 1% va romandre en l'aigua. La EPA ha estimat el temps de vida mitja del nitrobenzè en ambients aquàtics en 0.3 dies.

Sòls: El nitrobenzè és susceptible a la degradació en el sòl, tot i que els resultats de les diferents investigacions efectuades entren en conflicte. Aquests varien d'una eliminació del 98% en 5 dies en fangs activats (sistema de biomassa), fins a la no degradació en 10 dies en el mateix tipus de fangs.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Els estudis que es plantegen en aquest capítol són d'interès per a l'estudi d'un cas hipotètic d'un vessament de nitrobenzè transportat a granel, ja que si és transportat en recipients tancats i aquests cauen a l'aigua, s'entén que es dipositaran al fons marí i podrien ser recuperats si es cregués convenient.

4.1. Estudis de solubilitat

4.1.1. Velocitat de dissolució

S'ha estudiat la velocitat de dissolució del nitrobenzè en aigua de mar. L'objectiu d'aquest estudi és el de conèixer l'evolució de la concentració de nitrobenzè en fase aquosa amb el temps. Aquests valors de velocitat es veuen influenciats per la pressió, la temperatura i el grau d'agitació del sistema.

4.1.1.1. Equilibris de solubilitat. Models cinètics de solubilitat.

La reacció estudiada és la següent:

$$C_6H_5NO_2(l) + H_2O \rightarrow C_6H_5NO_2(aq)$$

La velocitat de reacció es defineix segons la següent equació:

$$r_A = k \cdot C_A^n \qquad \textit{(Eq. 4.1.)}$$

On r_A és la velocitat de dissolució del contaminant en aigua, C_A és la concentració del contaminant a l'aigua, k és la constant cinètica i n és l'ordre de la reacció. Aquest últim pot assolir tres valors, segons sigui l'ordre de reacció, els quals modifiquen l'Eq. 4.1. de la següent forma:

ORDRE 0

$$r_A = k \cdot C_A^0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = k \Rightarrow \int \frac{dC_A}{dt} = \int k \Rightarrow \int dC_A = \int k \cdot dt$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{C_A = C_{A0} + k \cdot t}} \qquad \textit{(Eq. 4.2.)}$$

ORDRE 1

$$r_A = k \cdot C_A \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \Rightarrow \int \frac{dC_A}{dt} = \int k \cdot C_A \Rightarrow \int \frac{dC_A}{C_A} = \int k \cdot dt \Rightarrow \ln \frac{C_A}{C_{Ao}} = k \cdot t$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\ln C_A = \ln C_{Ao} + k \cdot t}} \qquad \textit{(Eq. 4.3.)}$$

ORDRE 2

$$r_A = k \cdot C_A^2 \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \Rightarrow \int \frac{dC_A}{C_A^2} = \int k \cdot dt \Rightarrow -\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} - k \cdot t}} \qquad \textit{(Eq. 4.4.)}$$

4.1.1.2. Disseny d'experiments

Per a realitzar el disseny d'experiments s'ha tingut en compte la següent informació:

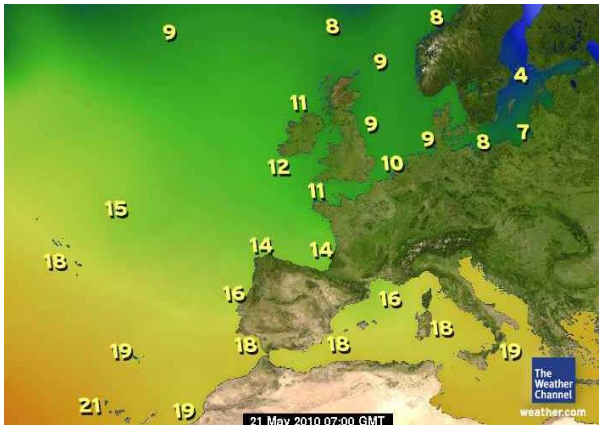


Figura 4.1 – Temperatura de l'aigua dels mars que rodegen Europa (ºC). ***[12]***

- La temperatura superficial de l'aigua de mar varia segons l'estació de l'any. Per al mar Mediterrani oscil·la entre 21ºC i 30ºC a l'estiu i entre 10ºC i 15ºC al hivern **[13]**. Al Canal de la Mànega, la temperatura mitjana superficial és propera als 7ºC al hivern i 16ºC a l'estiu **[14]**. Per altra banda els mars i oceans de la Terra es troben entre -2ºC i 34ºC.

- Respecte a la variació de la temperatura amb la profunditat, la temperatura de l'aigua del mar és pràcticament constant durant els primers 200 metres, mentre que a continuació presenta un descens brusc, com es mostra a la *Figura 4.2*:

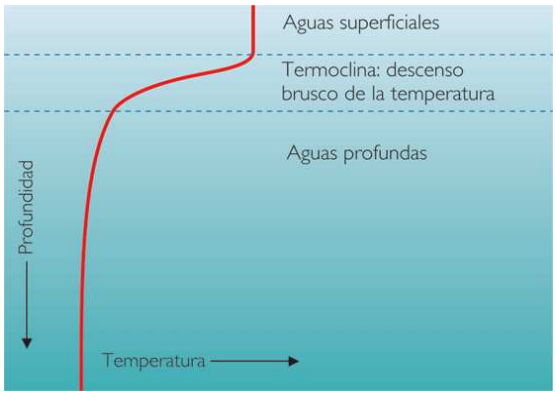


Figura 4.2 – Evolució de la temperatura del mar amb la profunditat. ***[15]***

- La pressió a la superfície del mar és aproximadament 1bar (pressió atmosfèrica). La pressió hidrostàtica segueix el següent comportament:

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot h \qquad \textit{(Eq. 4.5)}$$

Essent ΔP l'increment de pressió respecte a l'atmosfèrica (Pa), ρ la densitat del líquid ($Kg \cdot m^{-1}$), g la gravetat ($m \cdot s^{-2}$) i h la profunditat (m).

Segons l'Eq, 4.5. es pot afirmar que cada 10 metres de profunditat la pressió hidrostàtica augmenta aproximadament 1 bar.

Tenint en compte aquestes dades de pressió i temperatura, es determinen les següents condicions d'estudi experimentals, agafant un rang de temperatures ampli per tal de poder-ne veure l'efecte amb claredat, i un rang de pressions corresponents a una profunditat de 0 a 40 metres, per tal d'estudiar el comportament del compost en la fase inicial del vessament:

- Rang de temperatures seleccionat: 8ºC - 28ºC
- Rang de pressions seleccionat: 1 - 4 bar

Aquests rangs generen 16 punts d'estudi. Es decideix que no s'estudiaran tots per ser masses punts i se'n fa una selecció de 10 seguint el criteri que un augment de pressió es tradueix en un augment de profunditat i per tant en una disminució de temperatura. Els punts d'estudi seleccionats es mostren a la *Figura 4.3*:

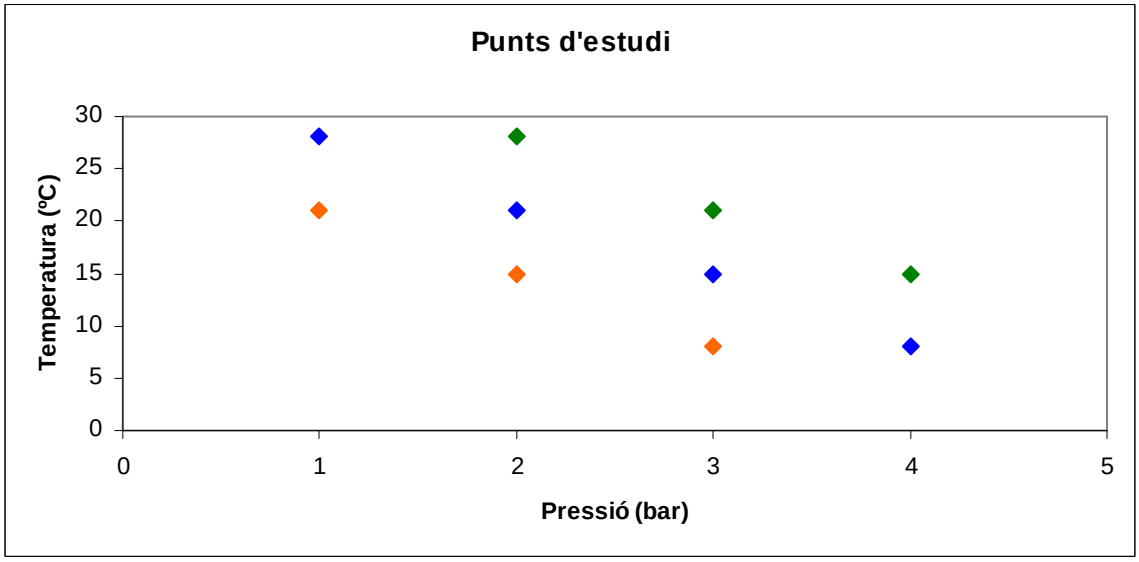


Figura 4.3 – Condicions seleccionades per a l'estudi experimental

A aquestes condicions d'estudi se'ls assigna la següent nomenclatura:

NOM	TEMPERATURA (ºC)	PRESSIÓ (bar)	VELOCITAT D'AGITACIÓ (rpm)
NB1	28	1	100
NB2	21	2	100
NB3	15	3	100
NB4	8	4	100
NB5	21	1	100
NB6	15	2	100
NB7	8	3	100
NB8	28	2	100
NB9	21	3	100
NB10	15	4	100

Taula 4-1 – Nomenclatura i condicions experimentals de NB1 a NB10

Fins al moment, la velocitat d'agitació ha estat constant i de valor 100 rpm. Es va comprovar al laboratori que aquest valor de velocitat provocava un lleuger moviment de l'aigua, simulant una mar calmada. Per tal d'apreciar la influència de la velocitat d'agitació al sistema es realitza una rèplica dels experiments NB1, NB2, NB3 i NB4, a 150 rpm, generant un nivell de turbulència major, als quals se'ls assigna la nomenclatura següent:

NOM	TEMPERATURA (ºC)	PRESSIÓ (bar)	VELOCITAT D'AGITACIÓ (rpm)
NBR1	28	1	150
NBR2	21	2	150
NBR3	15	3	150
NBR4	8	4	150

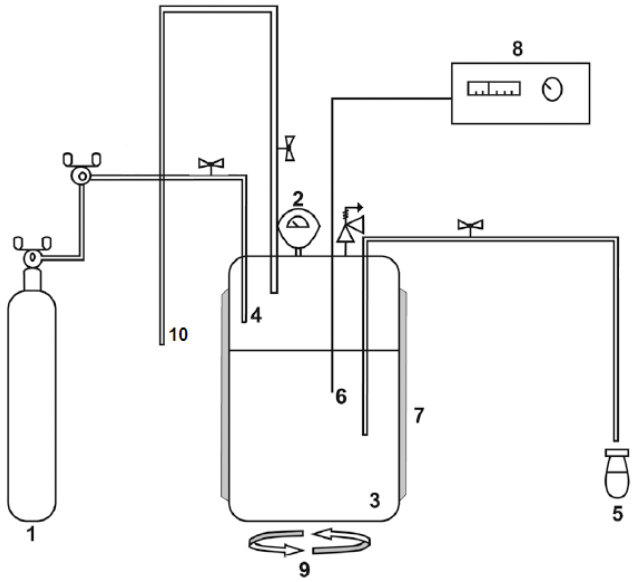
Taula 4-2 – Nomenclatura i condicions experimentals de NBR1 a NBR4

4.1.1.3. Descripció del muntatge experimental

Per tal d'obtenir les dades necessàries per a l'estudi de la velocitat de dissolució del nitrobenzè en aigua de mar, s'ha realitzat un muntatge que consta dels següents aparells:

- Agitador Orbital Selecta Rotabit (0 – 150 rpm)
- Reactor a pressió encamisat 0.5 L Swagelok
- Botella d'aire a pressió (200 bar)
- Termostat Huber Ministat 230-cc
- Campana extractora Flores Valles EN 14175

Aquests formen part del següent sistema:



1. Ampolla d'aire
2. Manòmetre
3. Reactor
4. Entrada d'aire
5. Mostra
6. Sensor temperatura procés
7. Jaqueta calefactora
8. Termostat
9. Agitador orbital
10. Sortida d'aire

Figura 4.4 – Esquema del muntatge experimental per a les proves de velocitat de dissolució

L'objectiu d'aquest muntatge és simular les condicions d'aigua de mar a l'interior del reactor, regulant la temperatura interior mitjançant el termòstat, la pressió mitjançant l'ampolla d'aire i simulant el moviment de les corrents marítimes mitjançant l'agitador orbital.

El procediment operatiu seguit és el següent: Inicialment s'introdueixen 0.25 L d'aigua de mar a l'interior del reactor i es porten a la temperatura desitjada mitjançant el circuit de refrigeració controlat pel termòstat. A continuació s'afegeix el contaminant i immediatament es tanca el reactor i s'aplica la pressió desitjada. Finalment s'activa l'agitació i es comença a comptar el temps de reacció. A mesura que transcorre el temps s'extreuen manualment les mostres del reactor, fent les dilucions corresponents per tal de poder fer una lectura posterior a l'espectrofotòmetre UV-VIS.

Figura 4.5 – A l'esquerra extracció de mostra del reactor. A la dreta sistema de control de la temperatura.

4.1.2. Solubilitat màxima

Consisteix en determinar la solubilitat màxima del nitrobenzè en aigua de mar. La solubilitat dels compostos químics està estudiada i tabulada per a dissolucions en aigua desionitzada. La majoria dels compostos orgànics presenten una disminució d'aquesta solubilitat quan el medi de la dissolució conté una concentració significativa de sals. L'objectiu d'aquesta part és observar l'efecte que té la salinitat sobre la solubilitat del nitrobenzè. També s'estudiarà la influència de la salinitat del medi i la temperatura en la solubilitat del compost.

4.1.2.1. Dependència de la solubilitat amb la salinitat i la temperatura

El canvi de solubilitat que experimenten els compostos orgànics en aigua salada respecte de l'aigua desionitzada es pot predir mitjançant la equació de Setchenow, que representa la influència de l'addició d'un electròlit en la solubilitat d'un compost en aigua.

L'equació de Setchenow, és la següent:

$$\log\left(\frac{S_0}{S_i}\right) = K_S \cdot C_S \qquad \textit{(Eq. 4.6.)}$$

Essent S la solubilitat del compost en medi salí ($mg \cdot L^{-1}$), S_0 la solubilitat del compost en aigua desionitzada ($mg \cdot L^{-1}$), K_s la constant de Setchenow (M^{-1}) i C_s la salinitat del medi (M). La constant de Setchenow varia segons el compost químic i la temperatura.

Per altra banda, l'equació de Van't Hoff relaciona la variació de la temperatura absoluta (T) amb la variació de la constant d'equilibri (K).

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{o}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^{o}}{R} \qquad \textit{(Eq. 4.7.)}$$

Essent K la constant d'equilibri del sistema, en aquest cas corresponent a la solubilitat, ΔH^{o} l'increment d'entalpia estàndard de la reacció ($J \cdot mol^{-1}$), ΔS^{o} l'increment d'entropia estàndard de la reacció ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T la temperatura de la reacció (K) i R la constant dels gasos ideals ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Si s'aïlla la constant d'equilibri, K, de l'equació de Van't Hoff (Eq. 4.7.) s'obté:

$$K = -e^{\left(-\frac{\Delta H^{o}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^{o}}{R}\right)} \qquad \textit{(Eq. 4.8.)}$$

Posteriorment, si es substitueix la constant aïllada (Eq. 4.8.) a l'equació de Setchenow (Eq. 4.6.) s'obté:

$$\log\left(\frac{S}{S_0}\right) = -e^{\left(-\frac{\Delta H^{o}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^{o}}{R}\right)} \cdot C_S \qquad \textit{(Eq. 4.9.)}$$

Finalment, si s'aïlla la S en l'Eq. 4.9. s'obté una equació que permet determinar la solubilitat d'un compost amb l'aigua d'una salinitat determinada (C_s) i a una temperatura (T):

$$S = S_0 \cdot 10^{-e^{\left(-\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T}\right)+\frac{\Delta S^\circ}{R}\right)} \cdot C_S} \qquad \textit{(Eq. 4.10.)}$$

4.1.2.2. Disseny d'experiments

Es vol treballar amb mostres de diferents salinitats i temperatures. Per a determinar els rangs de treball es van tenir en compte les següents dades:

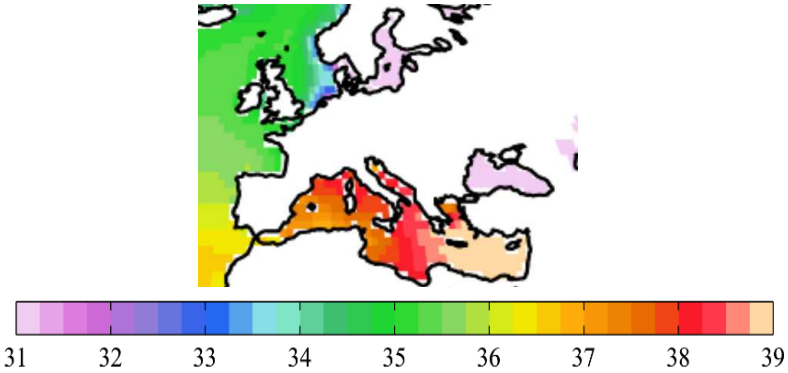


Figura 4.6 – Mitjana anual de la salinitat superficial dels mars i oceans del planeta ***[16]***

- Tal i com es pot veure a la *Figura 4.6*, la salinitat del mar Mediterrani oscil·la entre 36 $g \cdot L^{-1}$ i 39 $g \cdot L^{-1}$, mentre que al Canal de la Mànega és propera a 34 $g \cdot L^{-1}$. Si tenim en compte la salinitat de totes les aigües salades de la Terra, aquestes oscil·len entre 31 i 39 $g \cdot L^{-1}$.

- El rang de temperatures seleccionat és el mateix del capítol 4.1.1.2.Disseny d'experiments.

