

Escola Universitària  
Politécnica  
De Manresa

## **TREBALL FI DE CARRERA**

TÍTOL

ELIMINACIÓ DE MICROCONTAMINANTS  
ORGÀNICS DE L'AIGUA PER PROCESSOS  
D'ADSORCIÓ

NOM	BEATRIZ MÉNDEZ PORTERO
BRANCA	ENGINYERIA TÈCNICA INDUSTRIAL
ESPECIALITAT	QUÍMICA INDUSTRIAL
Nº REGISTRE	1176
CONVOCATÒRIA	JUNY 2004
PROFESSOR TUTOR	MONTSE SOLÉ SARDANS



# ÍNDEX

<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>4</b>
<b>2. CONTAMINANTS ORGÀNICS DE L'AIGUA</b>	
2.1 Compostos orgànics no biodegradables	8
2.1.1 DETERGENTS	8
2.1.2 COMPOSTOS ORGÀNICS HALOGENATS	10
2.1.2.1 Plaguicides	10
2.1.2.2 Bifenil policlorats (PBC)	13
2.1.2.3 Trihalometans (THM)	14
2.1.2.4 Dissolvents clorats	15
2.1.3 FENOLS	16
2.1.4 HIDROCARBURS AROMÀTICS	17
2.1.4.1 Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)	17
2.1.4.2 BTEX	18
2.1.5 DIOXINES	18
2.2 Problemes medi ambientals i toxicologia	21
2.2.1 DETERGENTS	21
2.2.2 COMPOSTOS ORGÀNICS HALOGENATS	22
2.2.2.1 Plaguicides	22
2.2.2.2 Bifenil policlorats (PBC)	24
2.2.2.3 Trihalometans (THM)	26
2.2.2.4 Dissolvents clorats	27
2.2.3 FENOLS	27
2.2.4 HIDROCARBURS AROMÀTICS	28
2.2.4.1 Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)	28
2.2.4.2 BTEX	29
2.2.5 DIOXINE	31
2.3 Legislació	33

2.4	Tractaments	36
2.4.1	Processos d'oxidació química	36
2.4.1.1	Cloració d'aigües residuals	37
2.4.1.2	Ozonització d'aigües residuals	38
2.4.2	Procés "Sonozone" de purificació d'aigües residuals	39
2.4.3	Adsorció	40
<b>3.</b>	<b>ADSORCIÓ</b>	
2.5	Teoria d'adsorció	45
2.5.1	Equilibri d'adsorció	45
2.5.2	Factors que afecten a l'equilibri d'adsorció	48
2.5.3	Funcionament de l'adsorció i corbes de ruptura	51
2.5.4	Cinètica de l'adsorció	53
2.6	Tipus adsorbents	55
2.6.1	El carbó actiu (CA)	56
2.6.1.1	Producció de carbó actiu	56
2.6.1.2	L'estructura del porus	56
2.6.1.3	Aplicacions del carbó actiu	57
2.6.1.4	Sistemes d'adsorció amb carbó actiu granulat	58
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tractament amb CAG</li> <li>• Característiques del CAG</li> <li>• Contractors de gas (CAG)</li> <li>• Rendiment de sistemes CAG</li> </ul>	
2.6.1.5	Sistemes d'adsorció amb carbó actiu en pols	65
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tractament amb CAP</li> <li>• Característiques del CAP</li> <li>• Aplicació del CAP</li> <li>• Rendiment del CAP</li> </ul>	
2.6.1.6	Reactivació del carbó actiu	69
2.6.1.7	Comparació CAP i CAG	73
2.6.1.8	Avantatges i desavantatges del CAP respecte el CAG	74

2.6.2 Adsorbents de nova generació	74
2.6.2.1 Resines macromoleculares	74
• Generalitats	
• Origen	
• Aplicacions	
• Propietats químiques i físiques	
• Eliminació de compostos individuals	
• Estudis comparatius resines i CAG	
2.6.2.2 Zeolites	87
• Origen	
• Aplicacions	
• Propietats químiques i físiques	
• Adsorció amb zeolites	
2.6.2.3 Argiles	91
• Origen	
• Aplicacions	
• Propietats químiques i físiques	
2.6.3 Noves investigacions	95
<b>4. CONCLUSIONS</b>	<b>107</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>108</b>

# **1. INTRODUCCIÓ**

# 1. Introducció

L'aigua pot contenir una gran varietat de contaminants característics del cicle hidrològic que ha experimentat i per la recepció d'efluents de característiques molt diferents. L'origen d'aquests efluents, majoritàriament, és antropogènic. Es tracta d'efluents d'activitats industrials, dels nuclis urbans i de l'agricultura.

Dels centres urbans provenen vessaments d'aigües residuals domèstiques que poden contenir diferents productes contaminants. De les indústries s'emeten efluents de productes químics orgànics, inorgànics i de substàncies radioactives. Entre els productes químics inorgànics es troben els metalls pesants, que són els més nocius i els que costa més d'eliminar. Pel que fa als productes químics orgànics n'hi ha que són biodegradables, que provenen de certs residus industrials, i n'hi ha que no són biodegradables, entre els que es troba el petroli. De l'agricultura provenen contaminants químics com els pesticides o d'origen natural com els nutrients vegetals que augmenten el creixement de les plantes aquàtiques que en descomposar-se produeixen olors desagradables en l'aigua.

Els principals contaminants que pot tenir una aigua es classifiquen segons la taula següent:

INORGÀNICS	Cations: Alcalins, Alcalinotèrris, Metalls pesants
	Anions: Clorurs, Sulfurs, Nitrats, Nitrits i Cianurs
ORGÀNICS	Nutrients: compostos de N i P
	Detergents
	Compostos orgànics halogenats
	Fenols
	Hydrocarburs aromàtics policíclics (HAP)
Dioxines	

El tipus de contaminant determina el tractament a realitzar a l'aigua per tal d'extreure'l, per tant, és important fer una anàlisi qualitativa per saber quines substàncies conté.

El fonament d'aquest estudi és l'eliminació dels contaminants orgànics no biodegradables mitjançant tractaments d'adsorció, i el principal objectiu és fer un estudi comparatiu dels diferents adsorbents que hi ha actualment al mercat, així com definir quins tenen millor rendiment.

Avui en dia, s'està innovant molt en la cerca de nous adsorbents d'origen natural. Es pretén fer una cerca de la situació actual d'aquestes investigacions.



## **2. CONTAMINANTS ORGÀNICS DE L'AIGUA**

## 2. Contaminants orgànics de l'aigua

La contaminació de l'aigua per compostos orgànics és un fenomen cada vegada més important, degut al increment constatat en la producció de substàncies orgàniques sintètiques. Es calcula que, en l'actualitat, el nombre de compostos orgànics sintètics és d'uns 1.8 milions i cada any es sintetitzen 250 mil compostos nous. Tot això fa que la quantitat total de substàncies orgàniques produïdes estigui entre 100 i 200 milions de tones al any. D'aquesta quantitat, una bona part va a parar a les aigües naturals. Entre un 20 i un 40% de les substàncies que es troben a les aigües tenen origen antropogènic. Les fonts més rellevants són:

- *Aigües industrials i municipals*: aquestes contenen una variada gamma de compostos orgànics sintètics, els que més destaquen són els hidrocarburs aromàtics, els compostos halogenats, els bifenil policlorats (PBC), els pesticides i els detergents.
- *Aigües d'escorrentia*: aquestes aigües no corresponen a vessaments puntuals, sinó que arrosseguen contaminants generats en àrees rurals (pesticides, residus animals, fertilitzants) i urbanes.
- *Aigües de precipitació*: encara que l'aigua atmosfèrica és bastant pura, en algunes circumstàncies pot contenir compostos orgànics volàtils (dissolvents, hidrocarburs, pesticides) o substàncies de pes molecular elevat adsorbides sobre partícules sòlides (bifenils policlorats, dioxines).

Existeixen dues fonts més que contribueixen a la contaminació de les aigües per compostos orgànics, una és la degradació natural de materials orgànics (materials húmics de plantes i algues, microorganismes i els seus metabòlits) i l'altre són les reaccions que tenen lloc durant el tractament i transició de l'aigua en una estació depuradora o potabilitzadora (subproductes com els trihalometans, àcids haloacètics i altres compostos com l'*acrilamida* o *epiclorohidrin* que són components de coagulants poden lixiviar durant el tractament)

Segons la biodegradabilitat dels contaminants orgànics de les aigües es pot realitzar una altra classificació:

- *Compostos biodegradables*: Aquestes substàncies s'eliminen per processos biològics ja que principalment contenen matèria orgànica (en forma coloidal o en dissolució), que es degrada mitjançant microorganismes.

- *Compostos no biodegradables*: bàsicament són productes químics sintètics orgànics (SOC) que no es poden degradar mitjançant microorganismes, normalment calen processos més específics. Una característica molt important que tenen aquestes substàncies, és la bioacumulació. Es tracta d'un fenomen que es produeix quan una substància tòxica s'acumula en un òrgan d'un ésser viu. Això passa quan la velocitat d'incorporació del tòxic al organisme és major a la velocitat d'eliminació d'aquest o bé quan el tòxic té afinitat per un òrgan en concret.

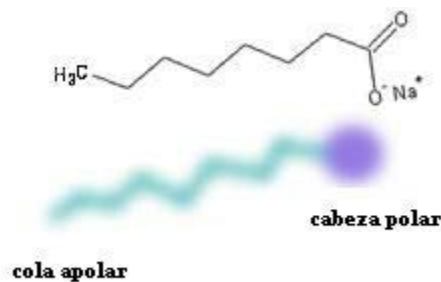
## 2.1. Matèries no biodegradables

Dins d'aquests contaminants cal destacar pel seu interès:

**2.1.1 Detergents:** les funcions dels detergents són despendre la brutícia de la superfície a netejar i dispersar-la del líquid de rentat, de tal forma que el substrat net es pugui separar del líquid de rentat sense que la brutícia torni a dipositar-se sobre ell.

Els detergents, són de formula química molt complexa, les seves propietats químiques deriven de les característiques de les seves molècules. Majoritàriament, els detergents, estan formats per ésters, que són compostos polars, és a dir, són substàncies que es dissolen amb facilitat en l'aigua. En general, els ésters tenen un aroma agradable semblant al de les fruites.

Els detergents contenen dues parts diferenciades: un grup hidròfob (repel·lents de l'aigua) apolar i un o més grups polars o hidròfils (afins a l'aigua). Les parts no polars d'aquestes molècules es dissolen en els greixos o olis i les porcions polars són solubles en aigua.



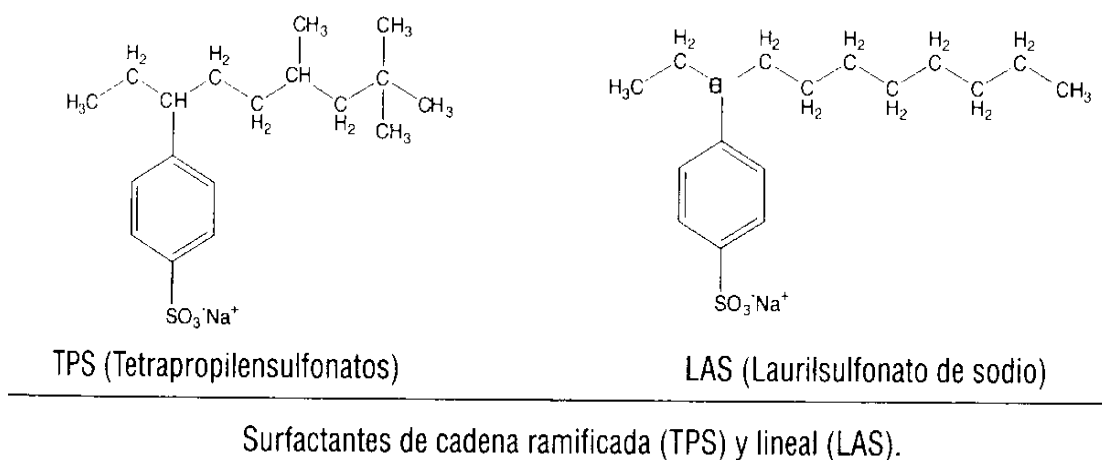
**Figura 1.** Estructura d'un detergent

Els detergents estan formats per tensioactius que són molècules que disminueixen la tensió superficial de l'aigua i coadjuvants.

En el mercat es poden trobar quatre tipus de detergents sintètics: *detergents aniónics* que contenen com a tensioactius grups sulfats i sulfonats de sodi; *detergents catiónics*, que són principalment tensioactius d'amoni quaternari; *detergents neutres* com els productes de condensació de l'òxid d'etilè amb materials fenòlics o àcids grassos i

*detergents biològics* els quals contenen enzims per eliminar alguns tipus específics de taques de la roba.

Antigament, com a tensioactius aniónics, es feia servir el ABS (*alquil-benzè-sulfonat*) el problema d'aquests tensioactius era que tenien moltes ramificacions i això els feia molt poc biodegradables, així es van crear els LAS (*alquil-benzè-sulfonat-lineal*) que al ser lineals són més biodegradables.



**Figura 2.** Estructura dels detergents LAS i els TPS

Pel que fa als coadjuvants, el que més s'utilitza és el *trifosfat*, que forma complexos amb el calci i el magnesi, disminuint així la duresa de l'aigua, donant sals per tal de que no reaccionin amb el tensioactiu.

Un dels principals problemes que causa l'ús de detergents, és que els de tipus comercial han de contenir certs additius que poden convertir-se en greus contaminants de l'aigua. Entre els principals additius estan petites quantitats de perfums, blanquejants, abrillantadors òptics i agents escumejants. És important recalcar que la producció d'escuma d'un detergent està determinada pel tipus de sulfatant que contingui.

**2.1.2 Compostos orgànics halogenats:** són contaminants orgànics de l'aigua que contenen algun àtom d'halogen, normalment clor, a la seva cadena molecular. La problemàtica d'aquest tipus de substàncies, és que són molt poc biodegradables i a més a més són bioacumulables.

Dins d'aquest grup de compostos cal destacar:

**2.1.2.1 Plaguicides:** s'entén per plaguicida qualsevol substància química destinada a combatre, a impedir el creixement o a prevenir l'acció d'agents nocius per als vegetals i productes vegetals. Aquestes substàncies es poden classificar segons el seu ús en: herbicides, insecticides i fungicides.

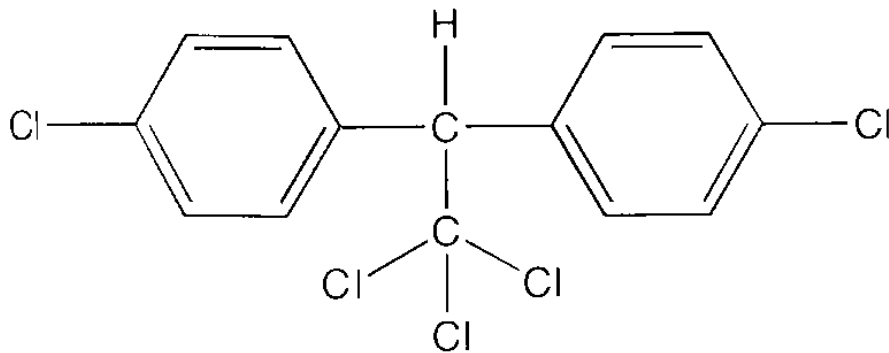
Antigament s'utilitzava sofre i arsènic com a pesticides, aquesta pràctica s'eradica l'any 1940, data que marca la introducció dels primers pesticides inorgànics que segueixen utilitzant-se actualment. Des dels anys 40 es produeix una revolució dels pesticides originada per la seva síntesi orgànica. D'ençà d'aquest fet es va disparar la seva producció.