A l'hora de fer un disseny d'experiments s'ha tingut en compte les dades prèviament presentades. Per tal d'apreciar més clarament l'efecte d'aquests paràmetres s'han determinat intervals amplis de salinitats i temperatures. Els experiments s'han realitzat a 4 salinitats: 30 $g \cdot L^{-1}$, 34 $g \cdot L^{-1}$, 38 $g \cdot L^{-1}$ i 42 $g \cdot L^{-1}$ i a 4 temperatures: 10ºC, 15ºC, 20ºC i 25ºC.

Al laboratori s'han realitzat 4 experiments, un a cada temperatura. En cada un d'ells s'ha avaluat la solubilitat màxima del nitrobenzè a les 4 salinitats seleccionades.

4.1.2.3. Descripció del muntatge experimental

Per tal d'obtenir els valors de solubilitat màxima del nitrobenzè en aigua salina, s'ha fet un muntatge que consta dels següents aparells:

- Agitador rotatiu INTELLI-MIXER RM2 (1 – 99 rpm)
- 12 tubs de vidre de 20 mL i 12 taps roscats
- Armari refrigerador Selecta Medilow. (Rang de temperatures: 2 – 40 ºC; Estabilitat: ±1.25%)
- Campana extractora Flores Valles EN 14175

Figura 4.7 – Muntatge experimental de les proves de solubilitat màxima

Inicialment es realitza una prova per a determinar el temps que necessita el nitrobenzè per a solubilitzar-se completament en aigua de mar.

Els experiments de solubilitat màxima s'efectuen segons el següent procediment: S'introdueixen 15 mL d'aigua de cadascuna de les salinitats seleccionades en els tubs. Aquests es posen a la nevera durant 1h, per a portar l'aigua a la temperatura d'interès i d'aquesta manera, mantenir constant la temperatura de l'aigua al llarg de tot l'experiment. Un cop la temperatura s'ha estabilitzat, s'introdueix el contaminant en excés a cada tub, i aquests es col·loquen a l'agitador. Es deixen agitant a l'interior de la nevera durant dos dies. Passat aquest temps s'extreu una mostra de l'aigua de cada tub i després de realitzar les dilucions necessàries, s'analitza mitjançant la tècnica UV-VIS per tal de determinar la concentració de nitrobenzè assolida.

4.2. Estudis de volatilitat

El nitrobenzè és un compost altament volàtil, amb una pressió de vapor de 38 Pa a 25 ºC. Tal i com s'ha vist en el capítol 3.1Introducció al compost. Propietats físiques i químiques. els estudis realitzats sobre l'evaporació del nitrobenzè d'una massa d'aigua entren en conflicte, amb temps de vida mitja que oscil·len entre 12 dies (riu) i 68 dies (llac eutròfic). El temps més curt estimat a la literatura és d'un dia (aigua de riu). En un altre estudi en el que es va simular un microcosmos experimental, es va determinar que el nitrobenzè no es volatilitza, sinó que es degrada totalment. **[3]**

4.2.1. Equilibri líquid-vapor.

La volatilització és un procés de transferència d'una substància del sí la fase líquida a la fase vapor. El procés està controlat per la pressió de vapor del solut orgànic. Aquesta indica la tendència del compost a la evaporació, i és essencialment la solubilitat d'un dissolvent orgànic en un gas.

Per als experiments efectuats al laboratori es calcularà el temps de vida mitja, és a dir, el temps necessari per a que la concentració inicial de la dissolució disminueixi en un 50%.

4.2.2. Disseny d'experiments

Per a l'estudi de la volatilitat del nitrobenzè, s'han tingut en compte els següents factors:

- Temperatura: Es realitzen experiments a 20ºC i a 5ºC
- Medi: Es realitzen experiments amb aigua de mar de salinitat 35 $g \cdot L^{-1}$, i amb aigua desionitzada.
- Agitació: Es realitzen en paral·lel experiments sense agitació, i amb una agitació de 500 rpm.
- Concentració inicial: Es realitzen experiments en paral·lel que parteixen de diferents concentracions inicials: 20 i 45 $mg \cdot L^{-1}$.

Per a evitar l'efecte de la degradació solar, l'experiment s'ha realitzat en una càmera fosca.

A tal efecte, es realitza el següent disseny d'experiments:

NOM	*CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)*	*MEDI*	*AGITACIÓ (rpm)*	*TEMPERATURA (ºC)*
EVAP C.1	45	Aigua de mar	No	20
EVAP C.2	20	Aigua de mar	No	20
EVAP C.3	45	Aigua de mar	Si	20
EVAP C.4	45	Aigua desionitzada	No	20
EVAP F.1	45	Aigua de mar	No	5
EVAP F.2	20	Aigua de mar	No	5
EVAP F.3	45	Aigua de mar	Si	5

Taula 4-3 – Nomenclatura i condicions experimentals de EVAP C.1 a EVAP F.3

4.2.3. Descripció del muntatge experimental

Per a realitzar els experiments d'evaporació es necessiten els següents aparells:

- 4 vasos de precipitats de 500 mL
- Armari refrigerador Selecta Medilow (Rang de temperatures: 2 ºC – 40 ºC; Estabilitat: ±1.25%)
- Agitador Heidolph MR Hei-Mix L (0 – 1400 rpm) + iman
- Paper d'alumini
- Campana extractora Flores Valles EN 14175

Inicialment es preparen cada una de les dissolucions de nitrobenzè definides a la *Taula 4-3*. Primer es duen a terme els experiments a 20ºC, (EVAP C.1, EVAP C.2, EVAP C.3 I EVAP C.4) i posteriorment a 5ºC (EVAP F.1, EVAP F.2 i EVAP F.3). Per a realitzar cada un dels experiments s'introdueixen 0,5 L de cada una de les dissolucions i es col·loquen en un vas de precipitats d'aquest volum. Aquests es numeren i es col·loquen a l'armari refrigerador

que es troba a la temperatura desitjada. S'utilitza el paper de plata per a recobrir la porta de la nevera i evitar així el possible efecte de la degradació solar. S'agafa una mostra de cada un dels vasos per a conèixer la concentració inicial i es van prenent mostres a intervals de temps (aproximadament 4-5 mostres diàries) fins a obtenir els punts suficients per a estudiar la cinètica de la reacció. La lectura de la concentració de les mostres es realitza mitjançant l'UV-visible.

Figura 4.8 – Muntatge experimental d'evaporació a l'interior de la nevera.

4.3. Estudis d'adsorció

L'adsorció és un procés de separació i concentració d'un o més components d'un sistema sobre una superfície sòlida o líquida. S'anomena adsorbent el sòlid o líquid en el qual es duu a terme l'adsorció, i adsorbat la substància que s'adsorbeix a l'adsorbent. Existeixen diferents de sistemes heterogenis en els quals pot tenir lloc l'adsorció: sòlid-líquid, sòlid-gas, líquid-gas.

Es pot diferenciar entre dos tipus d'adsorció segons la naturalesa de la força que intervé en el procés:

- Adsorció física: Les forces d'enllaç són principalment de Van der Waals. La molècula adsorbida no està fixa en un lloc específic de la superfície de l'adsorbent, sinó que pot traslladar-se lliurement sobre la mateixa. L'adsorció física predomina a

baixes temperatures i es caracteritza per la seva energia d'adsorció relativament baixa i la possibilitat de formació de multicapa[1].

- Adsorció química (quimisorció): L'adsorbat pateix una interacció química amb l'adsorbent. En aquest cas les molècules adsorbides no poden desplaçar-se lliurement sobre la superfície de l'adsorbent. L'adsorció química s'afavoreix a altes temperatures, presenta elevades energies d'adsorció, existint únicament la possibilitat de formació de monocapa[2].

En moltes ocasions, els fenòmens d'adsorció són una combinació d'ambdós tipus, resultant difícil la distinció entre ells.

- La major part dels fenòmens d'adsorció en que intervenen molècules orgàniques es produeixen com a resultat de interaccions específiques dels elements estructurals identificatius del adsorbat i l'adsorbent. Aquestes interaccions donen lloc al que es coneix com "adsorció específica". Aquest tipus d'adsorció presenta, segons el cas, un interval molt ampli d'energies d'enllaç (des de valors associats a l'adsorció física fins a energies més altes implicades en la quimisorció). Entre els sistemes adsorbat-adsorbent en que apareix aquest tipus d'adsorció es troben els compostos aromàtics amb radicals nitro ($-NO_2$) o hidroxil (-OH) com a substituents quan s'adsorbeixen en carbó actiu.

Són molts els factors influents en el tipus i la magnitud d'adsorció d'una determinada espècie sobre un adsorbent. Entre ells cal destacar els següents:

- Superfície específica: L'adsorció és un fenomen superficial, així doncs, el grau d'adsorció és proporcional a l'àrea total disponible per a l'adsorció. Conseqüentment, la quantitat adsorbida per unitat de pes d'adsorbent sòlid és major quant més finament dividit estigui i quan més porós sigui el sòlid.

1. Multicapa: Sistema de capes adjacents d'àtoms, ions o molècules.

2. Monocapa: Una única capa d'àtoms, ions o molècules situades en una superfície amb un alt empaquetament.

- Naturalesa de l'adsorbat: La solubilitat de l'adsorbat que s'adsorbeix des d'una dissolució influeix notablement en l'equilibri d'adsorció. D'acord amb la Regla de Lundelius, el grau d'adsorció d'un solut serà major quan sigui menys soluble en el dissolvent des del qual té lloc l'adsorció. La mida molecular de l'adsorbat també influeix sobre la velocitat d'adsorció, per exemple, en el cas de l'adsorció de soluts orgànics en carbó actiu, si la velocitat del procés està controlada per difusió interna, l'adsorció serà més ràpida com més petita sigui la molècula de l'adsorbat per a un tipus de compost.

- pH: El pH de la dissolució en la que té lloc l'adsorció influeix en el procés per diverses causes. Degut al fet que els ions hidroni (H^+) i hidroxil (OH^-) s'adsorbeixen de forma bastant forta, l'adsorció d'altres ions estarà afectada fortament per el valor de pH existent en la dissolució. A més, el pH afecta al grau d'ionització dels compostos àcids o bàsics, el qual és un factor determinant per a la seva adsorció.

- Temperatura: El fenomen d'adsorció és normalment exotèrmic, i per tant el grau d'adsorció tendeix a augmentar en disminuir la temperatura. Petites variacions de temperatura no alteren visiblement al fenomen d'adsorció.

- Naturalesa de l'adsorbent: La naturalesa físico-química de l'adsorbent pot influir de forma notable en la capacitat i la velocitat d'adsorció del mateix.

- Competència entre adsorbats: La presència de diferents adsorbats genera que es produeixin fenòmens de competència que alteren fortament les capacitats d'adsorció respectives de cada espècie individual.

4.3.1. Estudis d'equilibri

En cas de vessament de nitrobenzè en aigua de mar és probable que una part s'adsorbeixi en sediments marins. Mitjançant els estudis d'equilibri d'adsorció es vol avaluar la capacitat d'adsorció de nitrobenzè dels sediments.

4.3.1.1. Equilibri d'adsorció. Isotermes d'equilibri

L'estudi del procés d'adsorció d'un compost pur en un sòlid adsorbent dóna idea de la quantitat de compost que pot ser adsorbit per aquest. Durant el fenomen d'adsorció en un sistema sòlid-líquid es produeix la transferència de l'adsorbat des de la dissolució líquida a la superfície de l'adsorbent, on s'adsorbeix sobre la superfície dels mateixos. En avançar

l'adsorció decreix la concentració d'adsorbat a la fase líquida, augmentant la corresponent a la fase adsorbida, disminuint la velocitat de la transferència a mesura que ho fa la diferència de concentracions entre ambdues fases. Després d'un temps de contacte suficientment prolongat, molt variable segons els sistemes, s'estableix un equilibri dinàmic en la superfície de l'adsorbent entre les molècules de l'adsorbat que resten a la fase líquida i les adsorbides en la fase sòlida.

La distribució d'adsorbat entre ambdues fases representa l'equilibri d'adsorció. Aquest equilibri s'acostuma a representar com la quantitat de solut adsorbit per unitat de pes de l'adsorbent (Q_e) en funció de la quantitat de solut a la dissolució (C_e) a una temperatura determinada. Les representacions gràfiques o analítiques d'aquest tipus constitueixen les corbes o equacions d'equilibri, freqüentment anomenades "isotermes d'equilibri", ja que es refereixen a temperatures determinades. Aquestes ens ajuden a definir la capacitat d'adsorció d'un material.

S'acostumen a expressar mitjançant diverses equacions, però en general es considera que la concentració del compost en el sòlid és funció de la concentració del compost en dissolució, tal i com s'expressa a la següent equació:

$$Qe = K_f \cdot C_e^{1/n} \qquad \textit{(Eq. 4.11.)}$$

Essent Q_e la concentració del compost al sòlid, C_e la concentració en fase aquosa, K_f la constant de Freundlich i $1/n$ l'exponent de Freundlich. K_f és una constant de la capacitat del sorbent per a adsorbir el compost i $1/n$ descriu la linealitat de la isoterma. Segons el valor de $1/n$ Giles fa una classificació i proposa quatre tipus d'isotermes, que es mostren a la següent figura:

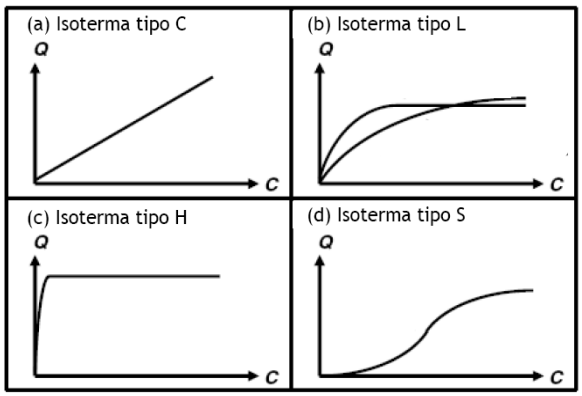


Figura 4.9 – Forma de les isotermes d'adsorció ***[17]***

- Isotermes S: Es produeix una corba sigmoïdal ($1/n$ >1). És resultat de com a mínim dos mecanismes d'adsorció oposats. És un cas típic en substàncies no polars que tenen poca afinitat per argiles, però tan bon punt la superfície de les argiles està coberta per el compost un altre tipus de molècules és adsorbit més fàcilment. Aquest fenomen es coneix com a adsorció cooperativa.

- Isotermes L: Es determinen també de tipus Langmuir, són el tipus més comú dels quatre. Tenen forma còncava respecte a l'eix d'abcises, a mesura que creix la concentració d'adsorbat a la fase líquida la concentració de la fase adsorbida en equilibri augmenta més lentament, mostrant una saturació de l'adsorbent ($1/n$ <1). Els sistemes que donen lloc a un d'aquests tipus de corba presenten en general alguna de les següents característiques: les molècules adsorbides es col·loquen paral·leles a la superfície de l'adsorbent, no tenen lloc adsorcions competitives amb el dissolvent o existeix atracció intermolecular forta entre les molècules de l'adsorbat. Molts fenols (fenol, p-nitrofenol àcid, p-hidroxibenzoic, etc.) al adsorbir-se sobre carbó activat donen lloc a corbes d'equilibri d'aquest tipus.

- Isotermes H (alta afinitat): Poden considerar-se com un cas especial de les isotermes L que es dona quan existeix una afinitat molt gran entre el solut i l'adsorbent. En aquest cas l'adsorció inicial és molt elevada i la part inicial de la isoterma és per tant vertical. Com a exemple pot citar-se l'adsorció d'àcids grassos sobre níquel Raney[1].

- Isotermes C: Són de forma lineal fins a arribar a la capacitat màxima d'adsorció, produint-se llavors un canvi brusc a un tram horitzontal. La relació entre la concentració en equilibri i la adsorbida és doncs la mateixa a qualsevol concentració. En aquest cas $1/n$=1 i es parla de constant de partició o de distribució (K_d). Les condicions per a aquest tipus d'isotermes són: un adsorbent porós, amb molècules deformables, i un adsorbat amb molta major afinitat per l'adsorbent que el dissolvent, fins al punt de penetrar a l'interior del sòlid més ràpidament que ell. Per exemple presenten aquest tipus d'adsorció els fenols en solució aquosa sobre polipèptids sintètics.

---

1. Níquel Raney: És un catalitzador sòlid format per capes grans molt fines d'una aliatge níquel-alumini.

4.3.1.2. Disseny d'experiments

En aquesta sèrie d'experiments s'avaluarà inicialment el temps necessari per a que el sistema arribi a l'equilibri. A continuació es prepararan dissolucions de nitrobenzè en un rang de concentracions de 20 $mg \cdot L^{-1}$ a 1100 $mg \cdot L^{-1}$ i es mesurarà la concentració de nitrobenzè a la fase líquida a l'equilibri. Es representaran les dades gràficament i s'estudiarà quin tipus d'isoterma descriu millor les dades experimentals.

4.3.1.3. Descripció del muntatge experimental

Per a realitzar els experiments d'equilibri d'adsorció es necessita el següent material:

- 12 tubs de vidre de 10 mL i 12 taps roscats
- Agitador INTELLI-MIXER (0 rpm – 99 rpm)
- Filtres de nitrat de cel·lulosa. (Diàmetre filtre: 13 mm; Diàmetre porus: 0.2 µm) + suports per als filtres
- Xeringues de plàstic (1 mL)
- Campana extractora Flores Valles EN 14175

Es prepara una dissolució mare de 1200 $mg \cdot L^{-1}$ de nitrobenzè en aigua de mar a partir de la qual es preparen dissolucions de concentracions des de 20 $mg \cdot L^{-1}$ fins a 1200 $mg \cdot L^{-1}$. S'introdueixen 10 mL de cada concentració als tubs de vidre en contacte amb 100 mg de sediments sota agitació continua a 99 rpm durant 2 dies. A continuació s'extreu una mostra de cada tub mitjançant una xeringa i es filtra. Es fan les dilucions corresponents i es determina la concentració de nitrobenzè a la fase aquosa a l'equilibri mitjançant l'UV-Visible.

Figura 4.10 - Muntatge experimental d'equilibri d'adsorció.

4.3.2. Estudis cinètics

Els estudis de cinètica de l'adsorció indiquen la velocitat amb la qual el nitrobenzè es transfereix des del si del líquid a la superfície dels sediments.

4.3.2.1. Cinètica de l'adsorció

El fenomen d'adsorció transcorrerà a major o menor velocitat en funció de la corresponent transferència de molècules de l'adsorbat des de la fase fluida fins la superfície de l'adsorbent. La resistència a aquesta transferència pot considerar-se la suma de les que les molècules troben en les dues etapes successives següents:

- Transferència de les molècules des del si del fluid fins a la superfície externa de les partícules sòlides.
- Difusió de les molècules per l'interior dels porus de les partícules (en el cas de que l'adsorbent sigui porós).

Depenent tant de les característiques de cada sistema sòlid-líquid com de les condicions de contacte entre fases, ambdues etapes poden influir igualment en el procés, o bé ser únicament una de les dues etapes la controlant.

4.3.2.2. Disseny d'experiments

Per a estudiar la cinètica de l'adsorció del nitrobenzè en sediments marins es prepara un experiment batch que posi en contacte una dissolució de 200 $mg \cdot L^{-1}$ de nitrobenzè en aigua de mar amb 2 g de sediments marins. S'extreuen mostres al llarg del temps per a obtenir una evolució de la concentració de nitrobenzè en dissolució amb el temps. L'experiment finalitza quan el valor de la concentració de nitrobenzè en la fase líquida resti constant, és a dir, quan s'arribi a l'equilibri.

4.3.2.3. Descripció del muntatge experimental

Per a realitzar els experiments de cinètica d'adsorció es necessita el següent material:

- Vas de precipitats de 500 mL
- Agitador Heidolph MR Hei-Mix L (0 – 1400 rpm) + iman
- Xeringues de plàstic (5 mL)
- Filtres de nitrat de cel·lulosa. (Diàmetre filtre: 13 mm; Diàmetre porus: 0.2 µm) + suports per als filtres
- Campana extractora Flores Valles EN 14175

Es prepara una dissolució de 200 $mg \cdot L^{-1}$ de nitrobenzè en aigua de mar. Es diposita en el vas de precipitats i s'extreu una mostra per a conèixer el valor de la concentració inicial. Immediatament s'inicia el procés d'agitació a 750 rpm, s'afegeixen els sediments i es comença a comptar el temps. Paral·lelament es prepara una dissolució de 200 $mg \cdot L^{-1}$ de nitrobenzè i es duu a terme l'experiment en les mateixes condicions però sense els sediments, per tal d'avaluar el possible efecte de l'evaporació. S'extreuen mostres del sistema durant tres dies. Aquestes són filtrades i diluïdes abans de determinar-ne la concentració de nitrobenzè mitjançant la tècnica de l'UV-Visible.

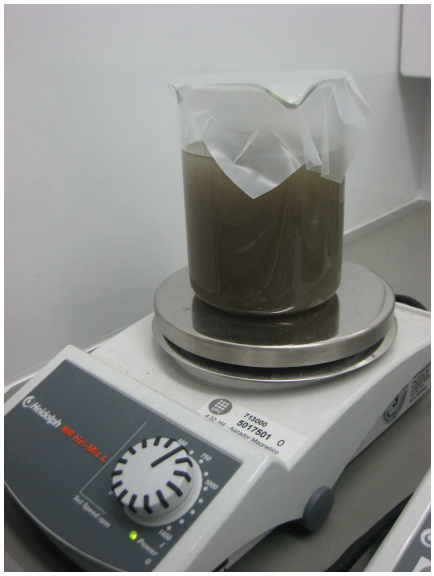


Figura 4.11 – Muntatge experimental de les proves de cinètica d'adsorció

4.4. Espectroscòpia ultraviolada

Com s'ha comprovat en els anteriors punts de *Descripció del muntatge experimental*, en tots ells es realitzen mesures mitjançant un espectrofotòmetre. Aquest aparell permet, mitjançant un procediment establert, conèixer les concentracions de les mostres a estudiar. A l'Annex A se'n fa una descripció detallada del seu funcionament.

Figura 4.12 – Espectrofotòmetre UV-Visible.

5. RESULTATS

5.1. Velocitat de dissolució

Un cop obtingudes les dades dels experiments de velocitat de dissolució, aquestes s'han ajustat als tres models cinètics exposats al *Capítol 3.1.1.1. Equilibris de solubilitat. Models cinètics de solubilitat*, per a determinar l'ordre de la reacció i les constants cinètiques de la reacció de dissolució. La selecció del comportament cinètic que s'adapta millor a les dades experimentals s'ha fet mitjançant un estudi del coeficient de regressió. El recull de gràfics obtinguts per a tots els experiments es presenten a l'Annex B. A continuació es presenten les dades corresponents als experiments NB5, NB6 i NB7 de la *Taula 4-1* del capítol *4.1.1.2. Disseny d'experiments* i els seus respectius ajustos als diferents models cinètics:

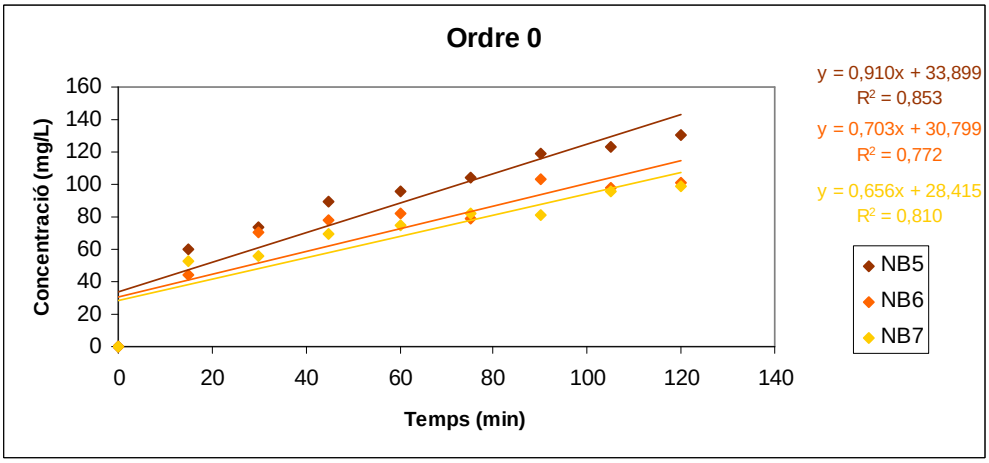


Figura 5.1 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 0 de NB5, NB6 i NB7

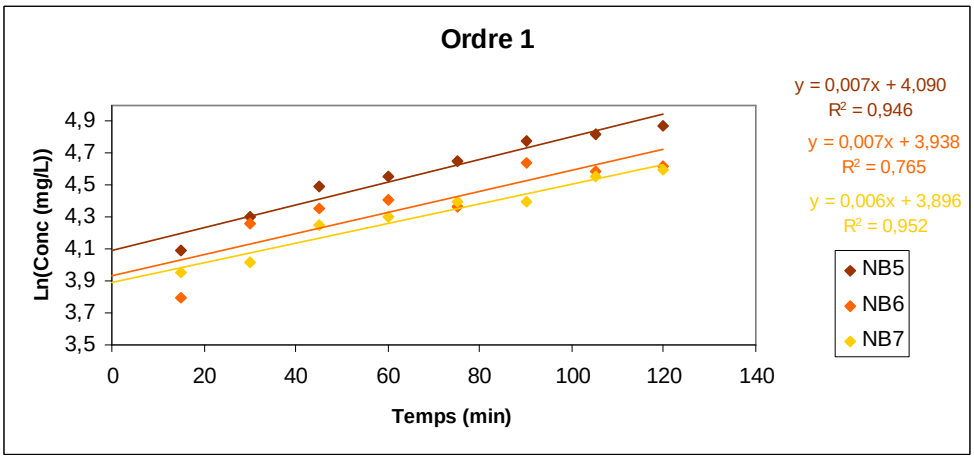


Figura 5.2 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 1 de NB5, NB6 i NB7

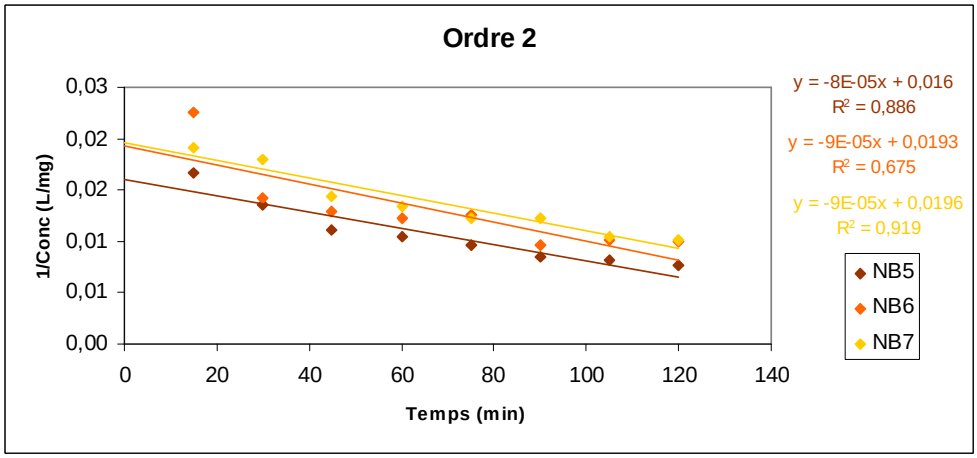


Figura 5.3 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 2 de NB5, NB6 i NB7

A la *Taula 5-1* es detallen els coeficients de regressió obtinguts en l'adaptació de les dades experimentals de cada experiment als tres models cinètics. S'ha ressaltat en negreta la millor regressió obtinguda en cada cas:

	TEMPERATURA (ºC)	***PRESSIÓ (bar)***	***VELOCITAT D'AGITACIÓ (rpm)***	***REGRESSIÓ ORDRE 0***	***REGRESSIÓ ORDRE 1***	***REGRESSIÓ ORDRE 2***
NB1	28	1	100	***0.966***	0.943	0.831
NB2	21	2	100	0.881	***0.940***	0.865
NB3	15	3	100	***0.948***	0.891	0.735

NB4	8	4	100	0.702	***0.952***	0.946
NB5	21	1	100	0.807	***0.881***	0.829
NB6	15	2	100	0.857	***0.932***	0.851
NB7	8	3	100	0.940	***0.975***	0.904
NB8	28	2	100	0.807	***0.881***	0.829
NB9	21	3	100	0.857	***0.932***	0.851
NB10	15	4	100	0.940	***0.975***	0.904
NBR1	28	1	150	0.935	***0.968***	0.903
NBR2	21	2	150	***0.928***	0.923	0.814
NBR3	15	3	150	0.915	***0.938***	0.876
NBR4	8	4	150	***0.839***	0.829	0.709

Taula 5-1 – Coeficients de regressió obtinguts en l'ajust de les dades experimentals als models cinètics d'ordre 0, 1 i 2, per als experiments de NB1 fins a NB10 i NBR1 fins a NBR4

Com a tendència general, les dades experimentals ajusten millor a una cinètica d'ordre 1. Les constants cinètiques obtingudes per a cada prova són les següents:

NOM	***NB1***	***NB2***	***NB3***	***NB4***	***NB5***	***NB6***	***NB7***
k (min^{-1})	0.0114	0.0079	0.0111	0.0044	0.0071	0.0065	0.0061
NOM	**NB8**	**NB9**	**NB10**	**NBR1**	**NBR2**	**NBR3**	**NBR4**
k (min^{-1})	0.0066	0.0072	0.0095	0.0095	0.0096	0.0091	0.0075

Taula 5-2 - Constants cinètiques obtingudes per a les proves NB1 a NB10 i NBR1 a NBR4

Per a cada sèrie de proves (NB1-NB2-NB3-NB4, NB5-NB6-NB7, NB8-NB9-NB10 i NBR1-NBR2-NBR3-NBR4) diferenciades segons el color, és d'esperar que les constants cinètiques siguin decreixents, ja que a temperatures més baixes i pressions més altes la solubilització del compost és més lenta. Aquesta és la tendència general observada a les dades experimentals. A la realitat es tradueix en una disminució progressiva de la velocitat

de solubilització a mesura que el nitrobenzè descendeix per la columna d'aigua (augment de pressió i disminució de temperatura).

És interessant veure l'efecte de la pressió, la temperatura i la velocitat d'agitació per separat. Aquests es poden veure comparant els valors de les constants cinètiques (min^{-1}) a la *Taula 5-3* i a la *Taula 5-4*:

	1 bar	***2 bar***	***3 bar***	***4 bar***
28ºC	0.0114 **(NB1)**	0.0066 **(NB8)**	-	-
21ºC	0.0071**(NB5)**	0.0079 **(NB2)**	0.0072 **(NB9)**	**-**
15ºC	**-**	0.0065 **(NB6)**	0.0111 **(NB3)**	0.0095 **(NB10)**
8ºC	**-**	**-**	0.0061 **(NB7)**	0.0044 **(NB4)**

Taula 5-3 – Efecte de la pressió en les constants cinètiques

L'efecte de la pressió es pot veure comparant els valors de les constants cinètiques dels experiments que s'han efectuat a una mateixa temperatura. Teòricament els valors haurien de decréixer d'esquerra a dreta. L'efecte de la temperatura es pot veure comparant els valors de les constants cinètiques dels experiments que s'han efectuat a la mateixa pressió. Teòricament els valors haurien de decréixer de dalt a baix. Aquest comportament s'observa com a tendència general en ambdós casos tal i com es mostra a la *Taula 5-3*.

Per veure l'efecte de la velocitat d'agitació, cal estudiar els valors de la següent taula:

	100 rpm	***150 rpm***
1 bar; 28ºC	0.0114 **(NB1)**	0.0095**(NBR1)**
2 bar; 21ºC	0.0079 **(NB2)**	0.0096 **(NBR2)**
3 bar; 15ºC	0.0111 **(NB3)**	0.0091 **(NBR3)**
4 bar; 8ºC	0.0044 **(NB4)**	0.0075 **(NBR4)**

Taula 5-4 – Efecte de la velocitat d'agitació en les constants cinètiques

L'efecte de la velocitat d'agitació es pot veure comparant els valors de les constants cinètiques de proves realitzades a la mateixa pressió i temperatura i diferent velocitat d'agitació. Teòricament els valors de les constants haurien d'augmentar a la vegada que la

velocitat d'agitació. Aquest comportament es compleix en el 50% dels casos estudiats. A la realitat, el comportament descrit es tradueix en que el nitrobenzè es dissol més ràpidament en una mar més agitada.

5.2. Solubilitat màxima

Els experiments d'estudi de solubilitat màxima tenen per objectiu veure l'efecte de la temperatura i la salinitat en la solubilitat màxima del nitrobenzè en aigua de mar. S'han efectuat proves a quatre temperatures diferents: 10ºC, 15ºC, 20ºC i 25ºC, i a quatre salinitats diferents: 30 $g \cdot L^{-1}$ (0.513 mol/L), 34 $g \cdot L^{-1}$ (0.582 $mol \cdot L^{-1}$), 38$g \cdot L^{-1}$ (0.650 mol/L) i 42 $g \cdot L^{-1}$ (0.719 mol/L). A continuació es mostren gràficament els valors de solubilitat màxima obtinguts a cada experiment:

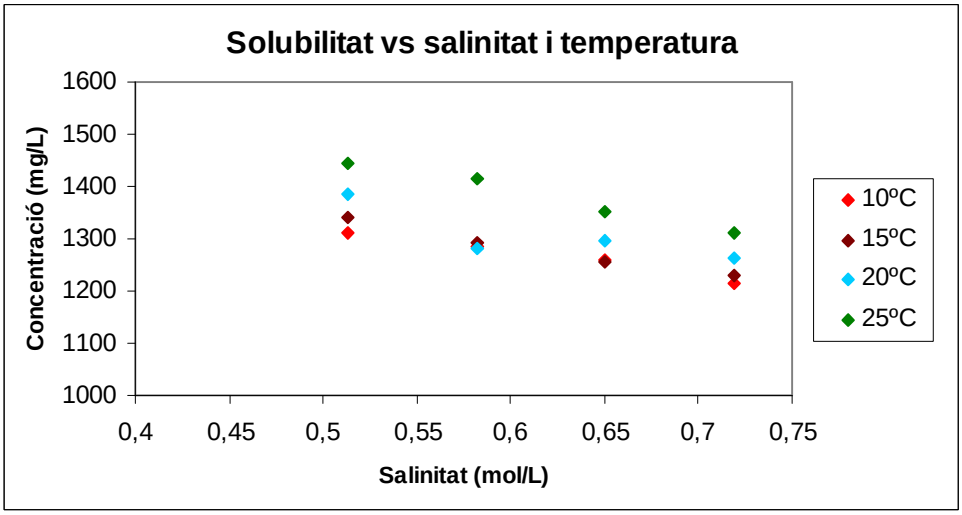


Figura 5.4 – Resultats experimentals proves solubilitat màxima

S'assumeix que el punt corresponent a una salinitat de 34 $g \cdot L^{-1}$ (0.582 mol/L) a 20ºC, en blau a la *Figura 5.4*, presenta un error experimental. Es decideix prescindir d'aquest punt en els càlculs posteriors. La *Figura 5.4* es modifica de la següent manera:

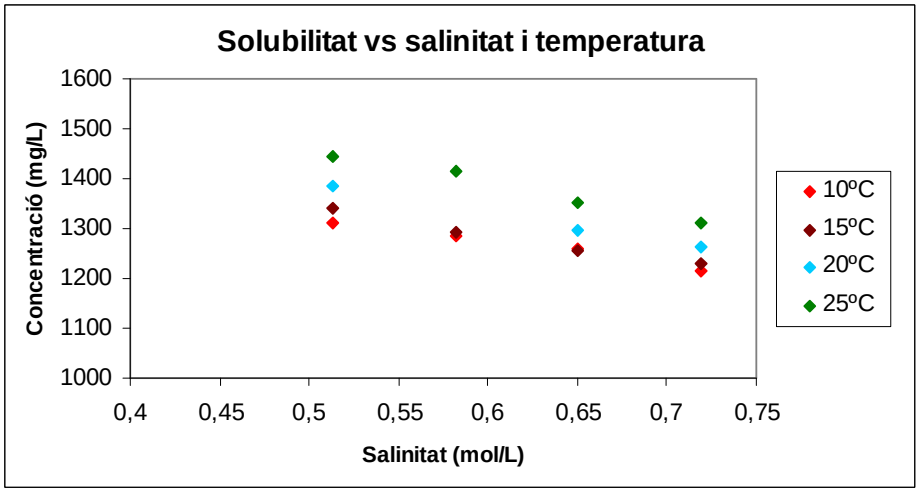


Figura 5.5 – Resultats experimentals solubilitat màxima amb eliminació punt experimental

Tal i com s'observa a la *Figura 5.5*, la tendència general que presenten els valors experimentals és un augment de la solubilitat màxima a salinitats més baixes i a temperatures més altes.