Els plaguicides presenten una matèria activa que exerceix l'acció tòxica, per aconseguir una distribució uniforme d'aquesta s'elaboren formulacions on aquesta substància va acompanyada d'excipients adequats. Sovint s'afegeixen a les formulacions substàncies coadjuvants que milloren l'efectivitat del plaguicida.

Les condicions que ha de reunir un bon plaguicida són: una alta toxicitat per l'agent nociu, una certa estabilitat fisico-química, una persistència suficient en el medi i un poder de dissolució adequat. En relació al medi els plaguicides haurien de ser biodegradables, no acumulables en les xarxes tròfiques i específics per a la plaga i no haurien d'alterar els vegetals dels conreus.

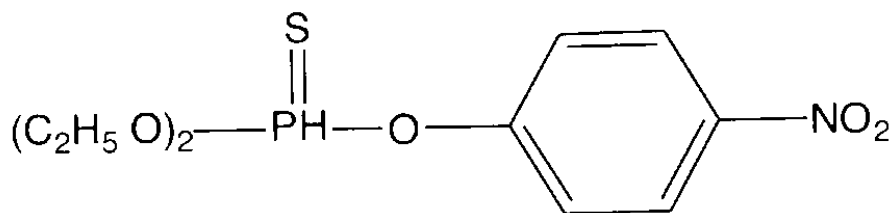
L'atmosfera, el sòl i les aigües són els medis receptors d'aquests productes, d'aquests medis poden passar fàcilment als organismes i als ecosistemes.

- **Plaguicides organoclorats:** són solubles en dissolvents orgànics i en els lípids o greixos (el que fa que s'acumulin en els organismes) i la majoria són insolubles en aigua. Són força estables a l'acció de l'aire, la llum i la calor. Alguns com el DDT són sensibles a la llum UV. Estan contraindicats en solucions alcalines. L'oxidació dels plaguicides organoclorats dona lloc a metabòlits més actius i tòxics. Alguns exemples de pesticides que pertanyen a aquest grup, són el DDT, els grups Clordà, els grups de derivats de l'essència de trementina.



**Figura 3.** Estructura del diclorodifeniltricloretà denominat DDT.

- **Plaguicides organofosforats:** afortunadament la vida mitjana d'aquests productes és curta. La degradació d'aquests plaguicides és possible a partir de la seva oxidació fisico-química, que genera productes més o menys tòxics. Aquesta oxidació afavoreix la hidròlisi que dona lloc a productes no tòxics. La seva degradació per via metabòlica els fa fàcilment hidrosolubles i anul·la la seva toxicitat el que permet que s'eliminin millor que els pesticides organoclorats, els quals s'acumulen fàcilment a les xarxes tròfiques. Tenen una alta reactivitat química el que fa que la quantitat de matèria activa que s'ha d'utilitzar en les aplicacions sigui baixa.



**Paratión**

**Figura 5.** Estructura del plaguicida Paratión

- **Plaguicides carbamats:** són pesticides bastant biodegradables i bastant selectius i per això són àmpliament utilitzats. El primer carbamat utilitzat va ser el *Carbaril* (o *Sevin*) l'any 1953. Actualment els carbamats són utilitzats com insecticides, herbicides i fungicides. Entre els fungicides es distingeixen quatre grups segons l'àcid del qual deriven (derivats de l'àcid carbàmic i del benzimidazol, derivats de

l'àcid tricarbàmic, els provinents de l'àcid dicarbàmic i els ditiocarbàrats que són derivats del *thiram*). Són liposolubles i una mica hidrosolubles depenent del producte en concret.

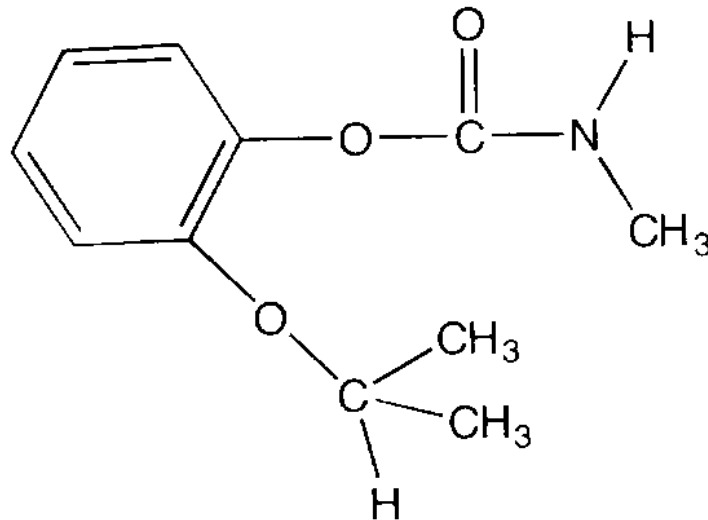


Figura 6. N-metilcarbammat de 2-isoproxifeni o Baygon.

**2.1.2.2 Bifenil policlorats (PBC):** aquests compostos que es coneixen per les sigles “PBCs”, són un grup de compostos químics orgànics, utilitzats massivament en tot el món, des que el 1930 es va iniciar la seva producció a escala industrial.

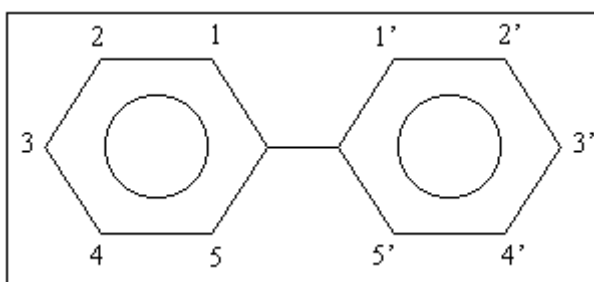
Els PBCs es van convertir en un compost d'ús molt comú en moltes indústries. Adhesius, ceres, pintures, lubricants, fluids refrigerants i hidràulics, dissolvents, gomes sintètiques, paper copiator, materials aïllants, olis per a transformadors i altres productes aprofiten les seves particulars propietats.

En la dècada dels '70, els PBC van ser sospitosos d'haver produït intoxicacions, a partir d'aquest moment, són exhaustivament analitzats amb la finalitat de poder determinar el seu impacte sobre el medi ambient i la salut humana. Aquestes anàlisis van permetre detectar que els PBCs no són degradats per la naturalesa i que persisteixen en el medi ambient constituint un focus de contaminació.



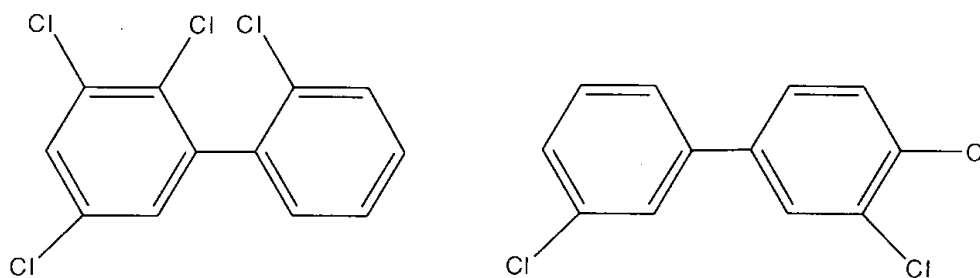
Amb aquest mot s'engloba un ampli grup de substàncies (diferenciades únicament en el seu contingut en clor) molt utilitzades a nivell comercial per a les seves propietats físiques i químiques i pel seu preu econòmic.

Són compostos que tenen com a base la següent estructura:



**Figura 7.** Estructura PBC

Hi ha 209 congèneres diferents, segons les posicions que poden prendre els àtoms de clor dins dels anells de benzè, però només alguns d'aquests congèneres són tòxics. Els bifenils policlorats substituïts formen part dels compostos denominats com “*dioxin-like*”. Es denomina com a “*dioxin-like*” a aquells compostos que tenen una estructura característica i toxicitat comparables a la dels congèneres tòxics de les polidibenzo-1,4-dioxines (PCDDs). La principal problemàtica d'aquests compostos és la generació de dioxines clorades (aquestes són un dels compostos químics més perillosos coneguts avui en dia) que poden produir-se quan qualsevol material o substància que conté PBCs és sotmès a elevades temperatures com les que s'utilitzen en les incineradores.



**Figura 8.** Estructura PBC

La principal preocupació pels PBCs, pel seu risc ambiental, ha estat controlar el seu ús adequat, promoure el seu reemplaçament per altres productes i en especial, propiciar la seva disposició final amb mètodes de descontaminació o destrucció provats internacionalment.

Els PBCs són substàncies líquides i olioses o sòlides i incolores o d'un color groguenc clar. Normalment, són compostos resistents al foc i molt estables. Els PBCs no són conductors del corrent elèctric i tenen baixa volatilitat a temperatures normals. Però són aquestes mateixes qualitats les que fan que els PBCs siguin substàncies perilloses per al medi ambient, especialment la seva resistència extrema a la ruptura química i biològica a través de processos naturals.

**2.1.2.3 Trihalometans (THM):** són subproductes de la cloració de l'aigua que conté substàncies orgàniques. Són compostos tòxics i la normativa europea obliga a controlar-los si les aigües són potables.

Amb aquest nom s'engloben substàncies com el cloroform, *dibromoclorometà*, *diclorobromometà* i broform. El cloroform s'utilitza com a refrigerant i propulsor d'aerosols, com a fumigant de conreus de gra i com a dissolvent general per a adhesius, pesticides, greixos, olis, gomes i resines. Aquestes substàncies són líquids pesats i incolores o de color groc i amb una olor dolça, són volàtils i lleugerament solubles en aigua.

La major part del *dibromoclorometà* i del broform que entren a l'ambient es generen com a subproductes quan s'afegeix clor a l'aigua potable per a matar bacteris, també es formen petites quantitats d'aquestes substàncies de matèria natural per les plantes en l'oceà.

Actualment només petites quantitats de *dibromoclorometà* i de broform es produeixen als EE.UU. En el passat aquestes substàncies van ser utilitzades com a dissolvents, com a retardadors de flames en cas d'incendis o per a fabricar altres substàncies químiques, però actualment només s'utilitzen com a reactius de laboratori.

2.1.2.4 Dissolvents clorats: aquestes substàncies són manufacturades, és a dir, no són d'origen natural sinó creades per l'activitat humana.

El *diclorometà* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , també anomenat *clorur de metilè*), el *triclorometà* ( $\text{CHCl}_3$ , també anomenat *cloroform*) i el *tetraclorometà* ( $\text{CCl}_4$ , que també es pot dir *tetraclorur de carboni*) són els dissolvents clorats que més s'utilitzen. Els usos més comuns

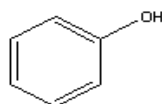
d'aquestes substàncies són: com a líquids refrigerants i propulsors d'aerosols, com a plaguicides, com a agents per a netejar o desengreixar, en extintors de foc, com a llevataques i en manufactura de pel·lícules fotogràfiques. Degut als seus efectes perjudicials, aquests usos estan prohibits i només s'utilitzen en certes aplicacions industrials. En el passat el cloroform s'utilitzava com a anestèsic en cirurgia, en l'actualitat aquesta pràctica s'ha abandonat.

Aquestes substàncies ofereixen un alt poder dissolvent i una tensió superficial reduïda, el que millora l'eficàcia del procés, posseeixen un elevat poder de reciclatge, el que contribueix al seu ús sostenible.

Per norma general els dissolvents clorats són líquids volàtils i no inflamables, incolors amb una olor característica i suau, amb un elevat poder dissolvent, són aïllants estables i d'elevada puresa. Tenen solubilitats en aigua molt baixes, però, són miscibles entre si i amb altres dissolvents relativament no polars.

**2.1.3 Fenols:** el terme “fenol” s'utilitza per definir aquelles substàncies que tenen un o més grups hidroxil (OH) units a un anell de benzè. Aquest grup és el que li dóna polaritat a la molècula, per tant, els fenols són substàncies solubles en l'aigua. El grup hidroxil, també és l'encarregat de formar enllaços d'hidrogen intermoleculars forts, amb el que s'ocasiona que els fenols s'associïn i, per tant, tinguin temperatures d'ebullició altes.

L'origen d'aquests contaminants en les aigües és industrial. Són importants perquè són tòxics i poden donar lloc als clorofenols en la cloració.



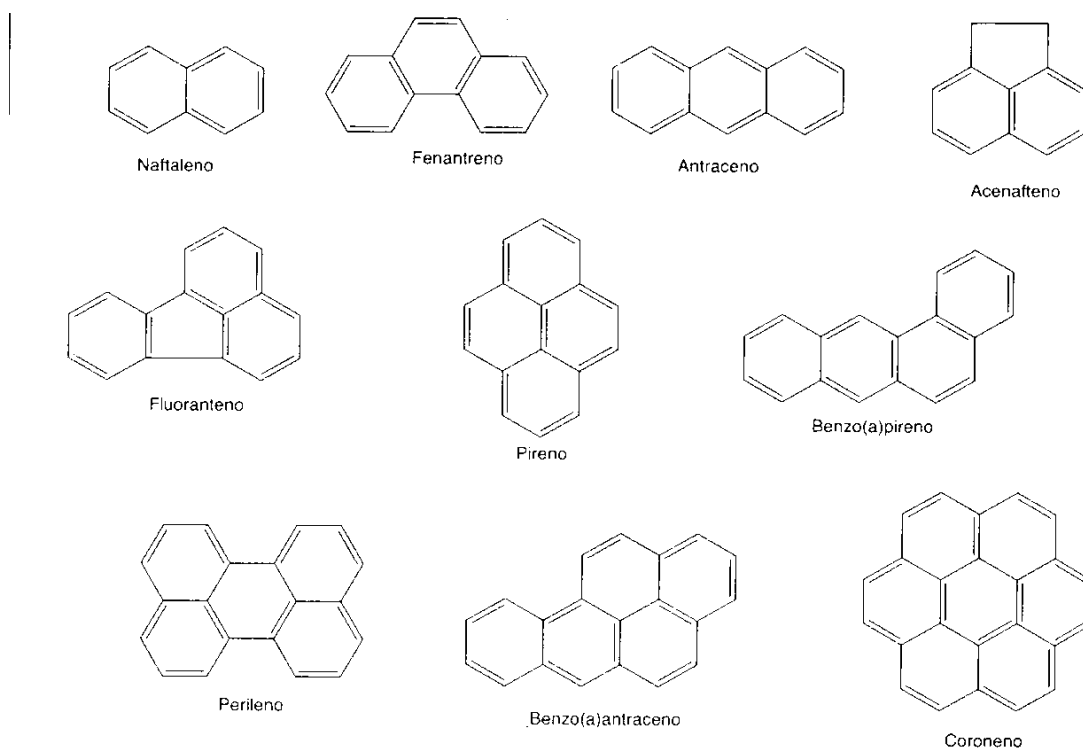
**Figura 8.** Estructura Fenol

El fenol s'utilitza principalment en la producció de resines fenòliques, en la manufactura de niló i altres fibres sintètiques. El fenol té aplicacions com a bactericida i funguicida, com a desinfectant i en preparacions mèdiques.

## 2.1.4 Hidrocarburs aromàtics:

**2.1.4.1 Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP):** són un grup de més de 100 substàncies químiques diferents que es formen durant la combustió incompleta de combustibles fòssils com el carbó, el petroli i la benzina, i per la combustió de escombraries i altres substàncies orgàniques com el tabac i la carn a la brasa.

La contaminació de les aigües mitjançant HAPs es produeix generalment per accions antropogèniques, principalment per vessaments en el transport del petroli pels mars i oceans i en els residus municipals i industrials.



**Figura 9.** Diferents HAP

**2.1.4.2 BTEX:** amb aquestes sigles s'engloben quatre substàncies de molta importància en la contaminació de les aigües; *benzè*, *toluè*, *etilbenzè* i *xilè*.