En un cas de vessament al mar, degut a la gran extensió d'aigua mai s'arribarà a concentracions tant elevades de nitrobenzè dissolt. Per altra banda, els valors de solubilitat màxima de nitrobenzè en aigua de mar oscil·len entre 1200 i 1450 $mg \cdot L^{-1}$, tal i com s'observa a la *Figura 5.5*. A 25ºC i salinitat 34 $g \cdot L^{-1}$ (aproximadament la de l'aigua de mar), el valor de solubilitat màxima obtingut és de 1414.3 mg/L. En comparació amb el valor de solubilitat màxima en aigua desionitzada a la mateixa temperatura (2090 $mg \cdot L^{-1}$) s'observa que l'efecte de la salinitat del mar provoca una disminució mitja d'aquest paràmetre de l'ordre d'un 30%.

A continuació es vol obtenir una equació que relacioni la solubilitat màxima del nitrobenzè en aigua de mar en funció de la salinitat d'aquest a cada temperatura:

$$S = S_0 \cdot 10^{-e^{\left(-\frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T}\right)+\frac{\Delta S^o}{R}\right)} \cdot C_S} \qquad \textit{(Eq. 4.10.)}$$

Inicialment es realitza l'ajust de les dades experimentals a l'equació de Setchenow:

$$\log\left(\frac{S_0}{S_i}\right) = K_S \cdot C_S \qquad \textit{(Eq. 4.6.)}$$

Aquesta descriu el canvi de solubilitat que experimenten els compostos orgànics en funció de la salinitat del medi. Es realitzen ajustos dels valors experimentals obtinguts a la mateixa temperatura i per a les quatre salinitats diferents. Aquest permetrà l'obtenció d'una constant de Setchenow (K_s) per a cada temperatura. Els resultats es mostren a continuació:

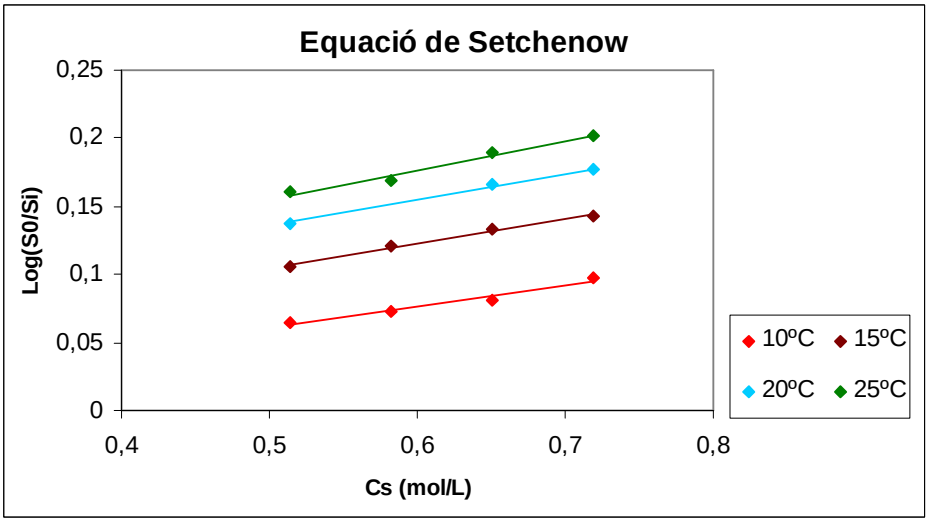


Figura 5.6 – Ajust de les dades experimentals a l'equació de Setchenow

Els valors obtinguts de K_s obtinguts per a cada temperatura es presenten a la següent taula:

Temperatura (ºC)	***K_s (M^{-1})***
10	0.1571
15	0.1818
20	0.1920
25	0.2123

Taula 5-5 – Constants de Setchenow obtingudes per a cada temperatura

A continuació s'ajusten els valors de les constants obtingudes a la *Taula 5-2* amb l'invers de la temperatura mitjançant l'equació de Van't Hoff:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{o}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^{o}}{R} \qquad \textit{(Eq. 4.7.)}$$

L'objectiu d'aquest ajust és la obtenció dels valors ΔH^{o} i ΔS^{o} de la reacció de dissolució del nitrobenzè en aigua de mar, necessaris per a l'obtenció de l'Eq. 4.10. El resultat de l'ajust es mostra a continuació:

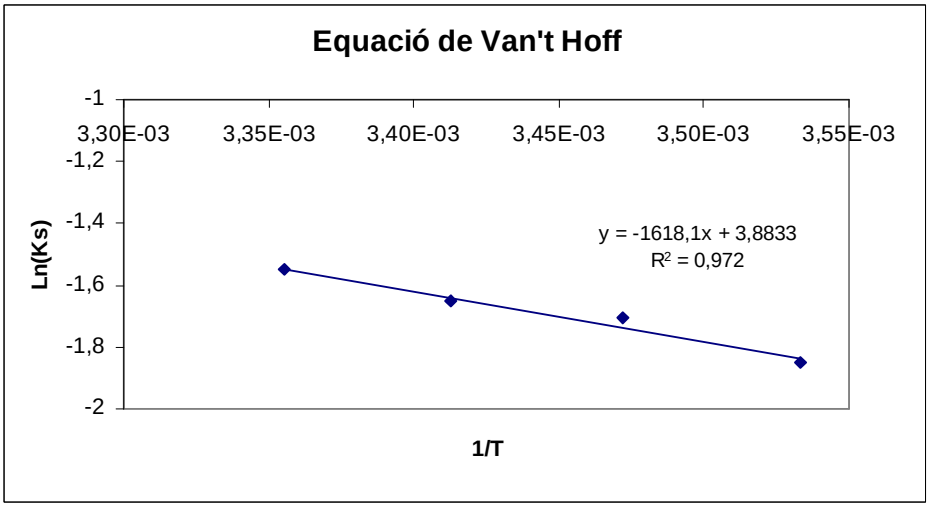


Figura 5.7 – Ajust de les dades experimentals a l'equació de Van't Hoff

Segons la regressió obtinguda en l'ajust a l'equació de Van't Hoff, es determina que els valors de ΔH^{o} i ΔS^{o} són respectivament: 13.45 KJ·mol^{-1} i 32.29 J·mol^{-1}·K^{-1}. El valor de entalpia positiu indica que es tracta d'una reacció endotèrmica, per tant, la reacció de dissolució és afavorida a temperatures més elevades, com s'ha demostrat a la part experimental. L'increment d'entropia de dissolució indica la diferència d'entropia en el procés de dissolució a partir del compost en forma pura. Com més gran sigui l'entropia de la dissolució, més favorable serà aquest procés. L'entropia obtinguda és positiva, per tant la reacció està afavorida.

Finalment, s'obté l'expressió general que relaciona la solubilitat màxima del nitrobenzè amb la salinitat del medi:

$$S\left(\frac{mg}{L}\right) = S_0(f(T))\cdot 10^{-e^{\left(-1618.1\left(\frac{1}{T}\right)+3,896\right)}\cdot C_S} \qquad \textit{(Eq. 4.11.)}$$

Com que la solubilitat del nitrobenzè en aigua desionitzada (S_0) és funció de la temperatura no és possible obtenir una única expressió, sinó que aquesta dependrà de la temperatura d'estudi. Per exemple, a 25ºC:

$$S\left(\frac{mg}{L}\right) = 2090 \cdot 10^{-e^{-1.534} \cdot C_S} \qquad \textit{(Eq. 4.12.)}$$

5.3. Evaporació

Un cop obtinguts els resultats, en primer lloc es fa un estudi de l'ordre de la reacció d'evaporació, que s'expressa tal i com segueix:

$$C_6H_5NO_2\,(aq) \rightarrow C_6H_5NO_2\,(g)$$

Les equacions cinètiques són les que s'han vist al capítol 4.1.1.1.Equilibris de solubilitat. Models cinètics de solubilitat. S'han ajustat els valors experimentals de cada prova als tres models cinètics per a determinar l'ordre de la reacció i les constants cinètiques. El recull de gràfics obtinguts es troba a l'Annex C. A continuació es presenten les dades corresponents als experiments EVAP C.1, EVAP C.2, EVAP C.3 i EVAP C.4 de la *Taula 4-3* del capítol *4.2.2* Disseny d'experiments als tres models cinètics:

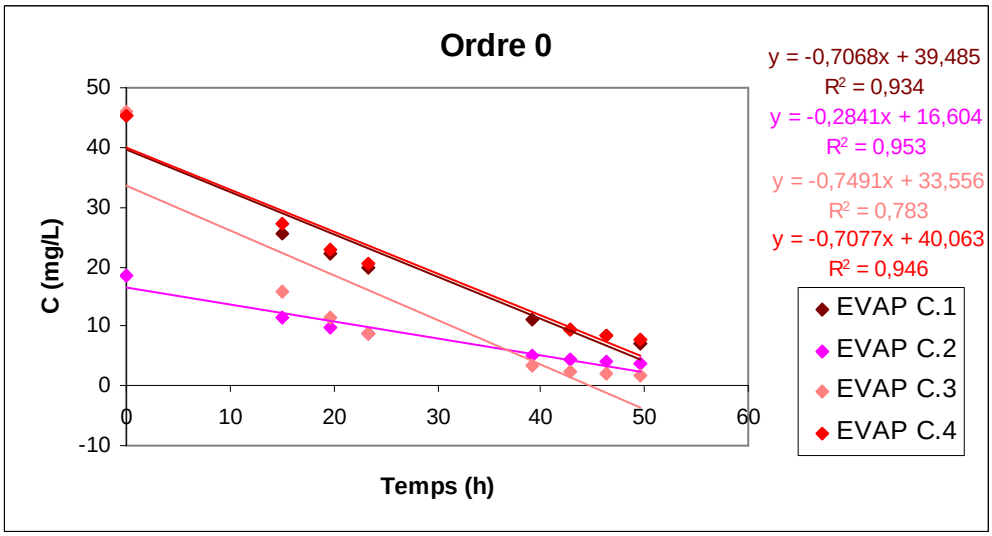


Figura 5.8 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 0 de EVAP C.1, EVAP C.2, EVAP C.3, i EVAP C.4.

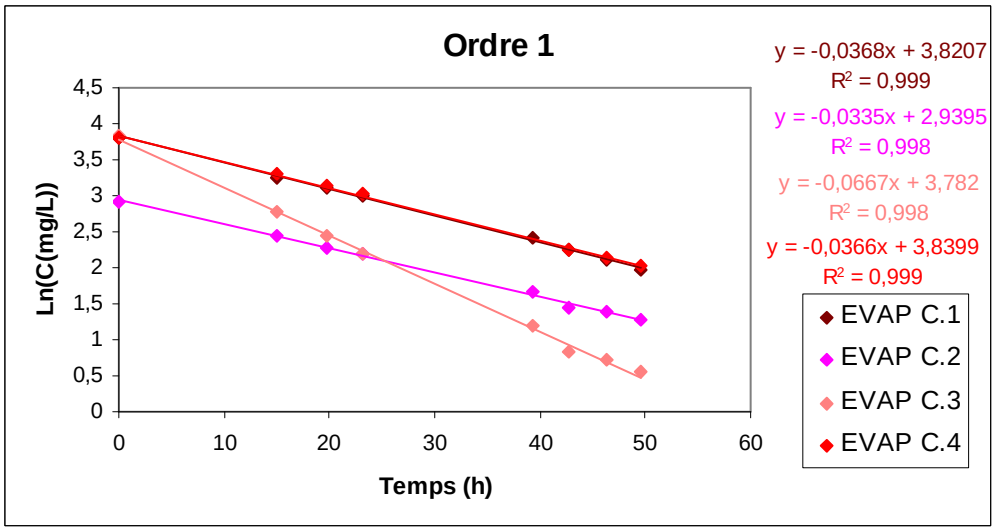


Figura 5.9 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 1 de EVAP C.1, EVAP C.2, EVAP C.3, i EVAP C.4.

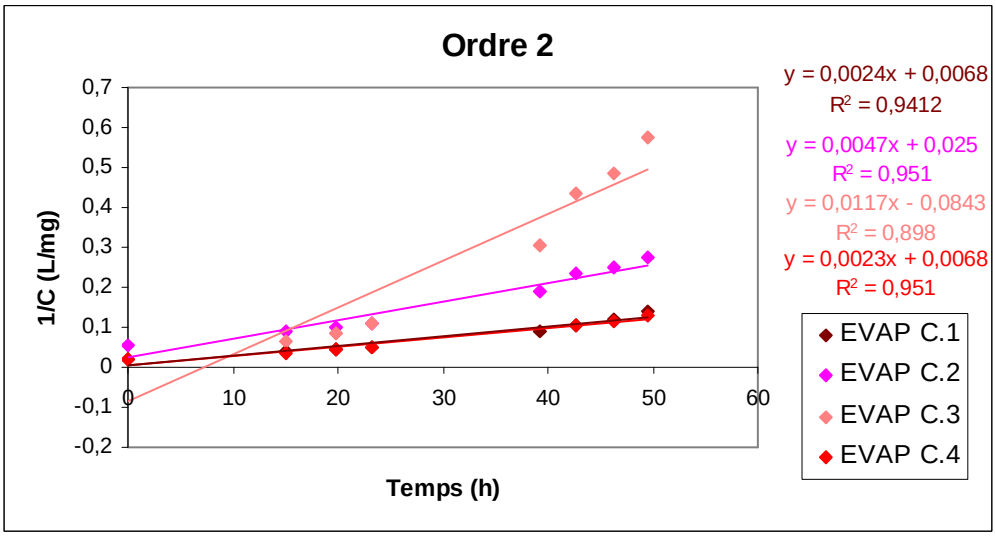


Figura 5.10 - Rectes de regressió per a cinètica d'ordre 2 de EVAP C.1, EVAP C.2, EVAP C.3, i EVAP C.4.

Els coeficients de regressió obtinguts per l'ajust de cada experiment a cada una de les tres cinètiques es resumeixen a la taula que es mostra a continuació. En cada cas s'ha ressaltat en negreta la millor regressió obtinguda:

	CONC. INI ($mg \cdot L^{-1}$)	MEDI	AGITACIÓ (rpm)	TEMP (ºC)	REGRESSIÓ ORDRE 0	REGRESSIÓ ORDRE 1	REGRESSIÓ ORDRE 2
EVAP C.1	45	Aigua de mar	No	20	0.934	***0.999***	0.941
EVAP C.2	20	Aigua de mar	No	20	0.946	***0.999***	0.951
EVAP C.3	45	Aigua de mar	Si	20	0.953	***0.998***	0.951
EVAP C.4	45	Aigua desionitzada	No	20	0.783	***0.998***	0.898
EVAP F.1	45	Aigua de mar	No	5	0.974	***0.998***	0.976
EVAP F.2	20	Aigua de mar	No	5	0.994	***0.996***	0.979
EVAP F.3	45	Aigua de mar	Si	5	0.964	***0.997***	0.932

Taula 5-6 - Coeficients de regressió de l'ajust dels tres models cinètics als punts experimentals

En tots els casos els punts experimentals s'adapten millor a una cinètica d'ordre 1. A la taula següent es resumeixen els valors de les constants cinètiques obtinguts:

NOM	CONSTANT CINÈTICA k (h^{-1})
EVAP C.1	-0.0368
EVAP C.2	-0.0335
EVAP C.3	-0.0667
EVAP C.4	-0.0366
EVAP F.1	-0.0216
EVAP F.2	-0.0154
EVAP F.3	-0.0345

Taula 5-7 – Valors de les constants cinètiques obtingudes per cada sèrie d'experiments

A continuació es determina el temps de vida mitja ($t_{1/2}$) de cada experiment (temps necessari per a que la concentració inicial de nitrobenzè es redueixi a la meitat. Els valors obtinguts són els següents:

NOM	*$t_{1/2}$ (h)*
EVAP C.1	18.8
EVAP C.2	20.7
EVAP C.3	10.4
EVAP C.4	18.9
EVAP F.1	45.0
EVAP F.2	32.1
EVAP F.3	20.1

Taula 5-8 – Temps de vida mitja dels experiments EVAP C.1 a EVAP C.4 i EVAP F.1 a EVAP F.3

A continuació es procedeix a fer un estudi de l'efecte del medi, la concentració inicial, l'agitació i la temperatura sobre la velocitat d'evaporació del nitrobenzè. A tal efecte, s'estudia la relació entre les constants cinètiques obtingudes entre experiments realitzats en les mateixes condicions i amb la variació única d'un d'aquests paràmetres.

- Efecte del medi

Per a l'estudi de l'efecte del medi en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè es comparen els valors de les constants cinètiques obtingudes per EVAP C.1 i EVAP C.4. A continuació es mostren les condicions experimentals, ressaltant en negreta la única condició que és diferent en ambdós experiments, i s'afegeix la columna "Relació de velocitats", en que es mostra el quocient entre les constants cinètiques obtingudes per a cada experiment.

NOM	CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)	MEDI	AGITACIÓ (rpm)	TEMPERATURA (ºC)	CONSTANT CINÈTICA (k (h^{-1}))	RELACIÓ DE VELOCITATS
EVAP C.1	45	**Aigua de mar**	No	20	-0.0368	$\frac{-0.0368}{-0.0366} \cong 1$
EVAP C.4	45	**Aigua desionitzada**	No	20	-0.0366	

Taula 5-9 – Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.1 i EVAP C.2 per a l'estudi de l'efecte del medi en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè

Tal i com es pot observar a la *Taula 5-9*, ambdós experiments han estat realitzats en les mateixes condicions de concentració inicial, agitació i temperatura, i la única diferència entre ells és el medi de dissolució del nitrobenzè. El quocient entre les constants cinètiques obtingudes és aproximadament 1, per tant els resultats indiquen que el medi no influeix pràcticament en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè.

- Efecte de la concentració inicial

Per a l'estudi de l'efecte de la concentració inicial en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè es comparen els valors de les constants cinètiques obtingudes per una banda per EVAP C.1 i EVAP C.2 i per altra les obtingudes per EVAP F.1 i EVAP F.2. Aquests experiments han estat realitzats en el mateix medi, a la mateixa temperatura i sense agitació, tal i com es mostra a continuació (s'ha destacat en negreta la única condició que difereix en cada cas):

NOM	CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)	MEDI	AGITACIÓ (rpm)	TEMPERATURA (ºC)	CONSTANT CINÈTICA (k (h^{-1}))	RELACIÓ DE VELOCITATS
EVAP C.1	**45**	Aigua de mar	No	20	-0.0368	$\frac{-0.0368}{-0,0335} \cong 1.1$
EVAP C.2	**20**	Aigua de mar	No	20	-0.0335	

Taula 5-10- Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.1 i EVAP C.2 per a l'estudi de l'efecte de la concentració inicial en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè

Tal i com es mostra a *Taula 5-10*, la relació entre les constants cinètiques obtingudes en dos experiments efectuats en les mateixes condicions i amb concentracions inicials diferents és aproximadament 1.1. Les dades indiquen que la variació de la concentració inicial de nitrobenzè no influeix pràcticament en la velocitat d'evaporació en aquest cas.

A la taula següent es mostra la comparació de les constants cinètiques obtingudes per als experiments EVAP F.1 i EVAP F.2:

NOM	***CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)***	***MEDI***	***AGITACIÓ (rpm)***	***TEMPERATURA (ºC)***	***CONSTANT CINÈTICA (k (h^{-1}))***	***RELACIÓ DE VELOCITATS***
EVAP F.1	**45**	Aigua de mar	No	5	-0.0216	$\frac{-0.0216}{-0,0154} \cong 1.4$
EVAP F.2	**20**	Aigua de mar	No	5	-0.0154	

Taula 5-11 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP F.1 i EVAP F.2 per a l'estudi de l'efecte de la concentració inicial en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè

La relació entre les velocitats d'evaporació per als experiments EVAP F.1 i EVAP F.2 és 1.4. Aquest valor és lleugerament superior a l'obtingut en el cas anterior i indica una lleugera dependència de la velocitat d'evaporació amb la concentració inicial.

- <u>Efecte de l'agitació</u>

Per a l'estudi de l'efecte de l'agitació en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè es comparen per una banda els valors de les constants cinètiques obtingudes per EVAP C.1 i EVAP C.3 i per l'altra les obtingudes per EVAP F.1 i EVAP F.3. Aquests experiments s'han realitzat en les mateixes condicions de concentració inicial, el mateix medi i la mateixa temperatura, però un amb agitació (500 rpm) i l'altre sense. A continuació es mostren les condicions experimentals i les relacions de velocitats obtingudes en cada cas:

NOM	CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)	MEDI	AGITACIÓ (rpm)	TEMPERATURA (ºC)	CONSTANT CINÈTICA (k (h^{-1}))	RELACIÓ DE VELOCITATS
EVAP C.1	45	Aigua de mar	**No**	20	-0.0368	$\frac{-0.0667}{-0,0368} \cong 1.8$
EVAP C.3	45	Aigua de mar	**Sí (500 rpm)**	20	-0.0667	

Taula 5-12 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.1 i EVAP C.3 per a l'estudi de l'efecte de l'agitació en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè

Tal i com es mostra a la *Taula 5-12* la velocitat d'evaporació en el experiment agitat (EVAP C.3) és aproximadament 1.8 vegades major a la velocitat de l'experiment no agitat (EVAP C.1). Les dades indiquen una clara dependència de la velocitat d'evaporació del nitrobenzè amb el grau d'agitació del sistema, tal i com era d'esperar.

Pel que fa als experiments EVAP F.1 i EVAP F.3.:

NOM	CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)	MEDI	AGITACIÓ (rpm)	TEMPERATURA (ºC)	CONSTANT CINÈTICA (k (h^{-1}))	RELACIÓ DE VELOCITATS
EVAP F.1	45	Aigua de mar	**No**	5	-0.0216	$\frac{-0.0345}{-0,0216} \cong 1.6$
EVAP F.3	45	Aigua de mar	**Sí (500 rpm)**	5	-0.0345	

Taula 5-13 – Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP F.1 i EVAP F.3 per a l'estudi de l'efecte de l'agitació en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè

El valor de relació de velocitats obtingut en aquest cas (1.6) és molt semblant a l'obtingut en el cas anterior (1.8), per tant la dependència de la velocitat d'evaporació del nitrobenzè amb el grau d'agitació es reafirma. Així doncs, en general, a major agitació de l'aigua del mar en el moment del vessament, major serà la velocitat d'evaporació del nitrobenzè.

- Efecte de la temperatura

Per a l'estudi de l'efecte de la temperatura en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè es comparen els valors de les constants cinètiques obtingudes per EVAP C.1 i EVAP F.1, per EVAP C.2 i EVAP F.2 i per EVAP C.3 i EVAP F.3 per separat. Aquests experiments han estat realitzats en les mateixes condicions de concentració inicial i medi i sense agitació. A continuació es mostren les condicions experimentals i les relacions de velocitats obtingudes en cada cas:

NOM	CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)	MEDI	AGITACIÓ (rpm)	TEMPERATURA (ºC)	CONSTANT CINÈTICA (k (h^{-1}))	RELACIÓ DE VELOCITATS
EVAP C.1	45	Aigua de mar	No	**20**	-0.0368	$\frac{-0.0368}{-0,0216} \cong 1.7$
EVAP F.1	45	Aigua de mar	No	**5**	-0.0216	

Taula 5-14 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.1 i EVAP F.1 per a l'estudi de l'efecte de la temperatura en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè

Tal i com es mostra a la*Taula 5-14*, els resultats indiquen que la temperatura a la que es duu a terme l'experiment influeix significativament en la velocitat d'evaporació del contaminant.

Pel que fa a EVAP C.2 i EVAP F.2:

NOM	CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)	MEDI	AGITACIÓ (rpm)	TEMPERATURA (ºC)	CONSTANT CINÈTICA (k (h^{-1}))	RELACIÓ DE VELOCITATS
EVAP C.2	20	Aigua de mar	No	20	-0.0335	$\frac{-0.0335}{-0.0154} \cong 2.2$
EVAP F.2	20	Aigua de mar	No	5	-0.0154	

Taula 5-15 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.2 i EVAP F.2 per a l'estudi de l'efecte de la temperatura en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè

I pel que fa a EVAP C.3 i EVAP F.3:

NOM	CONC. INICIAL ($mg \cdot L^{-1}$)	MEDI	AGITACIÓ (rpm)	TEMPERATURA (ºC)	CONSTANT CINÈTICA (k (h^{-1}))	RELACIÓ DE VELOCITATS
EVAP C.3	45	Aigua de mar	Si	20	-0.0667	$\frac{-0.0667}{-0,0345} \cong 1.9$
EVAP F.3	45	Aigua de mar	Si	5	-0.0345	

Taula 5-16 - Estudi de la relació de les constants cinètiques de EVAP C.3 i EVAP F.3 per a l'estudi de l'efecte la temperatura en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè

Els valor de relació de velocitats obtingut per a EVAP C.2 i EVAP F.2 (2.2) i l'obtingut per a EVAP C.3 i EVAP F.3 (1.9) confirmen la dependència de la velocitat d'agitació amb la temperatura. En general, com més elevada sigui la temperatura de l'aigua del mar en el moment del vessament (segons l'emplaçament geogràfic i l'estació de l'any), més ràpidament s'evaporarà el nitrobenzè.

Finalment, l'estudi dels resultats indica que el medi aquós i la concentració inicial són dos paràmetres molt poc influents en la velocitat d'evaporació del nitrobenzè, mentre que la temperatura i el grau d'agitació són factors clarament influents.

5.4. Equilibri d'adsorció

Un cop obtinguts els resultats dels experiments d'equilibri d'adsorció, aquests s'estudien per veure quin tipus d'isoterma els descriu millor. El procediment d'obtenció de les diferents isotermes s'explicita a l'Annex D.

Inicialment s'han estudiat les isotermes Temkin (tipus L), Langmuir modificada (tipus L) i Freundlich (depèn del valor de $1/n$). Els resultats obtinguts en l'estudi de les isotermes citades són els següents:

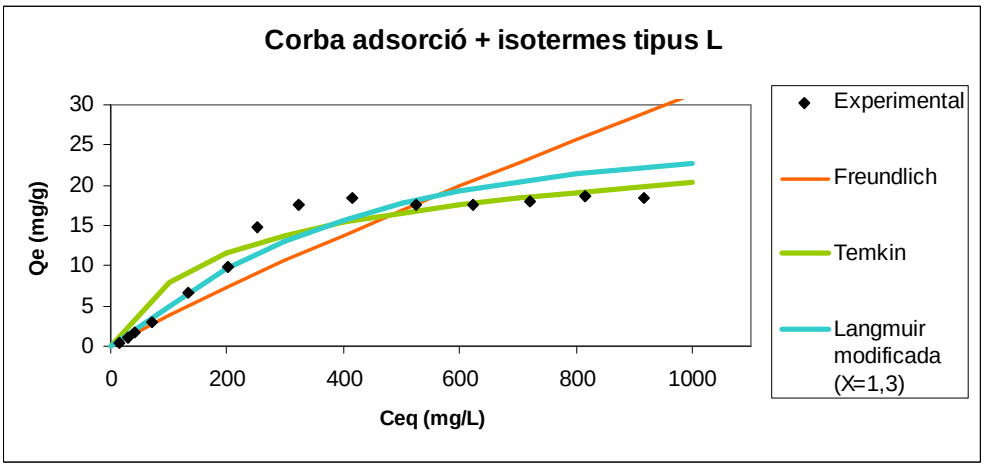


Figura 5.11 – Punts experimentals de l'equilibri d'adsorció + ajust mitjançant isotermes de tipus L

Tot i que els coeficients de regressió obtinguts en la forma lineal de les isotermes són força bons (Freundlich: 0.938; Temkin: 0.921; Langmuir modificada: 0.999), les isotermes no s'adapten als punts experimentals com seria d'esperar.

A continuació es prova d'adaptar els valors experimentals a una isoterma Tipus C:

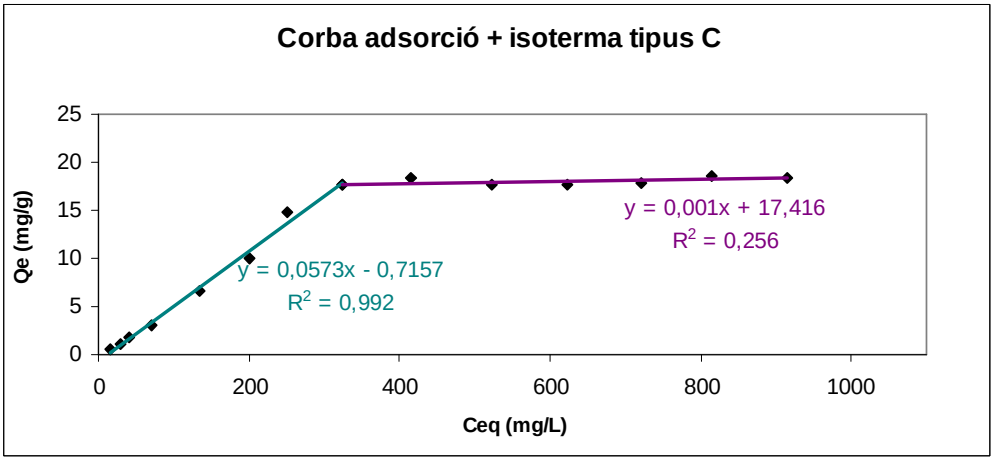


Figura 5.12 – Punts experimentals de l'equilibri d'adsorció + ajust mitjançant una isoterma de tipus C

Tal i com es pot veure a la *Figura 5.12*, el primer tram s'adapta a una recta amb una regressió molt bona (R^2=0.992), mentre que el 2n tram (tram horitzontal) presenta una regressió més baixa (R^2=0.256), com és d'esperar d'una variació pràcticament nul·la de la variable.

A la vista dels resultats es conclou que la isoterma que millor s'adapta al sistema és de tipus C, el coeficient de partició del qual és K_d=0.0573 $L \cdot g^{-1}$. La isoterma obtinguda mostra una capacitat d'adsorció dels sediments marins de 18 $mg \cdot g^{-1}$ aproximadament.

5.5. Cinètica de l'adsorció

En l'experiment de cinètica d'adsorció s'ha fet un muntatge amb un sistema de nitrobenzè dissolt en aigua de mar que s'adsorbeix en sediments (experiment amb sediments), i el mateix muntatge sense la presència dels sediments per tal d'estudiar la influència de la evaporació en l'experiment cinètic (blanc). Un cop obtingudes les dades experimentals s'observa que l'efecte de l'evaporació és significatiu, per tant, per tal de poder veure la cinètica del procés d'adsorció es procedeix a restar l'efecte de l'evaporació a l'experiment amb sediments mitjançant el següent balanç de matèria:

$$C_d = C_{d.e.s.} - C_{d.b.} \qquad \textit{(Eq. 5.1.)}$$

On C_d és la concentració en dissolució teòrica (si no tingués lloc la evaporació del nitrobenzè) ($mg \cdot L^{-1}$), $C_{d.e.s.}$ és la concentració en dissolució en el experiment amb sediments ($mg \cdot L^{-1}$) i $C_{d.b.}$ és la concentració en dissolució en el blanc ($mg \cdot L^{-1}$).

Com que les dades experimentals tenen una variabilitat intrínseca es procedeix a estudiar el model cinètic que les descriu millor. A continuació, mitjançant el model cinètic determinat per a la descripció de les dades en cada cas, es procedeix a determinar les concentracions teòriques que hi ha en dissolució a cada temps. Amb aquestes dades es representa el descens de concentració de nitrobenzè en dissolució degut únicament a l'efecte de l'adsorció en els sediments (la determinació dels models cinètics per a cada sèrie experimental es detalla a l'Annex E). Els resultats obtinguts es mostren a continuació:

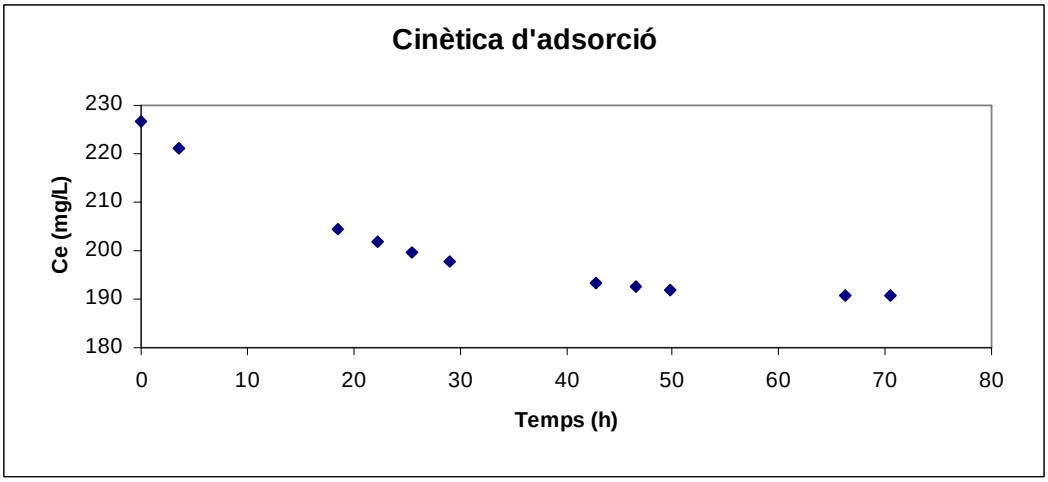


Figura 5.13 – Corba cinètica d'adsorció del nitrobenzè en sediments marins

La *Figura 5.13* indica que el temps necessari per a arribar a l'equilibri és de 50 hores aproximadament.

6. OBTENCIÓ D'UN MODEL DE PREDICCIÓ DE LA DISTRIBUCIÓ DEL NITROBENZÈ EN CONTACTE AMB AIGUA DE MAR

L'objectiu d'aquest apartat és l'obtenció d'un model que predigui la distribució del nitrobenzè amb el temps en el cas de que hi hagués un vessament accidental al mar. Per a fer-ho, s'ha pres com a referència l'estudi de l'article *The study of distribution and fate of nitrobenzene in a water/sediment microcosm* **[18]**, en el que els autors realitzen estudis de volatilitat, adsorció/desorció i degradació del nitrobenzè amb mostres d'aigua de riu. A continuació, mitjançant les dades obtingudes i el model de Markov, realitzen una predicció de la distribució del nitrobenzè al llarg del temps.