Pel que fa a les propietats d'aquestes substàncies, s'ha de dir que totes elles són líquids incoloros amb una aroma dolça molt característica, excepte l'*etilbenzè* que té una olor

similar a la benzina. Són substàncies que s'evaporen a l'aire ràpidament i són poc solubles en aigua. Es tracta de substàncies summament inflamables.

Aquestes substàncies s'utilitzen extensament en els EE.UU. estan llistades entre els 20 productes químics de major volum de producció. Algunes indústries les utilitzen per la síntesi d'altres productes químics (com l'*estirè*), en la fabricació de plàstics, resines, niló i fibres sintètiques. També s'utilitzen en la realització de certs tipus de gomes, lubricants, tints, detergents, medicaments, pesticides, fabricació de pintures, dissolvents de pintures, vernís per a les ungles, laques, adhesius, gomes i en processos de impremta i curtint de cuir i com a agent per a la neteja

En general, els BTEX, tenen orígens sintètics. Es produeixen durant la manufactura de gasolina i altres combustibles a partir del petroli cru i en l'obtenció de coc a partir del carbó...

Els volcans i incendis forestals constitueixen les fonts naturals del benzè. Aquestes substàncies són també un constituent natural del petroli cru, la gasolina i el fum del tabac.

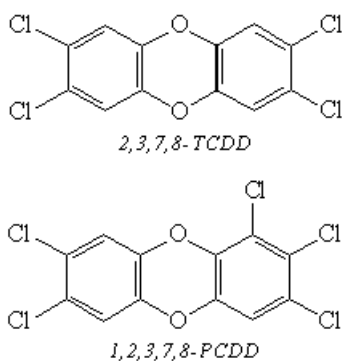
**2.1.5 Dioxines:** són compostos aromàtics heterocíclics clorats poc solubles en aigua, són els productes químics més tòxics que l'home ha estat capaç de sintetitzar. L'origen d'aquestes substàncies és molt divers, en general provenen de la incineració de residus que contenen compostos capaços d'alliberar àtoms de clor durant la combustió. (Per exemple PVC, PBC, plaguicides, etc.).

Pel seu caràcter lipòfil i per ser químicament estables romanen en l'ambient llargs períodes de temps, s'incorporen en les cadenes tròfiques, són absorbits pel sòl i tendeixen a bioacumular-se.

Tenen una gran liposolubilitat, associant-se a greixos, olis i dissolvents orgànics, cosa que facilita la seva bioacumulació. Són substàncies termostables i tenen una baixa pressió de vapor. Els mètodes analítics utilitzats són la cromatografia de gasos i l'espectrometria de gasos.

L'estructura bàsica d'aquest tipus de compostos està constituïda per dos anells de benzè units entre sí mitjançant àtoms d'oxigen, aquesta unió dóna a la molècula una configuració bastant plana. Amb dos anells de benzè que poden presentar diferents graus de cloració de manera que el nombre d'àtoms de clor units a cada molècula pot variar entre un i vuit. Segons el nombre de clors tindrem diferents congèneres o homòlegs.

Hi ha 75 tipus diferents de dioxines, dels quals 7 són considerats inquietants. Les dioxines més importants són PCDD (*policlorodibenzodioxina*) de les quals hi ha 75 congèneres diferents (segons les posicions que poden adoptar els àtoms de clor) i la TCDD (*tertraclorodibenzodioxina*) que és la més tòxica.



**Figura 10.** Exemples de dioxines

És importat comentar, l'accident que va ocórrer l'any 1976, en una planta de fabricació de tricloretà pròxima a la localitat italiana de Seveso, que va alliberar a l'ambient milers de grams de dioxines. Tretze anys després de l'accident que va matar fins a 73.000 animals domèstics i va obligar l'evacuació de 700 persones, s'han detectat augments en la freqüència de càncers de sang i del sistema limfàtic entre la població afectada.

Recentment, han ocorregut dos escàndols sobre contaminació d'aliments amb dioxines. Per una banda, l'escàndol que va tenir lloc a Bèlgica, sobre la contaminació dels pollastres, i ous. Les seves causes no varen ser esclarides del tot, cosa que fa sospitar de la contaminació (amb olis d'origen industrial que contenen PBCs) dels pinsos utilitzats en l'alimentació d'aquests pollastres. Per l'altre banda, a França, el contingut de dioxines en la llet de les vaques de la zona de l'Lille era més alt del permès, cosa que va

provocar la prohibició del seu consum i va obligar a tancar temporalment tres incineradores de residus sòlids urbans dels voltants, sospitoses d'haver contaminat l'atmosfera i l'entorn vegetal en molts quilòmetres a la rodona dels seus focus d'emissió.

## 2.2. Problemes medi ambientals i toxicologia

Els efectes de l'exposició a qualsevol substància tòxica depenen de la dosi, la duració, la manera com l'ésser viu està exposat a aquestes substàncies, els seus hàbits i la presència d'altres substàncies químiques.

**2.2.1 Detergents:** Els problemes que pot ocasionar l'ús desmesurat de detergents són:

Escuma: en les plantes de tractament d'aigua provoca problemes d'operació, fent que la sedimentació sigui més lenta, dificulta la dilució d'oxigen atmosfèric en l'aigua i recobreix les superfícies de treball amb sediments que contenen altes concentracions de greixos, proteïnes i llots.

Toxicitat en la vida aquàtica: no és possible donar un valor límit de toxicitat degut a que la sensibilitat de cada organisme varia amb relació a l'espècie, mida, tipus de detergent i altres factors físics del medi ambient.

Eutrofització: és un procés natural d'envelliment en el que l'aigua està sobre alimentada, acumulant grans quantitats de material vegetal en descomposició. Les plantes s'aprofiten d'aquest excés de nutrients per créixer i desenvolupar-se. Quan es dipositen grans quantitats de detergents en les aigües, els quals són excel·lents nutrients pel seu alt contingut en fòsfor, sumats amb els nutrients que ja té l'aigua s'accelera el procés d'eutrofització. L'excessiu creixement de les plantes aquàtiques fa que es cobreixi la superfície de l'aigua impedit l'intercanvi d'oxigen i diòxid de carboni. Quan es moren aquestes plantes es descomponen consumint oxigen, però en el moment en que aquest s'esgota, la descomposició s'ha de fer de forma anaeròbica donant productes secundaris com el metà, l'amoníac, el sulfur d'hidrogen i altres compostos que donen a l'aigua una olor desagradable. Un altre factor que s'ha de tenir en compte és que els peixos necessiten oxigen dissolt a l'aigua per respirar si aquest es va consumint en la degradació de les plantes mortes, aleshores aquests també moren.



## **2.2.2 Compostos orgànics halogenats:**

**2.2.2.1 Plaguicides:** els efectes sobre la salut d'aquestes substàncies, varien segons els seus compostos químics. Poden diferenciar-se clarament en problemes que tenen lloc de forma aguda o a alt nivell d'exposició, i crònicament o a baixos nivells d'exposició. Els primers poden incloure danys en el fetge i ronyó, interferències majors sobre les funcions dels sistemes nerviosos, immunitari i reproductor, defectes de naixement i risc de càncer. Els segons inclouen defectes de naixement, risc de càncer i interferència en un grau mig amb la funció dels sistemes nerviosos i immunitari. No es coneixen massa els efectes de l'exposició a mescles de plaguicides.

- **Plaguicides organoclorats:** s'utilitzen com insecticides per eliminar vectors de malalties humanes en extenses zones del món. Les vies d'entrada dels organoclorats són la via oral, la inhalació i la via dèrmica. Són neurotòxics. En l'home i altres animals s'acumulen en el Sistema Nervios Central, a la placenta i en els teixits rics en lípids. S'excreten per la via renal i per la llet materna. La seva acció no és ben coneguda. Sembla que actuen amb una acció estimulants primer i depressora després del SNC. Els metabòlits que es generen són també tòxics. Poden lesionar el parènquima hepàtic i renal i alguns d'ells produeixen edema pulmonar. També augmenten l'excitabilitat cardíaca. En intoxicacions cròniques per DDT s'han observat erupcions cutànies, trastorns endocrins i hepàtics i irritacions en les vies d'absorció. Molts d'ells són cancerigens encara que el DDT no ho és. En les intoxicacions agudes la mort es produeix per paràlisi respiratòria. En general no són fitotòxiques encara que s'han reconegut efectes de l'Edrín sobre alguns vegetals.

- **Plaguicides organofosforats:** aquests compostos van ser desenvolupats a partir de la Segona Guerra Mundial en la que es van utilitzar com a neurotòxics d'ús bèl·lic. És un grup molt divers i molt utilitzat a l'actualitat com insecticides d'ampli espectre. Els més coneguts són el JEPT, el TEPP, el *malathion*, el *mevinfos*, el *parathion* entre molts d'altres. Són un grup químicament heterogeni que s'assemblen en els efectes que produeixen en els animals actuant tots ells sobre el Sistema Nervios Central. Alguns actuen per via sistèmica i altres per via externa. Els segons es dipositen a l'exterior de la planta (insecticides externs) i entren a l'insecte per contacte o per inhalació. Els primers són transportats per la saba a l'interior de la planta (insecticides sistèmics) i són absorbits

per via digestiva. Aquests darrers són hidrosolubles mentre que els que actuen per via externa són normalment liposolubles.

El mecanisme d'actuació dels plaguicides organofosforats es basa en la seva interacció amb l'acetilcolinesterasa a la que s'uneix inhibint la seva actuació. Aquest enzim regula el pas de l'acetilcolina a la colina. L'acetilcolina és un important neurotransmissor que actua en la sinapsi nerviosa.

La intoxicació aguda per pesticides organofosforats és més greu que la intoxicació per organoclorats mentre que la intoxicació crònica és més lleu ja que els organofosforats poden degradar-se més fàcilment i passar a ser hidrosolubles (i per tant, poden ser excretats amb més facilitat que els plaguicides organoclorats). La intoxicació aguda es pot manifestar immediatament amb trastorns, sobretot, del Sistema Nerviós Central i perifèric, sistema muscular i de l'aparell digestiu. La intoxicació aguda pot tenir seqüeles importants en el comportament, en l'atenció, alteracions mentals, degeneració neuro-muscular, etc. Sovint s'utilitza l'atropina com antídoto en les intoxicacions.

La intoxicació crònica, produïda per una exposició continuada al producte amb dosis baixes, dóna lloc a hipertensió arterial, trastorns gastrointestinals, disfuncions hepàtiques, afeccions cardíques i alteracions diverses del Sistema Nerviós. Aquests símptomes poden perllongar-se durant anys després de l'exposició. També es responsabilitza als plaguicides organofosforats d'efectes teratogens i narcòtics entre d'altres. No sembla rellevant la seva acció cancerígena.

S'ha demostrat que les abelles presenten una alta sensibilitat als plaguicides organofosforats. Són també fitotòxics però com s'apliquen a dosis molt baixes normalment no afecten els cultius.

- **Plaguicides carbamats:** atesa la seva fàcil biodegradabilitat no donen lloc a intoxicacions cròniques però sí a intoxicacions agudes. Presenten una baixa fitotoxicitat. Com en el cas dels plaguicides organofosforats també inhibeixen l'acetilcolinesterasa però amb la particularitat que actuen sobre altres enzims. La inhibició de l'acetilcolinesterasa és reversible. D'aquí que la seva especialitat depengui de la facilitat de desintoxicació que tingui l'insecte.

La intoxicació aguda es dona per inhalació, per via dèrmica i digestiva. Es pot produir pèrdua de visió, dolors oculars, rinitis, dificultats en la respiració, nàusees, vòmits, diarrees, sudoració, alteracions musculars, etc.

S'ha demostrat que alguns carbamats produeixen efectes teratogens, és a dir, travessen la barrera placentària per arribar als teixits del fetus acumulant-se en els ulls, el Sistema Nerviós Central i el fetge del fetus. També produeix inhibició de la colinesterasa en aquest podent donar lloc a efectes després del naixement. Aquests efectes aconsellen que els carbamats no siguin utilitzats en ambients domèstics i urbans. S'ha demostrat l'efecte mutagènic i cancerigen sobre bacteris dels carbamats però no sobre l'home. Experimentalment s'ha demostrat que els animals exposats presenten una disminució de la fecunditat tant en mascles com en femelles, efecte que s'aguditza en les següents generacions. Les persones que tenen una dieta baixa en proteïnes semblen ser més sensibles als carbamats.

**2.2.2.2 Bifenil policlorats (PBC):** La contaminació ambiental dels PBCs pot arribar a l'home per tres vies: la ingesta, el contacte amb la pell o la inhalació. D'aquestes tres, la primera és la que té majors possibilitats de produir-se. El 95% dels casos de contaminació tenen el seu origen en la primera via. La inhalació és la via menys possible.

Aquestes substàncies s'acumulen en els organismes i en els peixos. També s'acumulen en altres animals que s'alimenten d'organismes aquàtics, arribant a assolir nivells que poden ser milers de vegades majors que els PBCs en l'aigua.

Els organismes internacionals han associat els PBCs amb la producció d'irritació severa de la pell, coneguda amb el nom de *cloracné* i trastorns hepàtics aguts que són reversibles causats per alteracions en la sang i en l'orina.

Les proves realitzades en animals i les seves cries ens revelen que, els que es van alimentar amb aliments que contenien PBCs durant setmanes o mesos van manifestar varis tipus d'efectes incloent condicions de la pell similars a l'acne, mal de fetge, l'estómac i la glàndula tiroides, trastorns del sistema immunitari i de comportament i

deteriorament del sistema reproductiu. No hi ha evidència de que causin defectes de naixement.

Pel que fa als efectes que aquestes substàncies produeixen en els nens, es pot dir que les dones que van estar exposades a nivells relativament alts de PBCs o que van menjar grans quantitats de peix contaminat van tenir nens amb pes lleugerament menor que els nens de les dones que no van estar exposades. Uns altres estudis delaten que els nens que van ser lactats per les mares exposades a aquests contaminants tenien el sistema immunitari afectat. No hi ha evidències de que causin defectes físics de naixement.

Aquestes substàncies es classifiquen com a “possibles cancerigens humans” ja que formen tumors hepàtics que es van evidenciar en proves de laboratori realitzades en rosegadors, que van ser alimentats diàriament amb altes concentracions de PBCs respecte al seu pes. Per ara no hi ha cap comprovació en éssers humans.

La concentració de PBCs es mesura en parts per milió (ppm) en pes. En tots els països la legislació fixa nivells tolerables o aconsellables de PBCs que es consideren innocus i sense risc.

En una gran quantitat de països, si un transformador conté una proporció menor a 50 ppm en pes de PBCs en el seu refrigerant, es considera “lliure de PBCs”. És a dir, que la contaminació no representa cap risc per al medi ambient ni per al personal que els ha de manipular.

**2.2.2.3 Trihalometans (THM):** les afeccions que poden causar aquestes substàncies depenen de les vies d'entrada a l'ésser viu. Si es mengen o es respiren una gran quantitat de trihalometans, les activitats normals del cervell es fan més lentes i es produeix somnolència; aquests efectes tendeixen a desaparèixer en un dia. L'exposició a quantitats molt altes pot causar pèrdua del coneixement i la mort.

Alguns animals exposats a grans quantitats de THMs desenvolupen lesions al fetge i als ronyons. L'exposició a baixos nivells no sembla afectar seriosament el cervell, el fetge o els ronyons.

No es coneix si aquestes substàncies afecten la fertilitat dels éssers humans, però, els estudis realitzats en animals suggereixen que la possibilitat de que això succeeixi és baixa.

No hi ha evidència que permeti concloure si aquestes substàncies produeixen càncer en éssers humans perquè no hi ha estudis en persones exposades exclusivament a aquestes substàncies químiques. L'exposició oral prolongada al boroform va produir tumors intestinals en rates femella i l'exposició similar al dibromoclorometà va produir tumors en el fetge de ratolins d'ambdós sexes.