Al mar la distància entre el fons marí i la superfície és suficientment gran com per a distingir dues zones d'estudi:

- Distribució del nitrobenzè a la superfície:

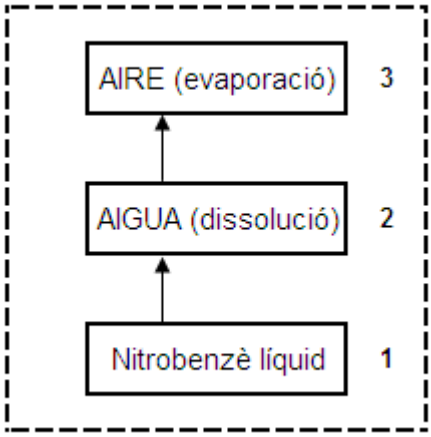


Figura 6.1 – Sistema d'estudi per al model de predicció del comportament del nitrobenzè a la superfície

- Distribució del nitrobenzè al fons marí:

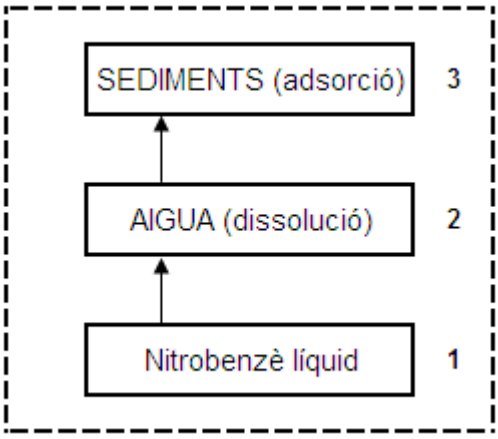


Figura 6.2 – Sistema d'estudi per al model de predicció del comportament del nitrobenzè al fons marí

El model d'estudi és una primera aproximació, i les suposicions que fa són les següents:

- El nitrobenzè no es desorbeix dels sediments marins
- No hi ha degradació del nitrobenzè.

En el model de Markov, es defineixen unes matrius de probabilitat de transició P_{ij} per a la substància d'un estat *i* a un estat *j*. Els coeficients assignats a aquestes matrius són els valors que indiquen la variació en percentatge màssic de cada estat en una hora. A la *Figura 6.1* i a la *Figura 6.2* es pot veure que els sediments i l'aire són estats absorbents, és a dir, un cop el nitrobenzè arriba a aquest estat ja no en pot marxar. Això es equivalent a dir que en les matrius de probabilitat, el tercer element de la tercera fila sempre serà un 1, i els demés elements de la fila seran zeros. Per altra banda, per tal de descriure la transició del nitrobenzè de la fase líquida a la fase aquosa (en dissolució) i d'aquesta a l'aire i als sediments, es calcula la variació percentual del nitrobenzè en una hora a partir dels resultats experimentals de velocitat de solubilització, d'evaporació i d'adsorció en sediments. Les matrius de probabilitat obtingudes per cada model es mostren a continuació:

- Distribució del nitrobenzè a la superfície: $P_1 = \begin{pmatrix} 0.875 & 0.125 & 0 \\ 0 & 0.433 & 0.5025 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

- Distribució del nitrobenzè al fons marí: $P_2 = \begin{pmatrix} 0.875 & 0.125 & 0 \\ 0 & 0.9975 & 0.0025 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

El model que descriu el sistema és el que es mostra a continuació:

$$X(t) = X(t-1) \cdot P_1 \qquad \textit{(Eq. 6.1.)}$$

A partir d'aquest model s'obtenen els gràfics que es presenten a continuació:

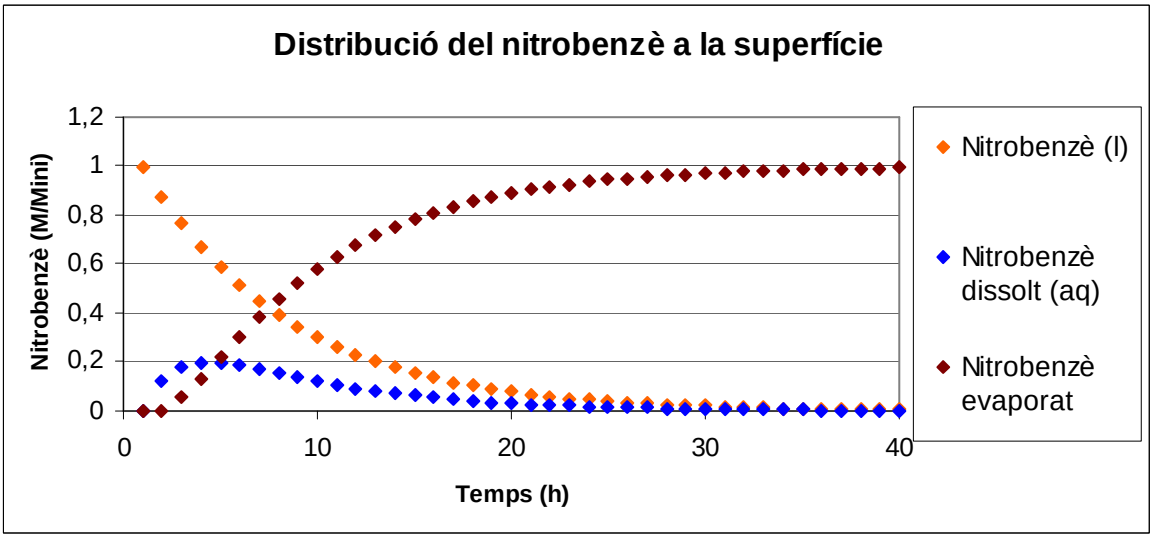


Figura 6.3- Distribució del nitrobenzè a la superfície

Tal i com mostra la *Figura 6.3*, la distribució de nitrobenzè a la superfície s'estabilitza al cap de 35 hores aproximadament. En aquest temps, aproximadament un 97% del nitrobenzè s'ha evaporat, mentre que aproximadament un 1% roman en dissolució i un 2% no s'ha dissolt.

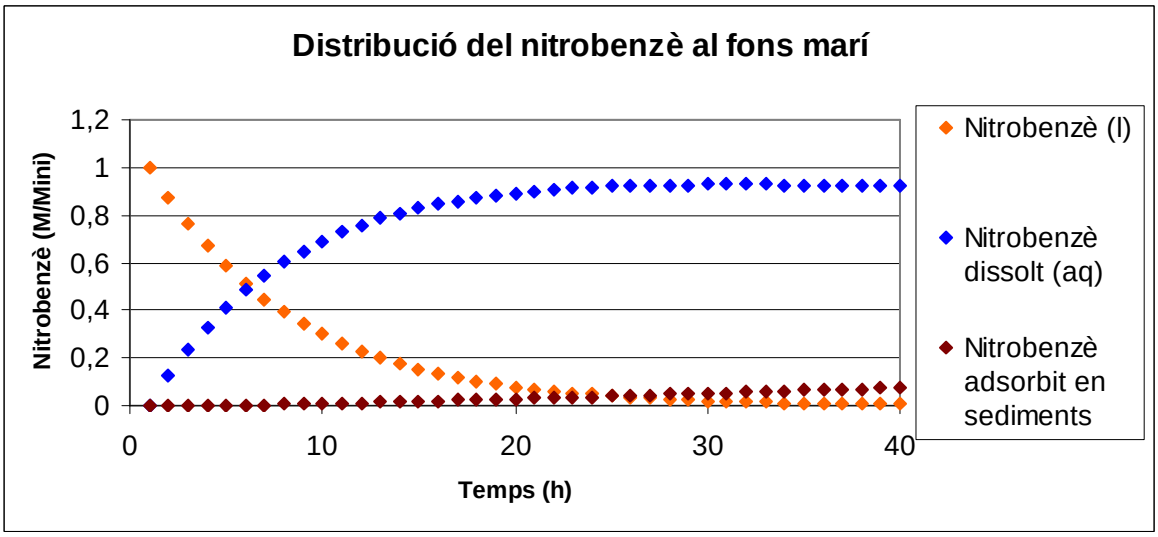


Figura 6.4 – Distribució del nitrobenzè al fons marí

Tal i com mostra la *Figura 6.4*, al cap de 40 hores, la distribució de nitrobenzè al fons marí és la següent: aproximadament un 92% del nitrobenzè segueix en fase aquosa, mentre que aproximadament un 7% s'ha adsorbit en els sediments i un 1% no s'ha dissolt.

Respecte a la modelització de la distribució del nitrobenzè al fons marí, cal remarcar que l'adsorció de sediments es basa en experiments realitzats a 1 atmosfera de pressió, mentre que al fons marí la pressió és molt més elevada. És molt provable que aquest factor de pressió provoqui que la cinètica d'adsorció en els sediments disminueixi.

Cal esmentar en ambdós casos que la concentració de nitrobenzè dissolt en aigua (corba blava a la *Figura 6.3* i a la *Figura 6.4*) disminuirà constantment degut a la dilució de la concentració deguda al gran volum d'aigua de mar.

7. RESPOSTA A UN VESSAMENT

7.1. Estudi de normatives

A Catalunya, existeixen dues normatives aplicables complementàriament en el cas d'un vessament accidental de productes químics al mar:

- Normativa espanyola: "Plan de Contingencias por Contaminación Marina Accidental".
- Normativa catalana: "Pla Especial d'Emergències per Contaminació Accidental de les Aigües Marines de Catalunya" (CAMCAT).

7.1.1. Competències de les diferents administracions nacional, autonòmiques i locals en un accident marítim amb resultat de contaminació

- **L'Administració General de l'Estat**, a través del Ministeri de Foment i la Direcció General de la Marina Mercant, té al seu càrrec el compliment dels Convenis i Acords Internacionals en matèria de prevenció i lluita contra la contaminació marina.
- La Llei 27/1992 de Ports de l'Estat i de la Marina Mercant, atribueix a l'Administració Marítima la competència en la protecció del medi ambient marí, la seguretat en la navegació i de la vida humana a la mar (Art. 74), assignant a la **Societat de Salvament i Seguretat Marítima**, entre altres, les tasques de prevenció i lluita contra la contaminació del medi marí així com el salvament de la vida humana en el mar (Art. 90).
- **Els Governs de les Comunitats Autònomes** tenen competències mediambientals dins el seu territori, d'acord amb els seus respectius Estatuts d'Autonomia.
- **Les Administracions Locals** de municipis costers, tenen també competències en quant a la neteja de les seves platges i costes.

7.1.2. Tipus de Plans de Contingències i activació d'aquests

- Pla Interior de Contingències: El seu àmbit d'aplicació es refereix a una determinada instal·lació mar endins, port o terminal marítima de càrrega i/o descàrrega de productes potencialment contaminants.

- Pla Territorial de Contingències: És el que es refereix a les mesures de lluita contra la contaminació en el litoral d'una Comunitat Autònoma.

- Pla Nacional de Contingències: Té el seu àmbit d'aplicació en el mar Territorial i Zona Econòmica exclusiva sota jurisdicció de la Autoritat Marítima Nacional.

- Pla Internacional de Contingències: S'aplica quan la contaminació pot afectar a dos o més països pròxims.

A la figura següent es mostren els criteris a seguir per a l'activació de cada un dels Plans de Contingència citats anteriorment:

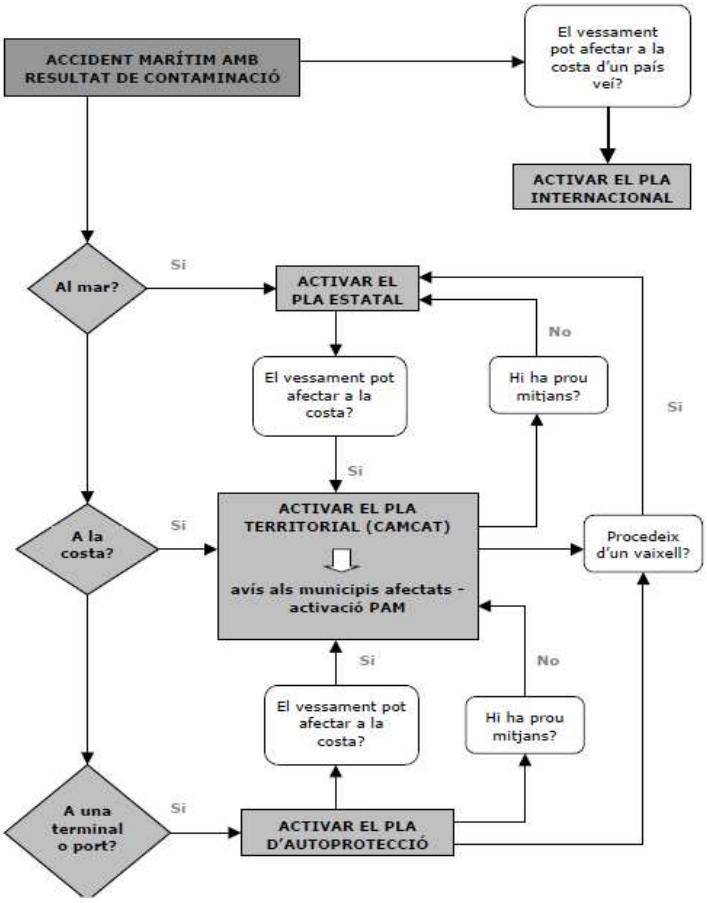


Figura 7.1 – Criteris per a l'activació dels diferents plans d'emergència, en cas de contaminació marina. ***[19]***

7.1.3. Normativa espanyola: "Plan Nacional de Contingencias por Contaminación Marina Accidental"

7.1.3.1. Objectius

Els principals objectius del "Plan Nacional de Contingencias por Contaminación Marina Accidental" són els següents:

- Com a primer objectiu, establir les línies bàsiques d'actuació que s'han de tenir en compte en el cas en que s'esdevingui un accident marítim amb resultat de contaminació.

- Definir els criteris bàsics que han de complir les comunitats autònomes i altres entitats en la realització dels seus Plans de Contingència Territorials i Interiors amb la finalitat d'adaptar-se a les normes dels Tractats internacionals i recomanacions sobre la matèria, establint les bases que permetin una acció coordinada i eficaç amb els medis humans i materials adscrits als diferents plans que operen conjuntament en un mateix procés de contaminació marina accidental.

- Adequar els nivells nacionals de resposta davant un succés greu de contaminació marina que pugui afectar a altres països als esquemes internacionals en el marc del Convenis i Acords internacionals que han estat subscrits pel Govern Espanyol sobre la matèria.

7.1.3.2. Procediments operatius generals del Pla Nacional

El Pla Nacional descriu minuciosament els procediments operatius a seguir en cas d'un vessament accidental. Aquests es poden resumir en el següent organigrama, que es troba dins la mateixa normativa:

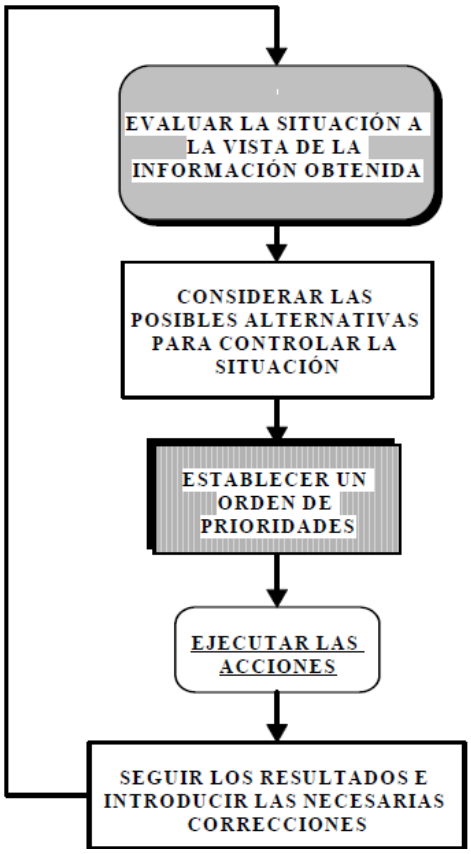


Figura 7.2 – Organigrama d'accions i decisions generals. ***[20]***

7.1.4. Normativa catalana: CAMCAT

El CAMCAT és el "Pla Especial d'Emergències per Contaminació Accidental de les Aigües Marines de Catalunya". Aquest dóna resposta a la moció 200/VI del Parlament de Catalunya, sobre les mesures a prendre davant els riscos de contaminació del medi marí. S'ha elaborat seguint les directrius del "Plan Nacional de Contingencias por Contaminación Marinaa Accidental".

La normativa és aplicable a tota la costa catalana i més enllà d'aquesta quan es tracti d'una contaminació que amenaci o pugui amenaçar la costa catalana, o per requeriment del Pla Estatal.

7.1.4.1. Objectius

L'objectiu principal del pla CAMCAT és definir i coordinar l'actuació dels diferents mitjans involucrats, tant de les administracions públiques com d'institucions públiques i privades, per tal d'obtenir la màxima eficiència en el cas de lluita contra la contaminació marina derivada d'un accident.

Les seves funcions bàsiques són:

- Potenciar els mitjans de lluita contra la contaminació marina accidental
- Establir un marc de col·laboració per lluitar contra la contaminació marina accidental, mitjançant els convenis i acords adients.
- Facilitar i agilitar la mobilització dels recursos disponibles, i fer-ne un ús racional.
- Establir la coordinació adequada de les operacions necessàries, independentment de la titularitat dels mitjans utilitzats.
- Establir els procediments de comunicació entre els diversos organismes implicats.
- Promoure la formació oportuna al personal especialitzat i facilitar la realització d'exercicis i simulacres, mitjançant plans específics.

7.1.4.2. Anàlisi del risc

En el Pla CAMCAT es fa el següent anàlisi del risc de vessament a la costa de Catalunya:

- **Anàlisi del perill**: Es determinen les zones del mar relativament properes a la costa catalana amb més probabilitat que es produeixin accidents i els possibles focus de contaminació terrestre. A partir d'aquí, es determinen les zones de màxima probabilitat d'impacte de contaminació a la costa
- **Anàlisi de la vulnerabilitat**: S'analitza i valora el impacte que pot tenir la contaminació en els ecosistemes i les activitats humanes: turisme, pesca, afectació a instal·lacions que s'abasteixen d'aigua de mar i població.
- **Anàlisi del risc**: Relaciona la perillositat i la vulnerabilitat, fonamenta les accions i els accidents que caldrà prendre en cas d'accident i també determina quins municipis de la costa han de disposar de Pla d'Actuació Municipal (PAM) per risc de contaminació marina.