L'Agència Internacional per a la Investigació del Càncer (IARC) ha determinat que el broform i el diclorometà no són classificables com a cancerigens en éssers humans. L'Agència de protecció del medi ambient dels EE.UU (EPA) ha classificat aquestes substàncies com a probables cancerigens en éssers humans.

L'única informació sobre els efectes del boroform en nens és aquella provinent de principis dels anys noranta quan aquesta substància es va usar com a sedant per tractar nens amb tosferina. En alguns casos de sobredosis amb quantitats extremadament altes, els nens estaven endormiscats i inconscients abans de morir. Molts estudis en éssers humans han avaluat la possible associació entre el consum de l'aigua clorada i els defectes de naixement. Els resultats no han estat definitius. Les dades en animals exposats a aquestes substàncies han estat inadequades per arribar a una conclusió definitiva. No se sap si els nens són més susceptibles als efectes dels THMs que els adults.

**2.2.2.4 Dissolvents clorats:** les principals afeccions que poden causar aquest tipus de substàncies, en el cas de que la via d'entrada sigui mitjançant la respiració, són mareigs, nàusees, i una lleugera sensació de pessigolles als dits de les mans i dels peus, fins i tot es pot sentir que en alguns casos s'adormen. A vegades també poden causar pèrdua de l'atenció i pèrdua de la precisió en tasques que requereixen de coordinació entre la vista i les mans. Si els nivells de inhalació són elevats s'han donat casos de afeccions al fetge, als ronyons i al Sistema Nerviós Central. El contacte per la pell pot provocar cremades.

Els efectes que poden causar aquestes substàncies en els nens exposats a grans quantitats d'aquestes substàncies, són similars al causats en adults. No es coneix si els dissolvents clorats afecten la capacitat dels humans per a tenir fills o si causa defectes en el naixement. En animals que varen inhalar nivells molt elevats d'aquestes substàncies es van observar defectes de naixement.

No es té constància de si aquestes substàncies poden produir càncer en éssers humans. Els ratolins que van respirar grans quantitats de dissolvents clorats durant un llarg període de temps, es va poder observar que va augmentar el risc de càncer. És per aquest motiu que la organització mundial de la salut ha determinat que aquestes substàncies poden causar càncer en els éssers humans.

Hi ha alguns estudis que suggereixen que l'exposició de dones al tetraclorur de carboni a través de l'aigua potable pot estar relacionada amb certs defectes de naixement.

**2.2.3 Fenols:** en éssers humans, els efectes al respirar fenol en aire no es coneixen. Les persones que varen tenir contacte per la pell amb alts nivells d'aquestes substàncies, varen patir mal al fetge, diarrea, enfosquiment de la orina i anèmia.

En animals, respirar aire amb alts nivells de fenol produeix irritació dels pulmons. Les exposicions repetides produeixen tèmors musculars i pèrdua de coordinació. L'exposició a alts nivells de fenols durant setmanes pot causar paràlisi i sèries lesions al cor, fetge, ronyons i pulmons, i en certs casos la mort.

El fenol pot tenir efectes beneficiosos quan s'utilitza en productes mèdics com a antisèptic o anestèsic.

No es té cap certesa de si el fenol produeix càncer en éssers humans. Els ratolins als que se'ls va aplicar fenol a la pell varies vegades a la setmana, varen contraure càncer. El fenol no va produir càncer als ratolins o rates que varen ingerir aigua que contenia fenol. L'IARC ha determinat que el fenol no es pot classificar com a cancerigen en éssers humans.

Els efectes de l'exposició als fenols sobre els fetus en éssers humans, no es coneixen. Animals prenyats que varen prendre aigua amb alts nivells de fenols, varen tenir les cries amb baix pes de naixement i amb defectes de naixement no importants.

#### **2.2.4 Hidrocarburs aromàtics:**

**2.2.4.1 Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP):** estudis realitzats en animals exposats a alts nivells d'un HAP durant el període de gestació, varen tenir problemes per a reproduir-se i les cries varen patir els mateixos problemes. Aquestes cries també varen tenir altes taxes de defectes de naixement i baix pes. No es té la certesa que aquests mateixos efectes puguin donar-se en éssers humans. Aquests mateixos estudis realitzats en animals també han demostrat que els HAPs poden produir efectes nocius en la pell, fluids corporals i disminueixen l'habilitat per a combatre infeccions.

Certes persones que han respirat o tocat mescles de HAPs i altres compostos químics durant un llarg temps han tingut càncer. Certs HAPs han produït càncer en animals de laboratori que varen respirar aire amb HAPs (càncer de pulmó), van menjar aliments amb HAPs (càncer d'estómac) o varen tenir contacte per la via dèrmica amb HAPs (càncer de pell).

**2.2.4.2 BTEX:** com ja s'ha dit anteriorment, les substàncies que s'engloben sota aquest nom són: el benzè, l'etilbenzè, el xilè i el toluè.

Pel que fa a la toxicologia del *benzè* es pot dir que respirar nivells molt elevats de benzè pot causar la mort, mentre que nivells alts poden causar somnolència, mareigs, acceleració dels batecs del cor, mals de cap, tremolors, confusió i pèrdua del coneixement. Ingerir alts nivells de benzè pot causar vòmits, irritació de l'estómac, mareigs, somnolència o convulsions, acceleració dels batecs del cor i la mort. L'efecte principal de l'exposició de llarga duració (365 dies o més) al benzè està en la sang. Aquesta substància produeix efectes nocius en la medul·la òssia, pot causar una disminució en el nombre de glòbuls vermells, el que condueix a una anèmia. El benzè també pot produir hemorràgies i mal al sistema immunitari, augmentant també les possibilitats de contraure infeccions.

Algunes dones que varen respirar alts nivells de benzè durant varis mesos van tenir menstruacions irregulars i la mida dels seus ovaris va disminuir. No se sap si l'exposició al benzè afecta el fetus durant l'embaràs o a la fertilitat en el homes.

Estudis realitzats en animals que van respirar benzè durant l'embaràs han descrit baix pes de naixement, retard en la formació dels ossos i mal en la medul·la òssia.

El Departament de Salut i Serveis Humans dels E.E.U.U (DHHS) ha determinat que el benzè és un reconegut cancerigen en éssers humans. L'exposició de llarga duració a alts nivells de benzè en aire pot produir leucèmia, un càncer als teixits que fabriquen les cèl·lules de la sang.

Pel que fa al *toluè* es pot dir que pot afectar el sistema nerviós. L'exposició a nivells baixos o moderats poden produir fatiga, confusió, debilitat, pèrdua de memòria, nàusees, pèrdua de la gana i pèrdua de l'audició i la vista. Aquests símptomes generalment desapareixen quan l'exposició acaba. L'exposició a nivells de toluè per un període breu pot provocar mareigs, somnolència, pèrdua del coneixement i la mort.

Estudis en éssers humans i en animals generalment indiquen que el toluè no produeix càncer. És probable que els efectes sobre la salut del nens exposats al toluè siguin els mateixos que els observats en adults. Alguns estudis en animals suggereixen que els bebès o nens de curta edat poden ser més susceptibles que els adults.

L'exposició a nivells molt alts de toluè durant l'embaràs pot fer que els nens tinguin defectes de naixement i retard en la capacitat mental i el desenvolupament. No sabem si el toluè malmet el fetus d'una mare .

L'altre substància que pertany a aquest grup d' hidrocarburs és l'etilbenzè. Hi ha poca informació sobre els efectes de l'etilbenzè sobre la salut dels éssers humans. Persones exposades a alts nivells d'aquesta substància poden experimentar mareigs, irritacions al coll i als ulls, opressió al pit i una sensació de cremor als ulls.

No hi ha cap estudi que demostrï que l'exposició a l'etilbenzè produeixi càncer en éssers humans, el que si s'ha demostrat en certs estudis realitzats en animals, és que produeixen tumors. Tampoc hi ha cap evidència que pugui certificar que aquesta



substància malmeti el desenvolupament del fetus en éssers humans. Els estudis en animals han demostrat que les cries naixien amb major nombre de defectes.

La última substància que forma part dels BTEX és el xilè. Els efectes que produeix aquesta substància són mals de cap, pèrdua del control muscular, mareigs, confusió, alteracions en el sentit de l'equilibri, irritacions en la pell, els ulls, el nas i el coll, dificultat per a respirar, problemes pulmonars, disminució del temps de reacció, problemes de memòria, mal estar estomacal i possiblement alteracions al fetge i ronyons. És important esmentar que exposicions a elevats nivells d'aquesta substància, poden provocar la pèrdua del coneixement i la mort.

Pel que fa als estudis realitzats en animals, s'ha de dir que l'exposició a altes concentracions de xilè pot augmentar la taxa de mortalitat i retardar el creixement i el desenvolupament. No s'ha demostrat si el xilè afecta el fetus de les mares prenyades.

Pel que fa a si el xilè és una substància cancerígena o no, s'ha de dir que la IARC ha determinat que aquesta substància no és classificable com a cancerígena en els éssers humans.

**2.2.5 Dioxines:** s'ha establert una correlació entre les dioxines i una sèrie d'efectes negatius en els éssers humans, el que inclou desordres immunològics i enzimàtics, aquestes substàncies estan classificades com cancerigens humans.

Els experiments amb animals en laboratoris, varen demostrar que, els animals als que se'ls hi havia administrat dioxines patien una sèrie d'efectes com poden ser l'augment dels defectes congènits, i dels naixements d'exemplars morts. Els peixos exposats a aquestes substàncies van morir poc després de finalitzar l'exposició. Els aliments (principalment d'origen animal) constitueixen la principal font d'exposició per als éssers humans.

Les dioxines estan molt lligades als defectes de naixement, disminució de la fertilitat, depressió del sistema immunològic i altres disfuncions hormonals. Les dioxines es bioacumulen, o el que és el mateix, el cos no les pot eliminar i les acumula de per vida.

Els estudis en éssers humans adults que han estat exposats a altes concentracions de dioxines, mostren un increment en tots els tipus de càncer i en l'aparició de tumors no cancerigens; una disminució dels nivells de l'hormona masculina testosterona; un increment de la incidència de diabetis i alteracions en les funcions endocrina i immunològica.

Les dones embarassades, amb dioxines en els seu cos, poden experimentar danys irreversibles en el desenvolupament dels sistemes nerviós central, immunològic, reproductiu i endocrí del bebè. Les dioxines presents en el cos d'una dona també poden passar al lactant a través de la llet.

En els països on s'han fet analítiques del contingut de dioxines en la llet materna, han observat que els nivells trobats eren més alts que els permesos en la llet de vaca per al consum humà.

### 2.3. Legislació

En aquest apartat es pretén fer una cerca de la legislació vigent sobre aigües residuals i potables, és per aquest motiu que s'han diferenciat dos camps de treball. La cerca de la normativa per a aigües residuals i la corresponent per a aigües potables.

Pel que fa a **aigües potables**, la legislació actual que estableix els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua és el *Real Decret 140/2003*, de 7 de febrer (veure annex). Els objectius d'aquest Real Decret són establir els criteris sanitaris que han de complir les aigües de consum humà i les instal·lacions que permetin el seu subministrament des de la captació fins a l'aixeta del consumidor, garantint la seva qualitat per tal de protegir a les persones.

En aquesta llei s'entén que l'aigua de consum humà serà salubre i neta quan no contingui cap tipus de microorganisme, paràsit o substància en una quantitat o concentració que pugui suposar cap tipus de risc per a la salut humana i compleixi amb els requisits especificats.

L'àmbit d'aplicació d'aquesta llei és en aigües de consum humà, excloent les aigües de beguda envasades, les aigües dels medicaments i les aigües mineromedicinals d'establiments balnearis.

En els annexos del *Real Decret 140/2003* ve especificat el valor paramètric (nivell màxim o mínim fixat per a cadascun dels paràmetres a controlar) de cada microcontaminant.

CONTAMINANT	CONCENTRACIÓ
Benzè	1.0 µg/l
1,2-Dicloretà	3,0 µg/l
HAP	0,10 µg/l
Total de plaguicides	0.50 µg/l.
Plaguicida individual	0.10 µg/l.
Excepte en els casos de:	

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aldràn</li> <li>• Dieldrín</li> <li>• Heptaclor</li> <li>• Heptaclor epòxid</li> </ul>	<p>0.03 µg/l.</p> <p>0.03 µg/l.</p> <p>0.03 µg/l.</p> <p>0.03 µg/l.</p>
THM	<p>100 µg/l. a partir del 01/01/2009</p> <p>150 µg/l. del 01/01/2004 al 31/12/2008</p>
Tricloretà	10 µg/l.

**Taula 1.** Concentracions màximes permissibles de compostos orgànics no biodegradables en aigües potables

S'entén per plaguicides, els insecticides, herbicides, funguicides, nematocides, acaricides, alguicides, metabòlits, productes de la degradació o reacció i els productes relacionats amb la regulació del creixement.

Les comunitats autònomes vetllaran per que s'adoptin les mesures necessàries per posar a disposició de l'autoritat sanitària i dels gestors de l'abastament el llistat de plaguicides fitosanitaris utilitzats majoritàriament en cada campanya contra les plagues.

Per l'altre banda tenim la normativa corresponent a les **aigües residuals**, on caldria diferenciar tres nivells d'actuació diferents, la normativa europea, l'estatal i la de cada comunitat autònoma.

Pel que fa a la normativa europea, la llei que regula el tractament de les aigües residuals és la *Directiva 91/271/ CEE del consell*, de 21 de maig de 1991 que està modificada per la *Directiva 98/15/Ce de la Comissió*, de 27 de febrer de 1998.

Aquestes directives tenen com a objectiu la recollida, el tractament i l'abocament de les aigües residuals urbanes i el tractament i l'abocament de les aigües residuals procedents de determinats sectors industrials, per tal de protegir el medi ambient dels efectes negatius dels abocaments d'aquestes aigües.

La normativa espanyola que regula les aigües residuals és el *Real Decret 2116/1998*, de 2 d'octubre, pel que es modifica el *Real Decret 509/1996*, de 15 de març de desenvolupament del *Real Decret-Llei 11/1995*, de 28 de desembre, pel que s'estableixen les normes aplicables al tractament de les aigües residuals urbanes.

A Catalunya, la llei vigent per a aigües residuals és *5/1981*, de 4 juny. Aquesta llei, ja està obsoleta, actualment, la llei que està en vigor és el decret *83/1996*, de 5 de març. Aquestes llei tenen per objecte garantir una actuació coordinada i eficaç en matèria d'obra i serveis d'evacuació i recuperació d'aigües residuals.

## **2.4. Tractaments d'aigües**

Els tractaments terciaris son una sèrie de processos destinats a aconseguir una qualitat de l'efluent superior a la dels tractaments secundaris. S'inclouen dins dels tractaments terciaris processos com la separació de sòlids en suspensió, l'adsorció de compostos orgànics, l'intercanvi iònic, l'osmosi inversa, l'electrodiàlisi, l'oxidació química (cloració i ozonització), mètodes d'eliminació de nutrients (eliminació de nitrogen i fòsfor) i el procés “ Sonozone” per a la purificació de les aigües residuals.

Per eliminar els compostos orgànics no biodegradables d'una aigua residual s'utilitzen els següents tractaments:

### **2.4.1 Processos d'oxidació química**

L'oxidació química es pot utilitzar per eliminar amoníac, reducció de les concentracions de compostos orgànics residuals i per a la reducció del contingut bacterià i víric de l'aigua residual.

Degut a que l'addició de clor a l'aigua residual provoca la formació de trihalometans, s'estan investigant alternatives a l'ús de clor en aquells casos en els que la presència de trihalometans representa un problema de capital importància per a les aigües d'abastament. Altres oxidants alternatius poden ser l'ozó o el diòxid de clor.