Dins **l'estudi de perillositat**, i pel que respecta al transport de mercaderies perilloses a mar obert, l'informe afirma que la perillositat dels vaixells en ruta com a fonts de contaminació queda definida pel nombre i volum de corredors marítims existents en les proximitats del litoral català. En aquest s'estableixen a partir de les dades de transport facilitades pels ports de Tarragona i Barcelona, 5 corredors marítims, a traves dels quals es transporten cada any quantitats de mercaderies perilloses properes a les que s'indiquen a continuació (dades de l'any 2002):

CORREDOR	VOLUM DE MERCADERIES PERILLOSES (TONES)
Corredor marítim Catalunya – Sud (en direcció a l'estret de Gibraltar)	9.078.141
Corredor marítim Catalunya – Algèria	5.663.390
Corredor marítim Catalunya – Est (en direcció al Mediterrani Oriental i l'estret de Suez	9.273.827
Corredor marítim Catalunya – França	565.334
Corredor marítim Catalunya – Itàlia	2.658.269
TOTAL	**27.238.962**

Taula 7-1 – Volum de les substàncies contaminants que manipula el Port de Barcelona ***[19]***

Tot seguit es detalla el plànol amb aquestes rutes marítimes:

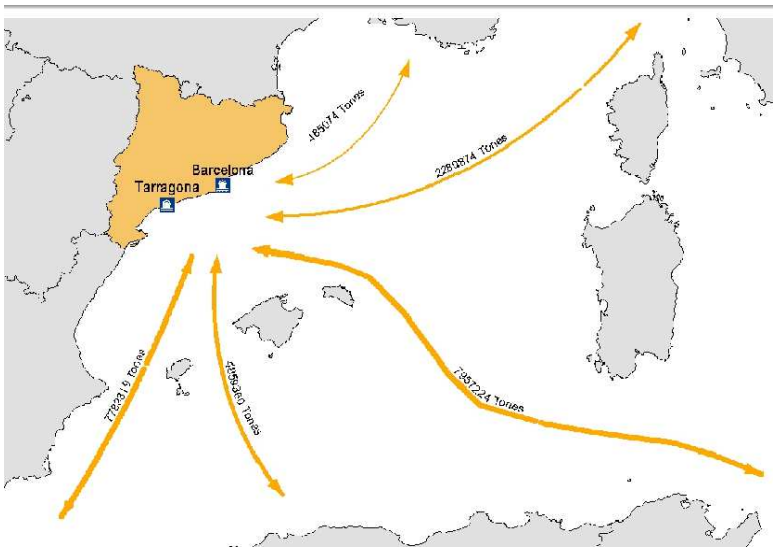


Figura 7.3 – Corredors marítims existents a les proximitats del litoral català ***[19]***

A l'interior de la normativa s'inclouen recomanacions d'actuació en funció del perill i la vulnerabilitat en un cas hipotètic de vessament.

7.1.4.3. Activació i implantació del CAMCAT

El CAMCAT s'activarà quan es produeixi un vessament important de substància/es contaminant/s a la mar, independentment de quin sigui el seu origen. A l'hora de decidir l'activació en emergència 1 o en emergència 2, es tindrà en compte el grau d'afectació a terra. Segons això:

- Emergència 1: Contaminació al mar que pugui afectar o afecti a terra, en una zona localitzada i/o una zona vulnerable.
- Emergència 2: Contaminació al mar que pugui afectar o afecti a una franja de terra molt més estesa, i/o en una zona especialment vulnerable.

La implantació del Pla CAMCAT es presenta en forma d'organigrama a l'Annex F.

7.1.5. Coordinació d'operacions

En els casos descrits en el capítol 7.1.2 en els que es troben activats el Pla Nacional i el Pla Territorial al mateix temps, cada un d'ells conservarà la seva estructura operativa original, no obstant, es crea un Òrgan de Coordinació Superior determinat **Organisme Rector**. Aquest estarà format per el Delegat del Govern de la Comunitat Autònoma i el Director del Pla Territorial de Contingència activat. Per tal de facilitar les operacions conjuntes dels Grups de Resposta pertanyents a cada un dels Plans, es crea el **Coordinador de Zona**.

A l'organigrama següent es mostra una representació gràfica de la coordinació d'operacions:

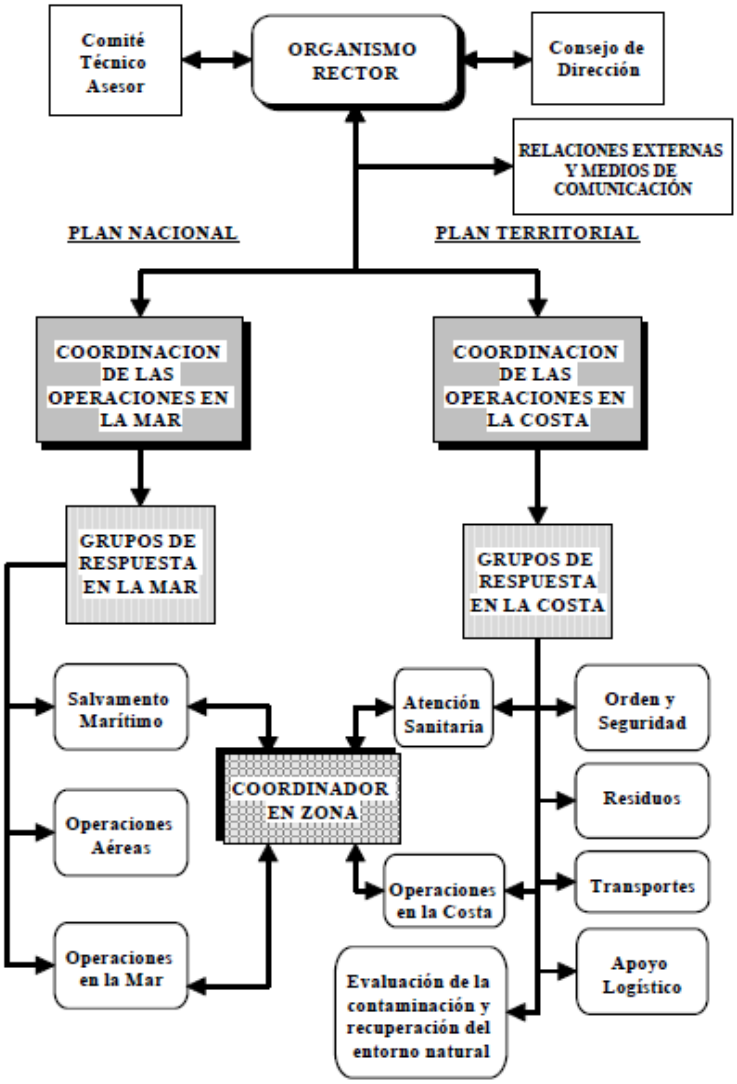


Figura 7.4 – Coordinació entre el Pla Territorial i el Nacional ***[20]***

7.2. Propostes intervenció

En el moment en que s'esdevé un vessament accidental de productes químics al mar, el primer pas és fer una avaluació de la situació i veure si s'ha d'aplicar alguna mesura per tal de minimitzar-ne els efectes. Aquesta decisió vindrà condicionada per la naturalesa de l'accident i les condicions meteorològiques principalment. A continuació es fa un estudi de les possibles accions resposta ja siguin a mar o a terra.

7.2.1. Actuacions a mar obert

Quan es produeix un abocament d'un contaminant en el mar, les primeres intervencions aniran orientades fonamentalment al seguiment i la contenció de la contaminació. És fonamental intervenir ràpidament durant les primeres hores de l'accident per tal de controlar i limitar la contaminació. Cal remarcar que en un accident sempre es procedirà en primer lloc al rescat de les vides humanes en risc i es tindrà especial atenció a les mesures de seguretat que ha de seguir l'equip d'intervenció.

En el cas d'accident d'un vaixell a mar obert, la primera mesura serà intentar aturar l'abocament mitjançant un transvasament de la càrrega a un altre vaixell, sempre que això sigui possible per qüestions de seguretat i d'integritat del vaixell.

En funció de l'estat estructural del vaixell accidentat, es considerarà dirigir-lo a un port que presenti les condicions adients, o bé a una zona de sacrifici (seleccionada tenint en compte els anàlisis de vulnerabilitat efectuats).

Sempre que la meteorologia i la localització del abocament siguin favorables es valorarà la opció de confinar i recuperar la fuita en el seu origen. Les accions a prendre depenen del comportament del contaminant químic i molt sovint són posteriors a un estudi d'aquest comportament mitjançant softwares destinats a tal fi (ALOHA, ELSA, CHEMMAP...). A continuació s'estudien les actuacions possibles en funció del comportament del contaminant:

- <u>Productes que s'evaporen:</u> L'acció a prendre dependrà de si es tracta d'un núvol de gas tòxic i explosiu, únicament tòxic o únicament explosiu:
    - <u>Segellar la ruptura mitjançant eines mecàniques o pneumàtiques:</u> És molt important evitar les espurnes en aquest procés.

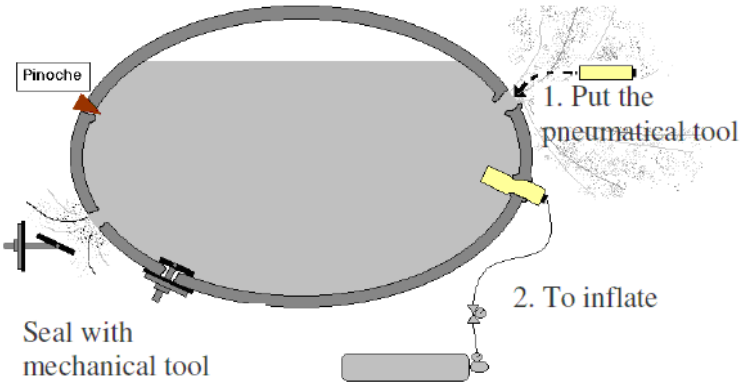


Figura 7.5 – Segellament de fuites d'un tanc ***[21]***

- Condensar els gasos d'escapament: Cobrint la fuga amb una lona.

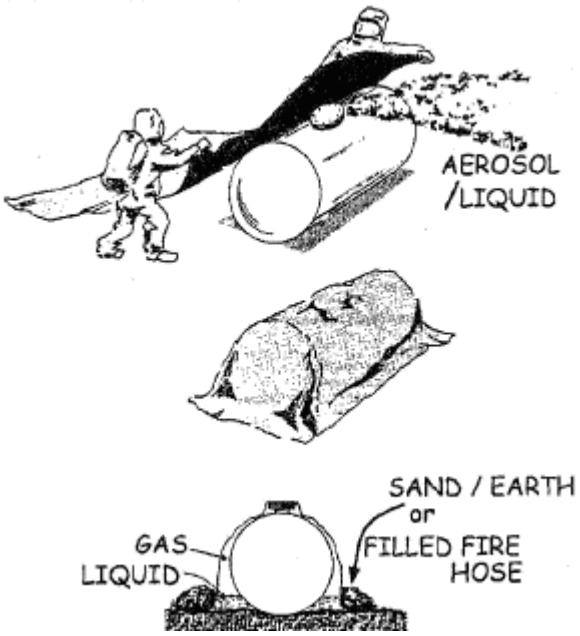


Figura 7.6 – Cobertura d'un tanc amb una fuita per tal de condensar-ne els gasos emesos ***[21]***

- Esprai d'aigua: Ruixar amb aigua els núvols de gasos solubles. És important recuperar l'aigua contaminada.

Figura 7.7 – Camió equipat amb sistemes de dispersió d'aigua ***[21]***

- Marcar els núvols de gas amb alguna substància específica que el faci més visible: Per exemple el gas amoníac, que en contacte amb sodi o potassi produeix una substància de color groguenc.

- Productes que es dissolen (Solubilitat>5%): Les diferents accions que es poden plantejar són:

  - Agents neutralitzants: Si es tracta d'un vessament de productes químics àcids o bàsics, es poden utilitzar les següents espècies per tal de neutralitzar el pH de l'aigua:

    - Hidrogencarbonat de sodi ($NaHCO_3$) per a vessaments àcids

    - Dihidrgenfosfat de sodi (NaH_2PO_4) per a vessaments bàsics

  - Tècniques de purificació: L'aigua contaminada pot filtrar-se utilitzant:

    - Barreres d'adsorció: Barreres de carbó activat, argila...

    - Resines d'intercanvi iònic

    - Agents de floculació: Promouen la precipitació

    En qualsevol cas, l'agent purificant ha de ser recuperat per al seu posterior tractament o rebuig.

- Productes que s'enfonsen: Els productes que s'enfonsen fins al sòl marí poden ésser recuperats (fàcilment a la costa o en ports, i més difícilment a mar obert degut a la profunditat de les aigües) mitjançant diversos tipus de dragues.

Figura 7.8 – Extracció d'un contaminant marí mitjançant una draga ***[21]***

- Productes que floten: Els productes que floten presenten dos problemes principals: el risc de foc i explosió (segons contaminant) degut al procés de vaporització del

propi producte i la persistència del contaminant a la superfície i la seva expansió. Per a pal·liar-los es poden dur a terme les següents accions correctives:

- Aplicar una espuma sobre el producte mitjançant equips contraincendis: d'aquesta manera es minimitzen els vapors emesos a l'atmosfera.

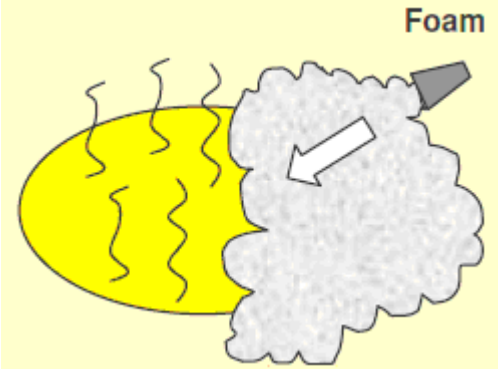


Figura 7.9 – Aplicació d'espuma sobre el vessament d'un producte contaminant ***[21]***

- Recobrir el producte vessat: L'objectiu és absorbir els vessaments de substàncies que floten a la superfície de l'aigua i formen capes de gran viscositat que no s'evaporen a l'aire ni es dissolen en la columna d'aigua.

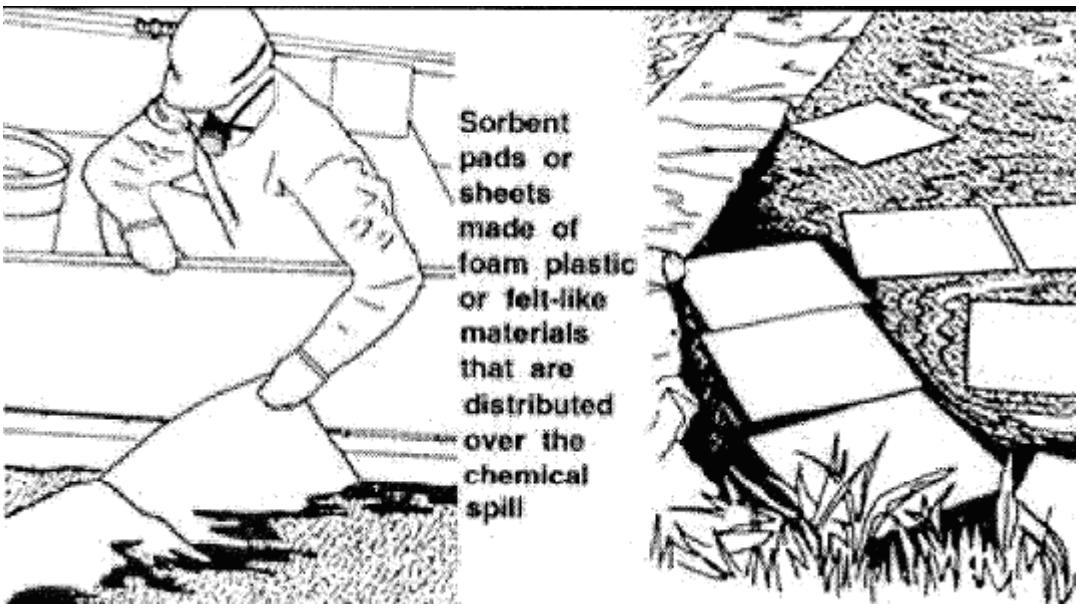


Figura 7.10 – Absorció del producte vessat mitjançant agents absorbents ***[21]***

- Usar equipament convencional en cas de vessament de fuel: Barreres de contenció.

Figura 7.11 – Barrera de contenció d'un contaminant en medi aquàtic ***[22]***

- Arrossegament del contaminant: Consisteix en unes barreres a les que se'ls pot instal·lar unes bosses que recullen el producte vessat.

- Dispersió del vessament: Si els compostos vessats no són tòxics es pot procedir a la dispersió del contaminant.

Figura 7.12 – Vaixell equipat amb mànegues de dispersió ***[21]***

També es pot considerar la combustió controlada del producte només si aquest és inflamable i si es troba allunyat de les zones poblades i la direcció dels vents predominants a la zona permeten garantir que la ploma generada per la combustió es dirigirà mar endins.

7.2.2. Arribada de la contaminació al litoral

En cas que l'abocament es dirigeixi cap a la costa, es procedirà a la col·locació de barreres per a la protecció de les zones de major vulnerabilitat, i es prendran les mesures oportunes per informar a la població, senyalització i restricció temporal dels usos del litoral (prohibició del bany, aturada de les activitats pesqueres, etc.)

Un cop que la contaminació ha arribat a les costes, s'han de planejar les tasques de neteja i recuperació de les zones afectades.

7.2.3. Resposta a un vessament de nitrobenzè

De les mesures anteriorment citades, les que caldria emprendre en el cas d'un vessament de nitrobenzè a granel, segons el comportament i la distribució estudiades, són les següents:

- Segellat de la ruptura del tanc
- Arrossegament del contaminant dipositat al fons marí
- Filtració de l'aigua contaminada amb barreres de carbó actiu.