L'ús d'aquests productes químics presenta l'avantatge addicional de la desinfecció de l'aigua residual. Una avantatge afegida a l'ús de l'ozó és l'eliminació de color.

Les dosis de clor i d'ozó per l'oxidació de la matèria orgànica present en l'aigua residual, varien segons el nivell de tractament a donar, fet bastant lògic si es té en compte que els compostos orgànics que persisteixen després del tractament biològic solen estar constituïts per compostos orgànics polars de baix pes molecular i compostos orgànics complexos formats a partir de l'estructura cíclica del benzè.

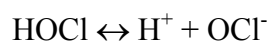
### 2.4.1.1 Cloració de les aigües residuals

Segons estudis realitzats per l'OMS, fins el 1990, les malalties relacionades amb l'aigua, es troben entre les tres causes principals de mort en el món. La utilització de la cloració per a la desinfecció de l'aigua de consum humà és un procés molt utilitzat. Els objectius de la cloració són:

- *Desinfecció*: fonamentalment el clor és un desinfectant degut a la seva eficient capacitat d'oxidació, amb la que destrueix o inhibeix el creixement de bacteris i algues.
- *Reducció de la DBO*: el clor produeix una reducció de la DBO per oxidació dels compostos orgànics presents en les aigües residuals.
- *Eliminació o reducció de colors i olors*: les substàncies que produeixen olor i color presents a les aigües residuals s'oxiden mitjançant clor. La capacitat oxidant del clor s'utilitza per controlar l'olor i l'eliminació del color en molts tractaments industrials.
- *Oxidació d'ions metàl·lics*: els ions metàl·lics que estan presents en forma reduïda s'oxiden amb el clor, per exemple l'ió ferrós s'oxida a fèrric.
- *Oxidació dels cianurs a productes innocus*

El principal repte de la cloració és el d'aconseguir els màxims beneficis de l'ús de clor com a excel·lent desinfectant, amb un mínim d'impacte ambiental i toxicitat dels seus subproductes, és a dir, el problema resideix en l'avaluació i comparació del risc de la toxicitat i potència cancerígena dels subproductes de la cloració, vers el benefici que s'obté en el control de les malalties transmeses per l'aigua contaminada.

Quan a una aigua residual li afegim clor, ja sigui gas o en solució, aquest reacciona per formar àcid hipoclorós (HOCl), que seguidament es dissocia segons les següents reaccions químiques:



Es pot afirmar que, les aigües que contenen clor o àcid hipoclorós, tenen una toxicitat similar, ja que aquests compostos estan en equilibri.

Els subproductes que es formen durant la cloració, provenen de la reacció del clor amb la matèria orgànica dissolta en l'aigua (per exemple àcids húmics i fúlvics). La concentració d'aquests subproductes depèn de la presència dels precursors (substàncies actives que poden reaccionar amb el clor), de la dosi de clor, del temps de contacte, de la temperatura de l'aigua i del pH.

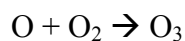
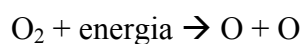
Encara que la cloració de les aigües residuals és un tractament recomanat per a la seva desinfecció, en els últims anys s'estan estudiant altres alternatives degut a que en la cloració es formen alguns productes com els trihalometans, que es té la sospita de que són cancerigens, així com altres compostos organoclorats tòxics. Entre les alternatives es troben la desinfecció per raigs ultravioleta, el tractament amb ozó, el diòxid de clor i la solarització (desinfecció per la llum solar).

#### **2.4.1.2 Ozonització de les aigües residuals**

L'oxidació química amb ozó és un mètode efectiu per a tractar les aigües residuals, basant-se en els següents factors:

- L'ozó reacciona fàcilment amb els productes orgànics no saturats presents en les aigües residuals.
- La tendència a la formació d'escuma de les aigües residuals es redueix després del tractament amb ozó.
- La ruptura dels anells i l'oxidació parcial dels productes aromàtics propicia que l'aigua residual sigui més susceptible als tractaments biològics convencionals.

L'ozó és un gas que s'ha de generar *in situ*. Una representació simplificada de la reacció química que té lloc en la formació del ozó (O<sub>3</sub>) és la següent:





Aquesta energia necessària per trencar la molècula de oxigen, generalment es subministra mitjançant un camp elèctric creat per un elevat potencial. En la pràctica, l'ozó s'obté industrialment fent passar un corrent d'aire o d'oxigen, entre dos elèctrodes sotmesos a una diferència de potencial.

L'ozó és un gas molt inestable, i per tant, reacciona amb un nombre elevat de constituents comuns de l'aigua.

L'ozó present en l'efluent es converteix ràpidament a oxigen una vegada que ha realitzat les seves funcions. Aquest oxigen és beneficiós per als corrents receptors i ajuda a mantenir al vida aquàtica. Pel contrari el clor es manté en l'efluent i es converteix en contaminant.

#### **2.4.2 Procés “Sonozone” de purificació d'aigües residuals**

Aquesta tècnica ha estat desenvolupada a la universitat de Notre Dame, on hi ha una planta pilot amb una capacitat de  $3.15 \text{ m}^3/\text{h}$  com a model per a la investigació, on es tracten aigües residuals del mateix campus universitari. A Florida però, hi ha una planta a escala real amb una capacitat de  $0.02 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Aquest procés proporciona un tractament terciari amb costos comparables als dels tractaments secundaris. El procés “Sonozone” combina els ultrasons i el tractament amb ozó. Aquest procés consta de tres etapes de les quals les dues inicials són unitats del pretractament:

- Fase *físico-química*: el llot es separat mitjançant una sèrie d'unitats de tractament primari utilitzant la coagulació seguida d'una clarificació.
- Fase de *filtrat*: el sistema de filtració està projectat per eliminar els sòlids de mida microscòpica i els productes orgànics provinents de l'aigua residual clarificada.
- Fase “*Sonozone*”: la unitat central és la que compren l'ozó i els ultrasons. Consisteix en un petit disc metàl·lic vibratori en el fons d'un tanc a través del qual flueix l'aigua residual. Es fa passar un corrent estable d'ones ultrasòniques mitjançant el disc vibratori i simultàniament es fa bombollejar ozó dins del tanc, sent aquest ozó produït en un tanc generador mitjançant arcs de corrent elèctric a través de l'aire.

El mecanisme exacte dels fenòmens que tenen lloc quan l'aigua residual es sotmet a una combinació d'ozó i ones d'ultrasons, està encara en investigació. Les ones d'alta freqüència trenquen els bacteris i les partícules en dissolució en altres de mida més petita. D'aquesta manera es fan molt susceptibles al fort efecte oxidant de l'ozó, amb el que el consum d'aquest producte es menor que el requerit en altres circumstàncies. Els compostos de carboni s'oxiden donant lloc a  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$ .

### **2.4.3 Adsorció**

El procés d'adsorció consisteix en la captació de substàncies solubles presents en l'aigua, que es diuen adsorbats, mitjançant una substància sòlida que rep el nom de adsorbent. Els adsorbents d'interès en el tractament d'aigües inclouen el carbó activat, les resines adsorbents, l'albumina activada, el carbonat de calci, l'hidròxid de magnesi, etc. L'adsorbent utilitzat a gran escala és el carbó actiu, ja sigui en forma de pols (PAC) o granulat (GAC).

L'adsorció juga un paper molt important en la millora de la qualitat de l'aigua. El carbó activat, per exemple, pot utilitzar-se per adsorbir molècules específiques que produeixen olor i gust, mutagenitat i toxicitat, així com matèria orgànica natural (NOM) que origina color i pot reaccionar amb el clor per a formar subproductes de desinfecció. Les resines adsorbents, poden utilitzar-se per eliminar compostos orgànics seleccionats. El carbonat de calci i l'hidròxid de magnesi sòlids tenen alguna capacitat d'adsorció de pesticides.

### **3. ADSORCIÓ**

### 3. Adsorció

L'adsorció forma part del tractament terciari de la depuració d'aigües. S'entén per aquest tractament la sèrie de processos destinats a aconseguir una qualitat de l'efluent superior a la del tractament secundari convencional. S'inclouen dins dels tractaments terciaris processos com, l'adsorció de compostos orgànics, l'intercanvi iònic, l'osmosi inversa, la electrodiàlisi, l'oxidació química (cloració i ozonització), mètodes d'eliminació de nutrients (eliminació de nitrogen i fòsfor) i el procés "Sonozone" per a la purificació de les aigües residuals. Molts d'aquests processos, actualment no s'utilitzen massa en el tractament de les aigües residuals, però el seu ús està previst a major escala conforme les exigències de la qualitat dels efluentes es facin més estrictes en el futur.

L'adsorció és la concentració d'un solut en la superfície d'un sòlid. Aquest fenomen té lloc quan es col·loca aquesta superfície sòlida en contacte amb una solució. Una capa de les molècules del solut s'acumula a la superfície del sòlid degut al desequilibri de les forces superficials.

El sòlid es denomina *adsorbent* i el solut a adsorbir es diu *adsorbat*. La capacitat d'adsorció és funció de la superfície total de l'adsorbent, ja que com major sigui aquesta superfície, es disposa de major nombre de forces residuals no equilibrades per a l'adsorció.

En l'interior de l'adsorbent, les molècules que el formen, estan rodejades per molècules iguals i per tant estan subjectes a forces equilibrades, mentre que les molècules de la superfície estan sotmeses a forces no equilibrades.

## Fuerzas no equilibradas

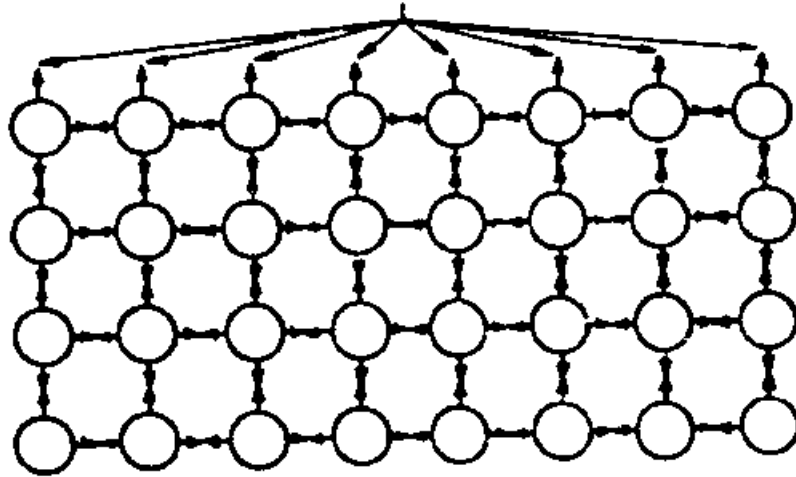


Figura 12. Representació de les forces d'un sòlid

Degut a que aquestes forces no equilibrades són suficientment elevades, es poden atrapar molècules d'un solut que es trobi en contacte amb el sòlid, aquest fenomen es denomina adsorció física o de Van der Waals<sup>1</sup>.

En l'adsorció física, les forces predominants són electrostàtiques, basades en la llei de Coulomb, encara que també intervenen altres fenòmens físics, que es produeixen entre molècules, com poden ser les interaccions dipol-dipol<sup>2</sup>, les interaccions de dispersió o ponts d'hidrogen<sup>3</sup>.

L'adsorció química, al igual que l'adsorció física, es basa en la interacció de forces electrostàtiques, però amb la diferència que en l'adsorció física les forces que intervenen són dèbils, i en l'adsorció química actuen a major són més reversibles.

L'atracció entre l'adsorbent i l'adsorbat és semblant al enllaç covalent<sup>4</sup> o electrostàtic entre àtoms amb unions més pròximes i de major energia. És per això que l'adsorció

<sup>1</sup> Forces d'atracció dèbils que existeixen entre les molècules no polars.

<sup>2</sup> Les molècules amb moments dipolars diferents, tendeixen a col·locar-se de manera que l'extrem negatiu d'una molècula quedi orientat amb l'extrem positiu de l'altre. La interacció dels moments dipolars entre les molècules es diu interacció dipol-dipol.

<sup>3</sup> Quan un àtom d'hidrogen està unit a un àtom molt electronegatiu com l'oxigen, el fluor o el nitrogen, la forta interacció resultant es denomina enllaç per pont d'hidrogen. Un enllaç per pont d'hidrogen és una interacció dipol-dipol particularment forta.

<sup>4</sup> Es la compartició de parells d'electrons de la capa de valència entre dos àtoms diferents per tal d'aconseguir l'octet.

química es produeix en monocapa per interacció amb regions concretes o grups funcionals de la superfície adsorbent.

Per tant, les energies d'unió entre adsorbents i adsorbats poden oscil·lar des de les molt fortes, com la covalent, fins a les més dèbils.

En els tractaments de les aigües residuals, té un especial interès l'adsorció d'un adsorbat orgànic contingut en un dissolvent polar (aigua), en un adsorbent de naturalesa apolar (per exemple el carbó actiu granulat). En general, l'atracció entre adsorbats i dissolvents polars és més feble com menys polars són els adsorbats, ja que en aquestes condicions un adsorbat apolar és menys estable en el dissolvent per interaccions dipol-dipol o per ponts d'hidrogen. Per la mateixa causa els compostos apolars s'adsorbeixen més fortament als adsorbents apolars, seguint la denominada regla de Traube: "quan més apolars són els adsorbats i els adsorbents, més fortament s'adsorbeixen".

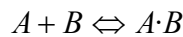
Hi ha varis factors que poden afectar a l'adsorció: la distribució i la mida del porus, la mida molecular de la impuresa, la mida de la partícula adsorbent, la temperatura del tractament de l'adsorbent, y el pH de la solució. Per un altre costat quan es mantenen constants aquestes variables ens podem trobar que es produeixen les següents situacions:

- L'eficàcia de l'adsorció augmenta quan la mida de la partícula d'adsorbent disminueix.
- L'eficàcia de l'adsorció augmenta quan la temperatura disminueix.
- L'eficàcia de l'adsorció augmenta quan la solubilitat del contaminant disminueix.
- L'eficàcia de l'adsorció augmenta quan el temps de contacte augmenta.

### 3.1 Teoria de l'adsorció

#### 3.1.1 Equilibri d'adsorció

L'adsorció de les molècules pot representar-se com una reacció química:



on A és l'adsorbat i B és el compost adsorbent. Com que la reacció és reversible, les molècules continuen acumulant-se en la superfície fins que la velocitat de reacció en un sentit (adsorció) s'iguali a la velocitat de reacció en l'invers (desorció). Quan aquesta condició existeix, s'ha aconseguit l'equilibri i no tindrà lloc més acumulació.

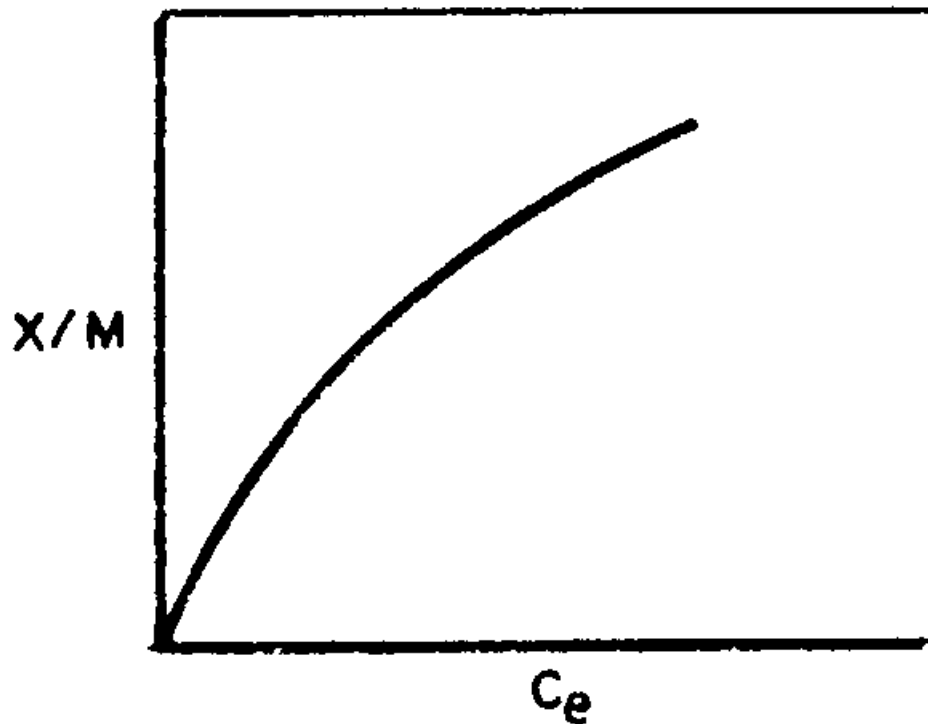
Una de les característiques més importants d'un adsorbent és la quantitat d'adsorbat que pot acumular. Les relacions d'equilibri, a temperatures constants, entre la quantitat d'adsorbat per unitat d'adsorbent ( $q_e$ ) i la seva concentració ( $C_e$ ) d'equilibri en solució es diu *isoterma d'adsorció*. Existeixen varis models d'equacions que descriuen aquesta relació (Sonthener, Crittenden i Summers, 1988), però les més comuns per a l'adsorció d'un únic solut són les isoterms de Langmuir i les de Freundlich.

En el desenvolupament de la *Isoterma de Langmuir* (1918) es suposa que el solut s'adsorbeix com una pel·lícula monomolecular en la superfície de l'adsorbent. Aquesta és la isoterma més utilitzada, i ve donada per l'equació:

(eq.1)

$$\frac{X}{M} = \frac{KbC_e}{1 + KC_e}$$

on la X és el pes del solut adsorbit (adsorbat) en mg; M és el pes de l'adsorbent en grams; K és la constant de l'equilibri ( $\text{cm}^3$  d'adsorbent/mg d'adsorbat);  $C_e$  és la concentració del solut en l'equilibri (mg/l) i b és una constant que representa el cobriment en monocapa per unitat de pes d'adsorbent (mg d'adsorbat/ g d'adsorbent). En la figura següent es representa una corba típica de X/M en funció de  $C_e$  basada en aquesta equació.



**Figura 13.** Isoterma de Langmuir.

L'equació (1) també es pot escriure de forma lineal fent les inverses de cada terme:

(eq.2)

$$\frac{1}{(X/M)} = \left(\frac{1}{Kb}\right) \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{b}$$

La representació de  $1/(X/M)$  en funció de  $1/C_e$  segons l'equació (2) porta a una línia recta, que permet la determinació dels paràmetres  $K$  i  $b$  a partir del pendent i de la ordenada en l'origen, respectivament.

La isoterma de Langmuir es va desenvolupar adoptant les següents hipòtesis:

- existeix un nombre fix de punts accessibles disponibles en la superfície de l'adsorbent, tots els quals tenen la mateixa energia.
- l'adsorció és reversible. A l'equilibri s'hi arriba quan la velocitat d'adsorció de les molècules sobre la superfície és la mateixa que la velocitat de desorció de les mateixes. Així doncs, la velocitat a la que es du a terme l'adsorció és proporcional a la



força que la produeix, que correspon a la diferència entre la quantitat adsorbida per a una certa concentració i la capacitat d'adsorció a dita concentració. A la concentració d'equilibri aquesta força és nul·la.

La correspondència de les dades experimentals amb la fórmula de Langmuir no significa que les hipòtesis realitzades siguin vàlides pel sistema particular que s'estudiï.

La **isoterma de Freundlich** (1947) és una equació empírica que és molt útil perquè descriu amb precisió moltes dades de l'adsorció, ve expressada per l'equació:

(eq.3)

$$\frac{X}{M} = kC_e^{1/n}$$

$X/M$  i  $C_e$  tenen el mateix significat que en la isoterma de Langmuir, i  $k$  i  $n$  són constants que depenen de diferents factors ambientals. L'equació (3) pot tornar a escriure's de forma lineal fent logaritmes a tots els termes:

(eq.4)

$$\log(X/M) = (1/n)\log C_e + \log k$$

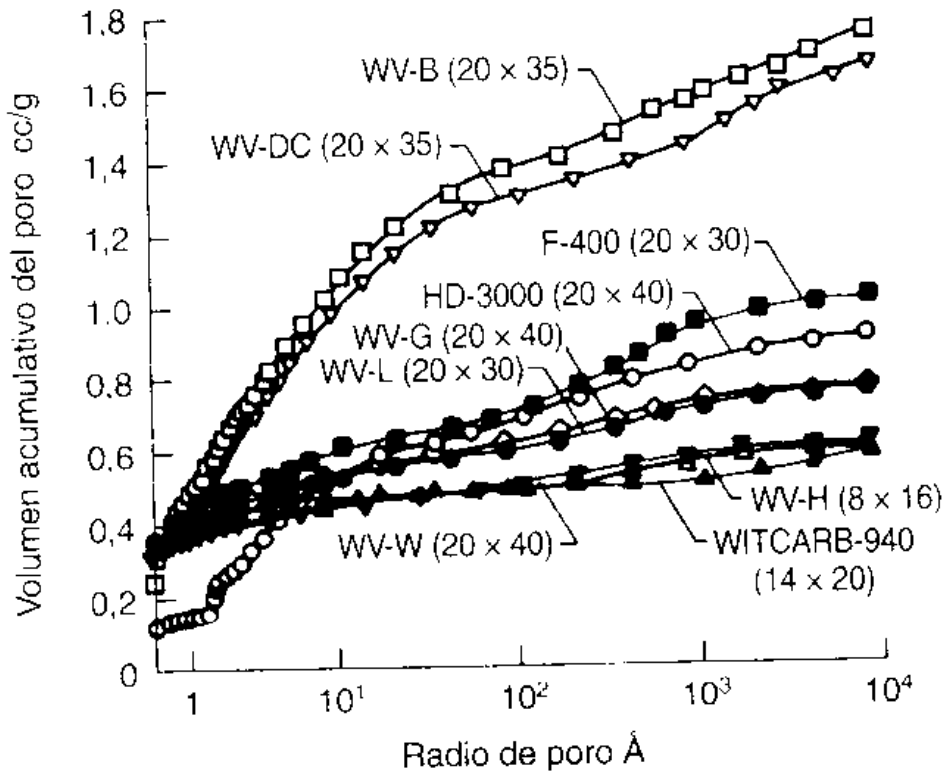
Aquesta equació indica que una representació logarítmica de  $X/M$  en funció de  $C_e$  dona una línia recta que permet la determinació dels paràmetres  $n$  i  $k$  a partir de l'ordenada en l'origen per  $C_e=1$ .

### 3.1.2 Factors que afecten a l'equilibri d'adsorció

Les característiques importants de l'adsorbent que afecten a les isoterms inclouen l'àrea superficial, la mida del porus i la química de la superfície.

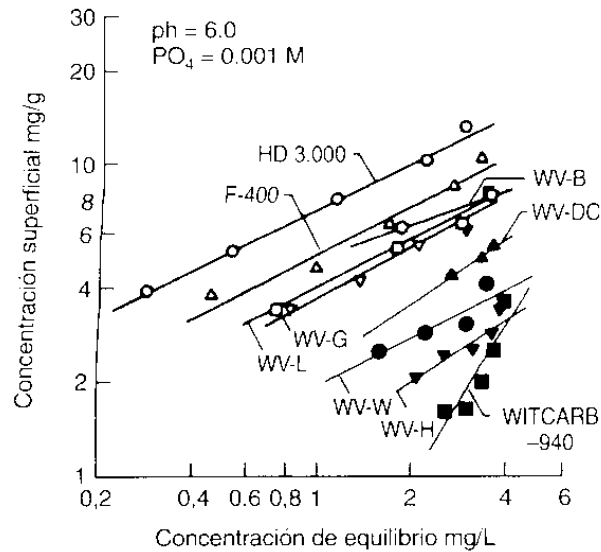
La màxima quantitat d'adsorció és proporcional a la quantitat de superfície dins dels porus que és accessible a l'adsorbat. Les àrees superfícials varien des del rang d'uns pocs centenars a més de  $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$ , però no tota l'àrea és accessible als adsorbats.

En la figura 14, es mostra la mida de porus en una secció arbitrària de CAG (Carbó Actiu Granular). Un volum relativament gran de microporus (porus menors de 2 nm de diàmetre,  $d$ ) generalment correspon a una superfície gran i una capacitat d'adsorció gran per les molècules petites, mentre que un volum gran de mesoporus ( $2 < d < 50$  nm) i macroporus ( $d > 50$  nm) està relacionat, normalment amb la capacitat d'adsorció de molècules grans.



**Figura 14.** Distribucions de la mida de porus per a diferents carbonis activats. (font: Lee, Snoeyink i Crittenden, 1981).

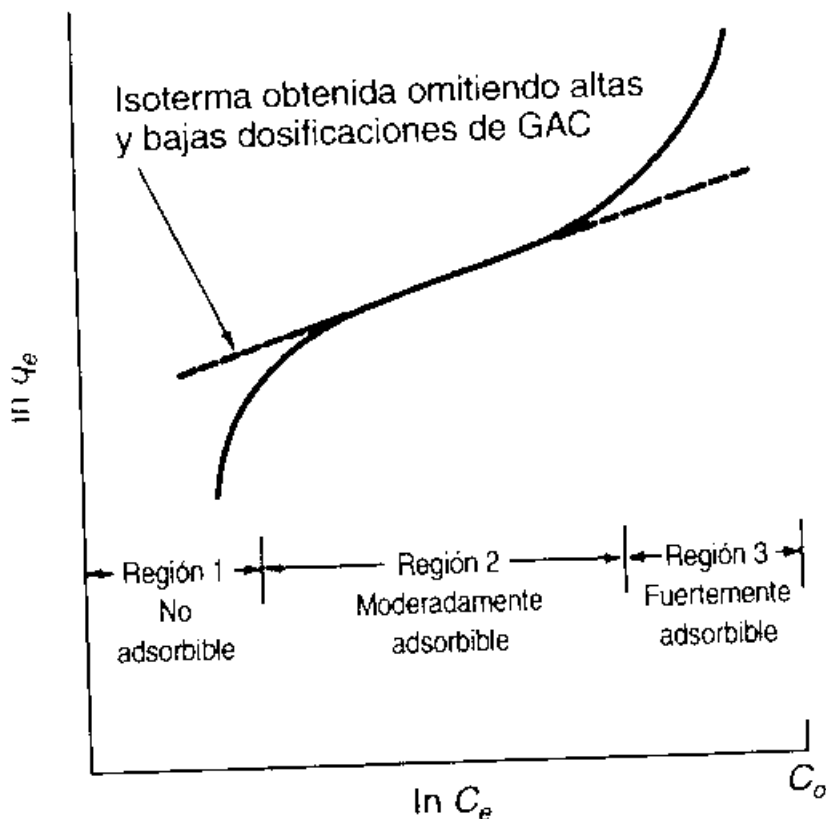
En la figura 15, es poden veure les isoterms d'adsorció de l'àcid fúlvic amb els mateixos carbonis activats, encara que de diferents mides de porus. S'observa que els carbonis activats que tenen un volum relativament petit de macroporus tenen també una capacitat relativament baixa per a les grans molècules de l'àcid fúlvic. La quantitat de molècules d'una determinada mida que es van adsorbir, estava relacionada amb el volum del porus.



**Figura 15.** Isotermes d'adsorció per a turba d'àcid fúlvic. (font: Lee, Snoeyink i Crittenden, 1981).

Les isotermes adsorció, de mescles heterogènies de compostos, poden determinar-se utilitzant paràmetres com el carboni orgànic total (TOC), el carboni orgànic dissolt (COD), la demanda química d'oxigen (DQO), els halògens dissolts (DOX), l'absorbància UV i la fluorescència com a mesura de la concentració total de substàncies presents. Els compostos que formen una mescla, tenen diferents afinitats pels adsorbents, aquest fet determina la forma de la isoterma. Per exemple, les isotermes amb la forma mostrada en la figura 15, són provables si alguns dels components de la mescla són fortament adsorbibles i els altres no. Els compostos fortament adsorbibles poden eliminar-se amb petites dosis d'adsorbent, i arribar a grans valors de  $q_e$ . Els compostos no adsorbibles produeixen una isoterma vertical a baixos valors de  $C_e$ . En contrast amb les isotermes de solut únic, les que corresponen a una mescla heterogènia estan en funció de la concentració inicial.

Les relatives adsorbibilitats dels compostos dins d'una mescla tenen un efecte important sobre el rendiment de les columnes d'adsorció. La fracció no adsorbible no pot eliminar-se sense tenir en compte el disseny de la columna.



**Figura 16.** Isoterma no lineal per a una mescla heterogènia de compostos orgànics. (font: Randtke i Snoeyink,1983).

En l'aplicació de l'adsorció en el tractament d'aigües residuals, sempre hi ha mescles de compostos orgànics. Això provoca un descens de la capacitat d'adsorció individual per a cada un dels compostos presents a la mescla, encara que la capacitat d'adsorció global pot ser superior a la capacitat d'adsorció individual. El grau d'inhibició del procés d'adsorció de cadascun dels adsorbats depèn de la mida de les molècules a adsorbir, de les seves afinitats per a l'adsorció i de les seves concentracions relatives.

### 3.1.3 Funcionament de l'adsorció i corbes de ruptura

En la pràctica l'adsorció es du a terme o bé en forma contínua o bé en forma discontinua. En l'operació discontinua, el carbó actiu en pols es mescla amb l'aigua residual i es deixa decantar. L'operació contínua es du a terme en columnes que contenen carbó granulat. Aquesta operació és més econòmica que l'operació discontinua i s'han trobat majors aplicacions.

L'eliminació de contaminants en les columnes de l'adsorbent es du a terme mitjançant tres mecanismes: (1) adsorció, (2) fixació de partícules grans i (3) deposició parcial de matèria coloidal. Els percentatges d'eliminació dependran fonamentalment del temps de contacte entre l'aigua residual i el carbó activat.

Quan l'aigua residual flueix a través d'una columna de carbó actiu, els contaminants es separen gradualment, i l'aigua residual es va purificant progressivament conforme descendeix a través de la columna. No hi ha cap demarcació entre l'aigua purificada i l'alimentació. En lloc d'això, es forma una zona de transició en la qual la concentració de contaminant varia des d'un màxim, al final de la zona, fins pràcticament zero en la part inicial de la mateixa. Aquesta zona és la part activa de la columna i s'anomena *zona d'adsorció*. El moviment progressiu d'aquesta zona d'adsorció es pot veure mitjançant la representació de les anomenades corbes de ruptura (figura 17).