8. ESTUDI ECONÒMIC

En aquest capítol es detalla l'estudi del cost que ha suposat la realització d'aquest projecte. Els costos s'han dividit en tres tipus:

- Cost de recursos humans
- Cost de la realització de la part experimental
- Altres costos

Per al càlcul del cost de recursos humans s'ha assignat un cost de 30€ per hora treballada. S'ha realitzat el còmput d'hores dedicades a les diferents tasques efectuades al llarg de la realització del projecte i s'ha obtingut un cost total de recursos humans.

El cost de la part experimental s'ha dividit en tres parts: cost dels reactius, cost de l'ús del laboratori i cost de l'adquisició d'equips de laboratori:

- Reactius: S'ha quantificat el cost d'adquisició de cada un dels reactius necessaris per a la part experimental. Tot i que al llarg de la realització dels experiments no s'ha consumit tot el volum del nitrobenzè de l'envàs (1 L), no és segur que més endavant aquest sigui utilitzat per una altra persona, ja que es tracta d'un compost d'ús poc comú en laboratoris, és per aquest motiu que s'ha computat el cost íntegre de l'adquisició del reactiu.

- Ús del laboratori: S'ha decidit quantificar el cost de l'ús del laboratori assignant un preu d'utilització per hora, en el qual hi ha inclòs l'ús de tots els aparells comuns en un laboratori (fungibles, balances, agitadors...).

- Adquisició d'equips de laboratori: Per a la realització de la part experimental d'aquest projecte s'han adquirit dos equips específics per a l'estudi que s'ha dut a terme. Se sap que en un futur pròxim aquests seran utilitzats per a l'estudi del comportament d'altres contaminants químics, per tant s'ha calculat la part amortitzada dels equips. A tal efecte, s'ha assignat una vida mitja de 10 anys per a aquests aparells, i s'ha calculat la part amortitzada en la realització d'aquest projecte tal i com es mostra a continuació:

$$Part\ amortitzada = \frac{Valor\ amortitzable\ (€)}{Vida\ útil\ (anys) \cdot \frac{365\ dies}{1\ any}} \cdot per\acute{i}ode\ d'amortitzaci\acute{o}\ (dies) \qquad \textit{(Eq. 8.1.)}$$

Finalment s'han tingut en compte altres costos, com ara material d'oficina, despeses generals, etc.

A continuació es presenta l'estudi econòmic efectuat:

RECURSOS HUMANS			
Concepte	**Quantitat (h)**	**Cost unitari (€/h)**	**Cost total (€)**
Recerca i estudi bibliogràfic	50	30	1500
Treball experimental	250	30	7500
Anàlisi de les dades	70	30	2100
Redacció de la memòria	70	30	2100
COST TOTAL DE RECURSOS HUMANS			13200

Taula 8-1 – Costos de recursos humans

PART EXPERIMENTAL				
REACTIUS				
Concepte	**Quantitat**	**Cost unitari (€/unitat)**		**Cost total (€)**
Nitrobenzè (1L)	1	46.70€		46.7
Aigua desionitzada	20 L	1		20
Sediments marins	10 g	Mostra gratuita		Mostra gratuita
Aigua de mar	20 L	Mostra gratuita		Mostra gratuita
Salmorra	10 L	Mostra gratuita		Mostra gratuita
Subtotal reactius				66.7
ÚS LABORATORI				
Concepte	**Quantitat (h)**	**Cost unitari (€/h)**		**Cost total (€)**
Ús instal·lacions laboratori UPC (equips, fungibles...)	250	8		2000
Subtotal ús laboratori				2000
ADQUISICIÓ EQUIPS DE LABORATORI				
Concepte	**Valor Amortitzable (€)**	**Vida útil (anys)**	**Període d'utilització (dies)**	**Amortització (€)**
Reactor a pressió encamisat Swagelok (0.5L)	6200	10	60	101.92
Termostat Huber Ministat 230-cc	3774	10	60	62.04
Subtotal adquisició equips de laboratori				163.96
COST TOTAL DE LA PART EXPERIMENTAL				2230.66

Taula 8-2 – Costos associats a la part experimental

ALTRES COSTOS	
Concepte	**Cost total (€)**
Material d'oficina	50
Matrial informàtic i suport tècnic	300
Despeses generals (llum, aigua, etc.)	200
COST TOTAL DE ALTRES COSTOS	550

Taula 8-3 – Altres costos

COST DEL PROJECTE	
Concepte	**Cost total (€)**
Recursos humans	13200
Part experimental	2230.66
Altres	550
Subtotal 1	15980.66
Partida alçada per imprevistos (10%)	1598.1
Subtotal 2	17578.7
IVA (16%)	2812.6
COST TOTAL DEL PROJECTE	**20391.3**

Taula 8-4 – Cost total del projecte

Així doncs, el cost íntegre de la realització d'aquest projecte és de 20400€ aproximadament.

9. IMPACTE AMBIENTAL

El projecte realitzat pretén estudiar el comportament i la distribució del nitrobenzè en el cas d'un vessament al mar i les possibles accions resposta que es poden dur a terme per a minimitzar-ne el impacte ambiental.

La realització de la part experimental del projecte ha comportat la generació de residus especials[1] que s'han emmagatzemat en recipients específics per a aquest fi.

La classificació general de residus especials o perillosos de laboratori és la següent **[23]**:

- Dissolvents hal·logenats
- Dissolvents no hal·logenats
- Dissolucions aquoses
    - Solucions aquoses inorgàniques bàsiques
    - Solucions aquoses orgàniques
    - Àcids inorgànics
- Olis minerals
- Sòlids
    - Sòlids orgànics
    - Sòlids inorgànics
    - Material Contaminat
- Residus especials (Productes químics, ja siguin sòlids o líquids, que per la seva elevada perillositat no poden ser inclosos en cap dels altres grups)

1. Residus especials: Són aquells que poden generar riscos per a la salut de les persones.

Al llarg de la realització del projecte s'han generat dos tipus de residus: Nitrobenzè en dissolució i sediments amb nitrobenzè adsorbit. Ambdós han estat classificats per separat com a residus especials en recipients convenientment etiquetats i recollits per el responsable de laboratori per al seu posterior tractament.

CONCLUSIONS

L'objectiu principal d'aquest projecte ha estat la realització de l'estudi del comportament del nitrobenzè en aigua de mar. S'ha considerat la velocitat de dissolució, la solubilitat màxima, l'evaporació, l'equilibri i cinètica d'adsorció i un model de comportament en cas de vessament aplicat a la distribució del nitrobenzè a la superfície i al fons marí.

Amb els resultats obtinguts s'arriba a les següents conclusions:

1. Estudi de la velocitat de dissolució:

    a. La tendència general de les dades experimentals indica que la velocitat de dissolució del nitrobenzè en aigua de mar decreix amb la disminució de la temperatura i l'augment de la pressió (en profunditat) i augmenta a velocitats d'agitació majors.

2. Estudi de la solubilitat màxima

    a. Les dades experimentals mostren un augment de la solubilitat màxima del nitrobenzè amb la temperatura i una disminució d'aquesta amb la salinitat.

    b. S'ha observat que l'efecte de la salinitat del mar, respecte a l'aigua desionitzada, provoca una disminució del valor de solubilitat màxima del nitrobenzè de l'ordre del 30% a 25ºC.

    c. S'han determinat els valors dels increments d'entalpia i d'entropia estàndard de dissolució del nitrobenzè.

    d. S'ha presentat una equació que permet predir la solubilitat del nitrobenzè en aigua de mar en funció de la seva salinitat.

3. Estudi de l'evaporació:

    a. Els resultats de les proves efectuades indiquen que la velocitat d'evaporació del nitrobenzè és pràcticament independent del medi (salí/desionitzat) i de la concentració inicial en dissolució, mentre que depèn significativament de la temperatura del sistema i del grau d'agitació als quals té lloc el procés.

4. Estudi de l'equilibri d'adsorció:

    a. El model que ajusta millor a les dades experimentals és una isoterma de tipus C, en la classificació de Giles.

b. S'observa que la capacitat d'adsorció dels sediments marins és molt baixa: de l'ordre de 18 $mg \cdot g^{-1}$.

5. Estudi de la cinètica d'adsorció:

   a. S'ha determinat que el temps necessari per a arribar a l'equilibri és de 50 hores aproximadament.

6. Model de predicció del comportament del nitrobenzè en cas de vessament:

   a. El model de comportament obtingut per a la distribució del nitrobenzè a la superfície indica que durant 35 hores aproximadament existeix transferència del nitrobenzè a l'aigua i a l'aire, mentre que posteriorment la situació s'estabilitza. En aquest temps, aproximadament un 97% del nitrobenzè s'ha evaporat, mentre que aproximadament un 1% roman en dissolució i un 2% no s'ha dissolt.

   b. El model de comportament obtingut per a la distribució del nitrobenzè al fons marí indica que després de 40 hores la distribució de nitrobenzè és la següent: aproximadament un 92% del nitrobenzè roman en fase aquosa, mentre que aproximadament un 7% s'ha adsorbit en els sediments i un 1% no s'ha dissolt.

Finalment, després de realitzar un estudi de les normatives vigents de resposta a un vessament al mar i les diferents accions que es poden emprendre en funció de les propietats del producte vessat, s'han proposat les següents intervencions per a un vessament de nitrobenzè:

- Segellat de la ruptura del tanc
- Arrossegament del contaminant dipositat al fons marí
- Filtració de l'aigua contaminada amb barreres de carbó actiu.

AGRAÏMENTS

En primer lloc voldria agrair al meu director de projecte Dr. Cesar Valderrama pel suport, ajuda i dedicació mostrada al llarg d'aquests mesos. Un agraïment especial també a la Dra. Adriana Farran per permetre'm realitzar el projecte al departament d'Enginyeria Química de la UPC i per el seu suport i interès. Agrair-los també la oportunitat brindada d'assistir al congrés EMEC10 (10th European Meating on Environmental Chemistry).

Vull agrair a la Rocío especialment, i també al Marc i l'Aleix la seva col·laboració en la part experimental.

També vull fer un agraïment especial al Josep Manel per el seu interès i gran ajuda, i al Xavier per les seves explicacions.

Agrair al Francesc així com als meus pares, Josep Maria i Susana, el seu suport constant al llarg de la realització del projecte i la seva ajuda que valoro molt. No m'oblido dels amics amb qui he compartit llargues estones de redacció del projecte, sense ells no hauria estat el mateix.

Per últim, donar les gràcies al projecte BAIP2020 del Ministeri, sense el qual no hagués estat possible aquest treball.

BIBLIOGRAFIA

Referències bibliogràfiques

[1] SRI CONSULTING. *CEH report Nitrobenzene*. Agost 2007

[http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/677.8000/, març 2010]

[2] TECNOLOGY PLANNING AND MANAGEMENT CORPORATION. *FINAL Report on Carcinogens Background Document for Nitrobenzene*. Setembre 2002.

[http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/newhomeroc/roc11/NBPub.pdf, març 2010]

[3] WORLD HEALTH ORGANISATION (WHO). *Environmental Health Criteria 230. Nitrobenzene.* 2003.

[http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_230.pdf, març 2010]

[4] AUSTRALIAN AND NEW ZELAND ENVIRONMENT AND CONSERVATION COUNCIL, AGRICULTURE AND RESOURCE MANAGEMENT COUNCIL OF AUSTRALIA AND NEW ZELAND. *National water quality management strategy.* Capítol 8.3.7. Octubre 2000.

[http://www.mincos.gov.au/__data/assets/pdf_file/0020/316136/gfmwq-guidelines-vol2-8-3b.pdf, març 2010]

[5] Ubier Eduardo Gómez Calzada; Hugo Gallego. *Urgencias toxicológicas. Capítulo 4: Metahemoglobina.*

[http://www.encolombia.com/medicina/Urgenciastoxicologicas/Metahemoglobinemia.htm, març 2010]

[6] OPPT CHEMICAL FACT SHEETS. *Nitrobenzene Fact Sheet: Suppport Document.* Febrer 1995

[http://www.epa.gov/chemfact/nitro-sd.pdf, març 2010]

[7] UK FISHERS ONLINE.

[http://www.ukfishersonline.com/freshwater-records.html, març 2010]

[8] MINNOW FAMILY CYPRINNIDAE.

[http://pond.dnr.cornell.edu/nyfish/Cyprinidae/cyprinidae.html, març 2010]

[9] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DESEASE REGISTRY. *ToxFAQs. Nitrobenceno.* Juliol 1999.

[http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts140.html, febrer 2010]

[10] INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. *NTP 526: Valores límite de exposición profesional en la Unión Europea y en España*.

[http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/501a600/ntp_526.pdf, març 2010]

[11] A. C. SNEEKES, W. KOOPS, N. H. B. M. KAAG, V. G. BLANKENDAAL, K. I. E. HOLTHAUS. *Response to harmful substances spilled at sea. Report on task 1: Monitoring of the flow of chemicals transported by sea in bulk and in package form.* The Netherlands, 2005, p. 30-31.

[12] THE WEATHER CHANNEL. *Temperatura del mar.*

[http://www.tempsmollet.com/previsio.htm, febrer 2010]

[13] CLUB DE LA MAR. *El mar Mediterráneo.*

[http://www.clubdelamar.org/mediterraneo.htm, febrer 2010]

[14] ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. *English Channel.*

[http://www.britannica.com/EBchecked/topic/187921/English-Channel/33231/Hydrology, febrer 2010]

[15] KALIPEDIA. *El agua del mar.*

[http://www.kalipedia.com/popup/popupWindow.html?tipo=imprimir&titulo=Imprimir%20Art%C3%ADculo&xref=20070417klpcnatun_103.Kes, febrer 2010]

[16] WORLD OCEAN ATLAS 2005

[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:WOA05_sea-surf_SAL_AYool.png, abril 2010]

[17] FERNÁNDEZ BAYO, JESÚS DIONISIO. *Valoración de la efectividad de vermicomposts de residuos vitivinícolas y oleícolas en el control de plaguicidas en suelos.* Tesi doctoral. Universidad de Granada (UGR). Departamento de edafología y química agrícola. 2008.

[18] LINGYAN ZHU, BAOLING MA, LEI ZHANG, LI ZHANG. *The study of distribution and fate of nitrobenzene in a water/sediment microcosm.* Chemosphere-Elsevier. Vol 69, 2007, p. 1579-1585.

[19] GENERALITAT DE CATALUNYA. *Pla especial d'emergències per contaminació accidental de les aigües marines a catalunya (CAMCAT).* 2003.

[http://www.gencat.cat/interior/emergencies/plans/aigues/pla/camcat.pdf, abril 2010]

[20] MINISTERIO DE FOMENTO, DIRECCIÓN GENERAL DE LA MARINA MERCANTE. *Plan Nacional de Contingencias por Contaminación Marina Accidental y Criterios para la Elaboración de los Planes Territoriales e Interiores de Contingencias.* Març 2001.

[https://sede.fomento.gob.es/NR/rdonlyres/12F0EE7C-A890-43B0-9322-EF475C626B35/36080/AnexoPlanContingenciasContaminaci%C3%B3nMarina.pdf, abril 2010]

[21] ESTATS DEL MAR DEL NORD, COMUNITAT EUROPEA. *Bonn Agreement Counter-Pollution Manual.* Volum 2. Capítol 26. 2009.

[http://www.bonnagreement.org/eng/doc/Chapter26%20-%20Hazardous%20Materials.pdf, abril 2010]

[22] UPPER MICHIGANS SOURCE. *Sensitivity of freshwater habitats.*

[http://www.uppermichiganssource.com/news/content.aspx?id=124025, abril 2010]

[23] A. CALVET, M. P. ALMAJANOS. *Gestió de residus químics al laboratori (I): Classificació de residus.* Universitat Politècnica de Catalunya. Videoteca UPC. UPCommons. Barcelona, 2010. [Vídeo].

[http://upcommons.upc.edu/video/handle/2099.2/1395, abril 2010]

Bibliografia complementària

- BAIP2020 (BUQUE AUTÓMATA INTELIGENTE POLIVALENTE) http://www.baip2020.org/ (maig 2010)

- MINISTERIO DE FOMENTO. *PLAN NACIONAL DE CONTINGENCIAS POR CONTAMINACIÓN MARINA ACCIDENTAL Y CRITERIOS PARA LA ELABORACIÓN DE LOS PLANES TERRITORIALES E INTERIORES.*

- Direcció general d'emergències i seguretat civil. Generalitat de Catalunya *PLA ESPECIAL DE CONTINGÈNCIES PER CONTAMINACIÓ ACCDENTAL DE LES AIGÜES MARINES A CATUALUNYA (CAMCAT).*

- EL PARLAMENTO EUROPEO Y EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA. *DIRECTIVA 2006/11/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 15 de febrero de 2006 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad.*

- EL PARLAMENTO EUROPEO Y EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA. *DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.*

- EL PARLAMENTO EUROPEO Y EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA. *DIRECTIVA 76/464/CEE DEL CONSEJO de 4 de mayo de 1976 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad.*

- EL CONSEJO DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS. *DIRECTIVA DEL CONSEJO de 12 de junio de 1986 relativa a los valores límite y los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del Anexo de la Directiva 76/464/CEE. (86/280/CEE).*

- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *NITROBENZENE IN DRINKING-WATER. BACKGROUND DOCUMENT FOR DEVELOPEMENT OF WHO GUIDELINES FOR DRINKING-WATER QUALITY.* 2009.

- MARIJUAN DE SANTIAGO, LUIS. *Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo: determinación de los coeficientes de*

difusión interna. Tesi doctoral. Madrid : Universidad Complutense. Servicio de Reprografía, 1988.

- SERAROLS FONT, JOAN LLUIS. *Adsorció d'or i zinc amb resines impregnades XAD-2. Superfície d'Equilibri, un nou concepte per a l'adsorció.* Tesi doctoral. Universitat de Girona (UdG). IMA (Informàtica i Matemàtica Aplicada). 2001.

- SEUGNMAN SOHN, DONGSU KIM. *Modification of Langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor.* Chemosphere-Elsevier. Vol 58, 1995, p.115-123.

- J.C. MEANS. *Influence of salinity upon sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons.* Marine Chemistry (1995).