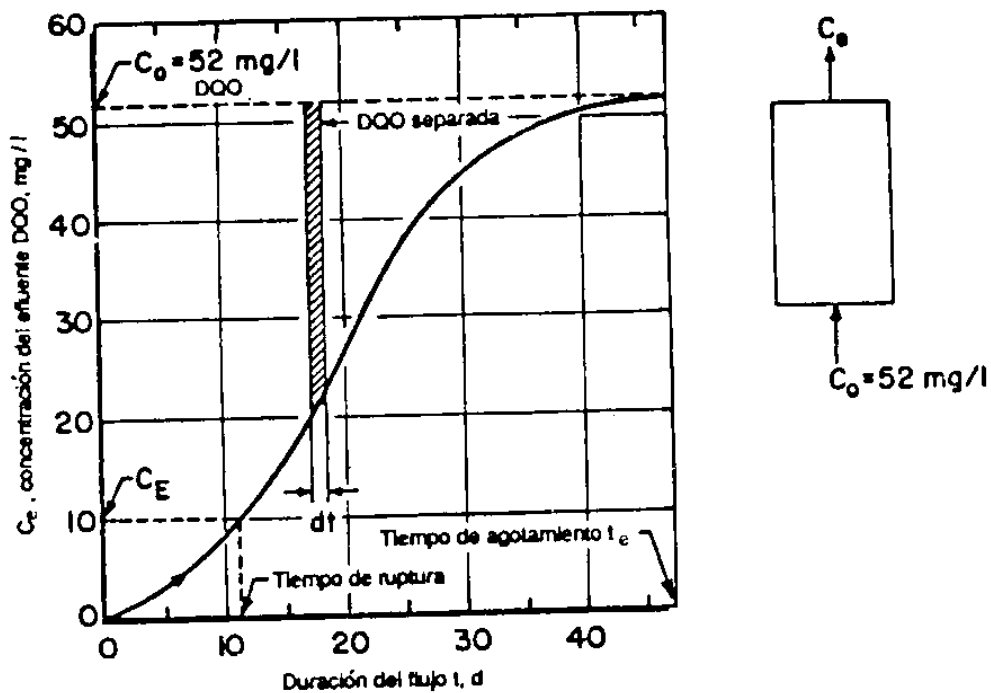


Figura 17. Corba típica de ruptura per l'adsorció amb carbó actiu

Les ordenades d'una corba de ruptura corresponen a la concentració de l'efluent, per exemple en mg/l de DQO o COT i les abscisses corresponen a la duració del flux a través de la columna, per exemple dies de flux. Amb freqüència les abscisses

s'expressen també en funció dels volums de llit de flux total, per exemple milers de volums de llit indicats per 1000VL.

Normalment, la manipulació d'una columna d'adsorció no es du a terme fins al seu esgotament. En el cas de la columna de la figura 17, pot decidir-se parar l'operació quan la concentració de l'efluent arriba a un valor  $C_e$  igual a 10 mg DQO/l. Aquesta concentració  $C_e$  es denomina **concentració de ruptura**. Lògicament, en el cas de la figura 17, no seria econòmic enviar el contingut de la columna a regeneració en el moment en que la concentració de l'efluent arriba als 10 mg DQO/l, ja que s'està encara molt lluny d'esgotar la columna. Aquesta objecció podria evitar-se utilitzant varies columnes operades en sèrie, de forma que l'efluent d'una columna fos l'alimentació de la següent.

En el cas d'un sistema ben dissenyat quan la concentració de l'efluent de la última columna de sèrie arribés a la ruptura,  $C_e$ , la columna inicial de la sèrie estaria gairebé esgotada. En aquest moment la columna inicial s'enviaria al forn de regeneració i l'influent s'aplicaria a la següent columna de la sèrie. Simultàniament una columna fresca, ja regenerada, es substituiria al final de la sèrie immediatament davant de la columna en la qual la concentració de ruptura  $C_e$  hagués estat obtinguda en aquell moment. D'aquesta forma, la concentració final de l'efluent de la sèrie de columnes mai supera la concentració de ruptura especificada  $C_e$ .

#### 3.1.4 Cinètica de l'adsorció

L'eliminació de compostos orgànics per adsorció física sobre adsorbents implica un nombre de passos, cadascun d'ells pot afectar a l'eliminació:

1. *Transport de solució en massa (o pannell)*. Els adsorbats han de ser transportats des de la solució en massa a la capa límit de l'aigua que rodeja la partícula adsorbent. El transport té lloc a través de la difusió, si l'adsorbent està en suspensió en l'aigua, o a través de mescla turbulenta quan no ho està.

2. *Resistència externa (de film) a transport.* Els adsorbats han de transportar-se per difusió molecular a través de la capa estacionaria d'aigua que envolta a les partícules adsorbents quan l'aigua flueix a través d'elles.

3. *Transport intern (pel porus).* Després d'haver passat a través de la capa límit hidrodinàmica, els adsorbats han de ser transportats a través dels porus adsorbents als llocs d'adsorció disponibles. El transport pot dur-se a terme per difusió molecular a través de la solució en els porus (difusió porosa) o per difusió al llarg de la superfície adsorbent (difusió superficial).

4. *Adsorció.* Després del transport, es forma un enllaç d'adsorció entre l'adsorbat i l'adsorbent. Aquesta etapa és molt ràpida per a l'adsorció física i controlarà la taxa a la qual s'eliminaran les molècules de la solució.

Els passos de transport tenen lloc en sèrie, de forma que el pas més lent, anomenat *pas limitant de velocitat*, controlarà la taxa de retenció dels contaminants en l'adsorbent. L'eliminació per flux turbulent, controla la velocitat d'eliminació per alguns tipus de molècules .

La mida de la molècula a eliminar i la mida de la partícula adsorbent, tenen importants efectes sobre la taxa o la velocitat d'adsorció. Els coeficients de difusió, en particular disminueixen a mesura que augmenta la mida molecular, i així calen majors temps per eliminar les substàncies químiques d'elevat pes molecular. La mida del adsorbent, és també important, perquè determina el temps necessari per al transport dins del porus. Si la taxa d'acumulació d'adsorbat està controlada per la difusió porosa i el coeficient de difusió és constant, el temps per arribar al equilibri és directament proporcional al diàmetre de les partícules al quadrat.

### 3.2 Tipus d' adsorbents

Els adsorbents d'interès en el tractament d'aigües inclouen el *carbó actiu*, les *resines adsorbents*, els *òxids metàl·lics*, el *gel de sílice*, els *hidròxids metàl·lics*, els *carbonats*, l'*alúmina activada*, les *argiles*, i altres sòlids que estan en suspensió o en contacte amb l'aigua.

El carbó actiu per exemple pot usar-se per adsorbir molècules específiques que produeixen olor i gust, mutagenitat i toxicitat, així com matèria orgànica natural (NOM) que origina color i pot reaccionar amb el clor per formar subproductes de desinfecció. La matèria orgànica natural és una mescla complexa de compostos com els àcids fúlvics i húmics, àcids hidrofílics i carbohidrats. L'hidròxid alumínic i l'hidròxid fèrric, sòlids que es formen durant la coagulació també adsorbeixen NOM

L'alúmina activada, molt usada pel dessecat de corrents gasoses i líquides, eliminació de fluor i neutralització d'olis lubricants; el gel de sílice, també per el dessecat de corrents gasoses i esparraco d'hidrocarburs; o resines polimèriques i resines carbonitzades per a l'eliminació de compostos orgànics. Així mateix, els aluminosilicats sintètics s'apliquen com a tamissos moleculars capaços d'adsorbir selectivament, d'acord amb la mida i configuració molecular del adsorbat, en funció de la seva elevada porositat i uniformitat en la mida del porus.



### 3.2.1 El carbó actiu (CA):

#### 3.2.1.1 Producció de carbó actiu

Les matèries primeres per a l'elaboració de carbó activat són les escorces dels ametllers, noguers o palmeres, altres fustes, closques de coco i nous i carbó mineral (turba, lignit,...). El carbó activat s'obté escalfant fins a la incandescència aquests materials per tal d'expulsar els hidrocarburs, però sense aire suficient per a mantenir la combustió. Aquest procés es du a terme en forns rotatoris o verticals depenent de les preferències individuals de cada fabricant. Per activar el carbó s'exposa la partícula a un gas oxidant a temperatures entre 800 i 1000 °C per tal de crear una estructura porosa afavorint l'aparició de grans superfícies internes. Si la temperatura és inferior a 800 °C, la velocitat de la reacció és massa lenta, és a dir, és poc econòmica (els costos augmenten mentre que el rendiment descendeix) i si es superen els 1000 °C la reacció és corrosiva, reduint la mida de la partícula i fent que l'interior sigui inactiu.

Las propietats superficials que s'obtenen com a resultat depenen del material inicialment empleat i del procés exacte de l'elaboració, de manera que les variacions possibles són moltes. El tipus de material base amb el que es produeix el carbó activat també pot afectar a la mida dels porus i de les seves característiques de regeneració. Després del procés d'activació, el carbó es pot separar o dividir en diferents mides amb diferents capacitats d'adsorció, el carbó activat en pols i el granulat.

El carbó actiu és l'adsorbent que s'utilitza quasi amb exclusivitat, les seves propietats químiques varien segons si s'utilitza la forma en pols amb diàmetre menor a 0,1 mm (PAC) o la forma granulada amb diàmetres superiors als 0.1 mm (CAG).

#### 3.2.1.2 L'estructura del porus

Es poden distingir tres tipus de porus en carbó actiu:

- a. Microporus (0 a 20 Å)
- b. Porus transitori (20 a 500 Å)
- c. Macroporus (> 500 Å)

La major porció de l'àrea de superfície, es deriven del microporus de diàmetre petit i de les regions poroses transitòries de diàmetre mitjà. S'ha descobert que en les aplicacions de fases líquides i gasoses els microporus són més efectius per atrapar molècules petites. La regió del porus transitori s'ajusta més a l'adsorció d'espècies moleculars més grans com per exemple en les molècules de color.

La matèria primera d'un carbó actiu juga un paper important al determinar l'habilitat del producte final per adsorbir certes espècies moleculars. Els carbons derivats de la closca de coco mostren un predomini en microporus, mentre que els carbons activats derivats del carbó mineral tenen un major rang de porus transitoris. Quan s'utilitzen la turba o la fusta com a matèria prima s'aconsegueix la conversió d'una estructura macroporosa extensa.

Per a carbons amb predomini en microporus, l'àrea de la superfície interna és increïblement gran. Molts carbons activats tenen àrees internes que van des dels 500 als 1.500 m<sup>2</sup>/g. Vist d'una altra forma, una lliura (0,454 kg) de carbó activat a 950 m<sup>2</sup>/g té una àrea de superfície interna equivalent a 100 camps de futbol americà. Depenent de la seva mida, tots els compostos orgànics seran adsorbits selectivament en els porus del carbó actiu.

### 3.2.1.3 Aplicacions del carbó actiu

El nombre d'aplicacions per al carbó actiu és virtualment infinit. La següent taula és una mostra representativa:

INDUSTRIA/APLICACIÓ	CONTAMINATS ELIMINATS
Adhesius	Toluè, acetats, alcohols
Producció de bateries	Mercuri
Sistemes de computació	Hidrogen sulfats, gasos àcids
Rentat en sec	Percloretilè
Protecció de components elèctrics	Hidrogen sulfur, clor
Mobles d'escuma	Formaldehid
Campanes de ventilació	Amoníac, mercuri, formaldehid, iode

	radioactiu
Mineria	Mercuri
Hospitals	Òxid d'etilè, formaldehid
Hidrogenització	Mercuri
Respiradors industrials	Gasos àcids, amoníac, mercuri, iode radioactiu
Tractaments domèstics d'aigües	Bacteristàtic (disminució del creixement bactericida per el carbó)
Laboratoris	Gasos àcids
Respiradors militars	Gasos de guerra
Museus, purificació del aire	Diòxid de sofre
Plantes de energia nuclear	Iode radioactiu
Petroquímiques	Amoníac, gasos àcids
Impremta i empaquetatge	Toluè, xilè, acetats, alcohols
Tractaments d'aigües potables	THM, VOC, gust, olor i clor
Granges avícoles, residus animals	Amoníac
Curacions i teràpies	Compostos orgànics
Cautxú	Acetona, toluè, hexà
Indústries de semiconductors	Fosfats
Plantes de tractament d'aigües brutes	Hidrogen sulfats
Articles esportius	Hexà
Vapors de fundicions	Diòxid de sofre i diòxid e nitrogen

**Taula 2.** Aplicacions de carbó actiu

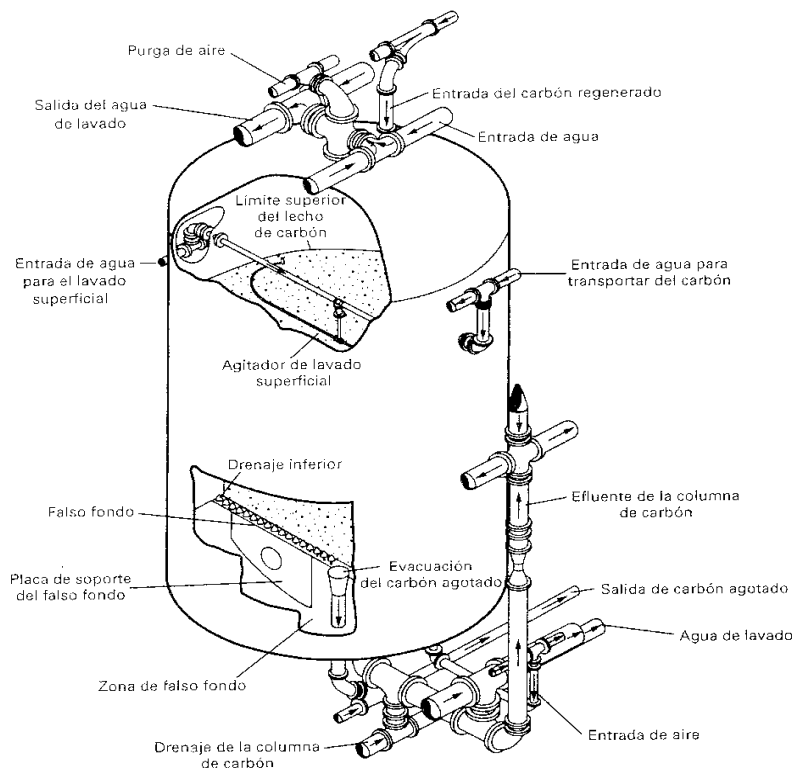
#### 3.2.1.4 Sistemes d'adsorció amb carbó activat granulat

Els CAG més utilitzats són el bituminós, el lignit i el carbó de petroli, seguits a distància pel carbó vegetal i el negre animal. Els porus es desenvolupen durant el tractament d'activació, i part per l'escalfament, i el seu diàmetre depèn de l'estructura del material inicial. En primer lloc, el carbó es deshidrata i s'escalfa en absència d'aire, per posteriorment procedir a la seva activació per eliminar les impureses no carbonoses. El tractament es completa amb l'escalfament a temperatures de 200 a 1000 °C, en

presència de vapor d'aigua, diòxid de carboni o aigua, o bé per aire humit a baixa temperatura amb exposició amb agents químics com àcids fosfòrics, hidròxid de potassi o clorur de zenc.

### Tractament amb CAG

Normalment, s'utilitza una columna com a medi de contacte de l'aigua residual amb el carbó activat granular. En la figura 5 es mostra de forma esquemàtica, una columna de carbó activat típica utilitzada en el tractament d'aigües residuals. L'aigua s'introdueix per la part superior i s'extreu per la part inferior. El carbó està suportat per mig d'un sistema de drenatge situat en la part inferior. Normalment és necessari disposar d'un sistema pel rentat a contracorrent i per a la neteja de la superfície, per tal de limitar les pèrdues de càrrega produïdes per la retenció de matèria a l'interior de la columna de carbó. Les columnes de llit fix normalment, s'utilitzen individualment o connectades en sèrie o en paral·lel.



**Figura 18.** Columna d'adsorció de carbó actiu granulat

## Característiques del CAG

*Propietats físiques.* Varies característiques del carbó activat afecten al seu rendiment. La forma de la partícula del carbó, és irregular, però cilíndrica. Aquesta forma afecta al procés de filtrat i a les propietats del rentat dels llits de CAG. La mida de la partícula és un paràmetre important a causa dels seus efectes sobre la taxa d'adsorció. La distribució de la mida de les partícules es refereix a les quantitats relatives de les partícules de diferents mides que formen les part d'una mostra determinada de carbó actiu, i té un impacte important sobre les propietats del filtrat amb CAG en les columnes que son utilitzades com a filtres per eliminar partícules i com a adsorbents (filtre-adsorbidor). Les mides del carbó actiu, normalment disponibles, són 12x40 mm i 8x30 mm, i el seu rang oscil·la entre un diàmetre de 1,68 a 0,42 mm i de 2,38 a 0,59 mm. El coeficient de uniformitat, normalment és gran, típicament de l'ordre de 1,90, per promoure l'estratificació durant el rentat.

Bàsicament, l'estructura del CAG consisteix en una pila de làmines o plans grafitics paral·lels d'anells de carbó condensats. El major cost del tractament d'adsorció a través de CAG resulta de les pèrdues que es produeixen per fricció durant la seva manipulació i per les operacions de regeneració, cost menor com més dur sigui el CAG.

La *densitat aparent*<sup>5</sup> de carbó activat és la massa de carbó sec que no s'estratifica per unitat de volum de carbó activat, incloent el volum dels forats entre grànuls. Els valors típics per a CAG són de 350 a 500 kg/m<sup>3</sup>. És important, distingir entre la densitat aparent i la *densitat de llit estratificat i lliure d'aigua*. La primera és una característica del carbó actiu comercial, i la última té un valor d'un 10 per 100 menys que la densitat aparent i és típica del carbó actiu durant la seva operació normal. Aquest últim paràmetre és important perquè determina la quantitat de carbó necessària per omplir un filtre de mida determinada.

---

<sup>5</sup> Definició basada en la Norma ASTM D 2854-83 (ASTM, 1988).



Matèria prima	A Turba	B Turba	C Carbó	D Carbó	E Fusta	F Coc del petrol i
Granulometria: • TE mm • Coef. d'uniformitat	0,95 1,50	0,66 1,40	0,45 2,20	0,6 1,60	1,7 1,4	0,4 1,4
Presentació	triturat	Grànuls cilíndrics	triturat	triturat	triturat	boles
Fribilitat <sup>6</sup> (en % en pes): • 750 cops • 1500 cops	31 54	22 38	20 30	11 23	2,2 6,7	25 45
Densitat aparent (comprimit)	0,29	0,42	0,67	0,45	0,69	0,58
Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	650/750	1100/1200	800/900	1050/1200	1000/1100	1100/1300
Cendres (% en pes)	4 a 6	5,5	8	8	12	0,2

**Taula 3.** Propietats físiques del carbó actiu granulat

*Propietats de l'adsorció.* S'utilitza un nombre determinat de paràmetres per a descriure la capacitat d'admissió del carbó actiu. L'*índex de decoloració* està relacionat amb la capacitat del carbó actiu per adsorbir cossos de color d'elevat pes molecular d'una mescla en solució. El *nombre de iode* mesura la quantitat de iode que adsorbeix el carbó sota un conjunt determinat de condicions, i generalment es correlaciona amb l'àrea superficial disponible per a petites molècules. Un altre nombre que s'ha desenvolupat

<sup>6</sup> Amb aquest anàlisi, es valora la quantitat de material que es manté utilitzable després de la trituració. (Manual Técnico del agua. Degrémont. 1979 anàlisi n°502, pàg. 939).

per aplicacions específiques és el nombre de blau de metilè i el valor d'adsorció de fenol. Els valors d'aquests nombres donen informació útil sobre les capacitats dels diferents carbons activats per adsorbir diferents tipus de materials orgànics. Les dades de la isoterma per al compost a eliminar en una aplicació determinada són millors indicadors del rendiment.

### Contactors de gas (CAG)

Els contactors de gas per al carbó activat poden classificar-se per les següents característiques:

1. força actuadora-gravetat vers pressió.
2. direcció de flux cap avall vers flux cap amunt
3. configuració en paral·lel vers configuració en sèrie.
4. posició adsorbent-filtre vers adsorbent-postfiltre.

El CAG pot utilitzar-se en contactors de pressió o gravetat. Els filtres de pressió poden utilitzar-se en un ampli rang de cabals a causa de la gran varietat de caigudes de pressió que poden usar-se. Una avantatge d'aquests filtres és que poden ser fabricats i transportats al lloc d'utilització. Una desavantatge és que el CAG no pot observar-se visualment amb facilitat. Els contactors de gravetat són més adequats, quan no és desitjable ampliar o variar els cabals per la necessitat d'eliminar la terbolesa, quan no són desitjables grans variacions de pressió o pèrdua de càrrega a causa de l'impacte sobre costos i quan es precís observar visualment el sistema per tal de monitoritzar les condicions del CAG. Per a molts sistemes, la decisió entre contactors de pressió o gravetat es fa basant-se en els costos.

L'aigua residual pot aplicar-se al CAG, o bé en corrent cap avall o bé cap a dalt, les columnes de flux descendent són les més comuns i semblen les més adequades pel tractament d'aigües potables.

Els contactors d'una sola etapa s'utilitzen en sistemes d'aigües subterrànies, però si es requereix més d'un contactor, poden aconseguir-se menys taxes d'utilització de carbó activat disposant els contactors en sèrie o en paral·lel, aconseguim un menor cost del sistema. El CAG en un sistema d'una única etapa, cal reactivar-lo al cap del temps, quan la zona de transferència de massa comença a sortir de la columna. Alternativament, les



columnes poden disposar-se en sèrie de forma que la zona de transferència de massa estigui totalment continguda en l'interior del corrent. La configuració en sèrie s'utilitza millor quan el flux de l'efluent és molt baix, comparat amb la concentració de l'afluent. El cost augmentat de les canonades equilibra el benefici dels costos de la taxa d'ús reduït de CAG. Quan s'opera en flux en paral·lel, també es redueix la taxa d'utilització de carbó actiu. L'afluent de cadascuna de les unitats està mesclat amb CAG, cada unitat pot manipular-se fins que es produeixi la concentració desitjada de l'efluent. Altres disposicions que poden utilitzar-se per produir menors taxes d'utilització de CAG són les combinacions sèrie-paral·lel.

Els contactors de CAG també poden classificar-se per la seva posició en el tren de tractament. El filtre adsorbent utilitza CAG per eliminar partícules, així com compostos orgànics dissolts. Aquests contactors poden construir-se simplement eliminant tota una part del medi granular d'un filtre ràpid i substituir-la per CAG. El postfiltre adsorbidor està precedit d'un medi filtrant granular, així té per objectiu únicament l'eliminació de compostos orgànics dissolts.

### Rendiment de sistemes CAG

Les propietats del adsorbat i del CAG tenen efectes importants sobre l'adsorció, a continuació es detallen altres factors addicionals que s'han de considerar en el disseny dels sistemes a escala real.

*Mida de les partícules de CAG.* Amb tots els factors constants (temperatura, pressió, alçada del llit de material adsorbent, cabal...), les partícules de mida petita, reduiran el temps necessari per assolir l'equilibri i disminuir la longitud o duració del MTZ<sup>7</sup> en una columna. Per millorar l'eficàcia de l'adsorció i minimitzar la mida de la columna necessària, caldria que la mida de la partícula de carbó actiu granulat fos el més petita possible. Com menor és el CAG, major és la pèrdua de càrrega inicial, i la taxa de pèrdua de carbó per acumulació i així, el cost d'energia i la disponibilitat de l'alçada o pressió tenen una influència important sobre la mida del CAG escollit per a un disseny.

---

<sup>7</sup> Zona de transferència de massa (MTZ) és la regió de la columna d'adsorció en la que té lloc l'adsorció.

Si el medi és massa petit, la taxa de càrrega per acumulació de partícules es farà excessiva i la producció neta serà massa petita per a que sigui una operació econòmica de costos.

*Temps de contacte i profunditat del llit.* El paràmetre de disseny en adsorbidors de CAG que afecta al rendiment, és el temps de contacte, habitualment descrit per EBCT. A mesura que el EBCT augmenta, el temps de vida del llit de GAC o el temps de servei augmentarà fins que s'arribi a un valor màxim. Per tant, la taxa d'utilització de CAG disminuirà fins a un mínim. El temps de servei o temps operatiu d'una columna s'incrementarà amb l'augment de la profunditat del llit de CAG.

El tant per cent de carbó activat que cal regenerar en una columna augmenta a mesura que augmenta el EBCT. La massa de matèria orgànica adsorbida per unitat de massa de carbó augmenta a mesura que el percentatge d'esgotament de la columna augmenta. Augmentant el EBCT o la profunditat de llit i mantenint constant el cabal d'entrada d'aigua a la columna, augmenten els costos, ja que el sistema d'adsorció és més gran, però els costos d'operació disminueixen ja que s'utilitza menys quantitat de CAG i es redueix la freqüència de reactivació d'aquest.

*Activitat biològica.* Els compostos biodegradables poden eliminar-se per oxidació biològica millor que per adsorció. Recentment, s'han realitzat estudis (Servais i altres, 1998) sobre l'ús de CAG en biofiltres. La gran avantatge que presenten aquests nous sistemes, és que quan el flux d'aigua residual entra a la columna d'adsorció, prèviament passa per un biofiltre que elimina la matèria biodegradable per oxidació amb bacteries. Amb aquest sistema es redueixen costos en l'adsorció ja que la reactivació de CAG no és tant freqüent.

*Pretractaments per a sistemes de CAG.* El pretractament pot tenir un impacte significatiu sobre el rendiment dels sistemes de carbó activat. La concentració de l'efluent, es pot modificar amb els pretractaments, canviant d'aquesta manera, la adsorbabilitat i la tendència del carbó a actiu a pacificar-se. Un exemple seria l'eliminació de NOM per processos de coagulació-floculació, sedimentació i filtració, que redueixen la quantitat de matèria orgànica, que no caldria eliminar per adsorció.

L'adsorció per CAG està afectada per el pH de l'efluent, de manera que els procediments de pretractament que afecten al pH, tenen un important efecte sobre l'adsorció.

Les reaccions del clor i altres productes químics con l'oxigen, l'ozó, el diòxid de clor i el permanganat, poden alterar el rendiment de l'adsorció. Per exemple, l'zó pot reaccionar amb substàncies húmiques i produir productes intermedis polars que són menys absorbibles per el CAG.

### 3.2.1.5 Sistemes d'adsorció amb carbó actiu en pols

#### Tractament amb CAP

Un altre sistema de tractament d'aigües residuals amb carbó actiu, és utilitzar-lo en pols. Es pot afegir CAP a l'efluent de processos de tractament biològic, directament en les unitats de tractament, o formant part dels diagrames de flux del processos fisicoquímics. En el cas de l'addició l'efluent, el carbó activat en pols s'afegeix en un tanc de contacte. Una vegada transcorregut el temps de contacte desitjat, es deixa que el CAP sedimenti en el fons del tanc i seguidament s'extreu de l'aigua. Com que el CAP és molt fi, per afavorir i facilitar l'eliminació de les partícules de carbó, pot ser necessari utilitzar un coagulant (com un polielectrolit) o dur a terme un procés de filtració en un filtre de sorra. L'addició de carbó actiu en pols directament al tanc d'aireació ha demostrat ser una pràctica efectiva en l'eliminació d'alguns materials orgànics refractaris solubles.

#### Característiques del CAP

Les dues principals propietats físiques de carbó actiu en pols són la filtrabilitat i la densitat. Si el CAP passa a través dels filtres pot contaminar l'aigua depurada. La possibilitat de controlar-lo per filtració depèn de la mida i configuració de les partícules. La capacitat adsorbent és proporcional a la densitat per cada tipus de carbó, de tal manera que com major és la densitat, major és la capacitat d'eliminació d'adsorbat per volum d'adsorbent. Així mateix, el temps d'efectivitat dels filtres, sense haver de procedir a la seva regeneració per rentat, està relacionada amb el volum de carbó acumulat en els mateixos, y es tant major com major es la densitat de carbó.

La distribució de la mida de les partícules és important perquè les partícules de CAP més petites adsorbeixen els compostos orgànics més ràpidament que les partícules més grans. El CAP està constituït per una gran varietat de materials que inclouen la fusta, el lignit i el carbó. La seva densitat aparent està en el rang de 0,36 a 0,74 g/cc i depèn del tipus de materials i del procés de fabricació.

El CAP té un nombre de iode mínim de 500, però en general, els productes comercials de CAP tenen nombres més elevats.

Les principals avantatges del CAP són els baixos costos d'inversió i la capacitat per a canviar la dosi de CAP a mesura que es canvia la qualitat de l'aigua. Les desavantatges, són els alts costos d'operació si calen elevades dosis de CAP per llargs períodes de temps.

#### Aplicació del CAP

El CAP pot comprar-se en forma de pols, i per afegir-lo a l'efluent, calen màquines d'alimentació seca, o pot comprar-se en grans quantitats i mesclar-lo amb l'aigua residual en forma de pasta semilíquida que s'anomena "slurry", utilitzant bombes dosificadores. L'emmagatzematge en sacs requereix instal·lacions especialment dissenyades i operades per evitar la generació de condicions molestes per la pols CAP. Un control realitzat per Ghaham i altres (1995, 1997) en 1995 de 95 instal·lacions que usaven CAP per controlar l'olor i gust, va indicar que els punts d'addició de CAP en les plantes convencionals durant el tractament inclouen la presedimentació, mescla ràpida, floculació, sedimentació i filtrat. La majoria de les plantes de tractament d'aigües residuals tenien la possibilitat d'aplicar CAP en múltiples punts. Un altre punt d'addició que s'ha de considerar, encara que no s'utilitza massa, és un flux continu de CAP que procedeix del mesclat ràpid. El CAP pot mesclar-se intensament amb l'aigua, donant lloc a una adsorció ràpida. La següent taula resumeix les avantatges i desavantatges de cadascun d'aquests punts.

<b>Punt d'addició</b>	<b>Avantatges</b>	<b>Desavantatges</b>
Entrada	Generalment llarg temps de contacte; bona mescla	Possibilitat d'adsorbir compostos que d'una altre forma serien eliminats per coagulació augmentant així la taxa d'utilització decreixent de carbó.
Mescla ràpida	Bona mescla durant la mescla ràpida i floculació; raonable temps de contacte	Alguna possibilitat de la taxa reduïda d'adsorció per causa d'interferència amb el coagulant. El temps de contacte pot ser massa curt per arribar a l'equilibri, requerint augmentar la dosi de CAP.
Filtre d'entrada	Suficient temps per a arribar a la capacitat total d'adsorció del CAP	El CAP pot penetrar en el filtre i dipositar-se en la piscina de dosificació d'aigua o sistema de distribució. Requereix unes bones ajudes de filtrat. La dosi de CAP està limitada per la taxa de pèrdua de càrrega per acumulació i reduccions en la duració del funcionament del filtre.
Flux de "Surry"	Excel·lent mescla; no hi ha interferència	Es possible que calgui la instal·lació d'un mesclador.

**Taula 4.** Punts d'addició del carbó actiu en pols.

Els criteris importants per a la selecció del punt d'addició inclouen:

1. la previsió d'una bona mescla o d'un bon contacte entre el CAP i l'aigua a tractar.
2. suficient temps de contacte per a l'adsorció del contaminat.
3. mínima interferència de productes químics del tractament amb adsorció sobre CAP.
4. no degradar la qualitat de l'aigua tractada.

El CAP s'ha d'afegir de manera que asseguri el seu contacte amb el flux total. És necessari un temps de contacte suficient, i el temps requerit és una funció important de les característiques i concentració de les molècules per a ser adsorbides.

La cinètica de l'adsorció i la capacitat d'equilibri són dependents del tipus d'adsorbat, el tipus de CAP emprat i la competència de la matèria orgànica.

Cal prestar atenció a la interacció del CAP amb els subproductes químics del tractament de l'aigua. El carbó activat és un eficient agent reductor que químicament redueix substàncies com el clor lliure, el diòxid de clor, l'ozó i el permanganat incrementant el cost del tractament. Les reaccions de CAP amb clor redueixen la capacitat d'adsorció del carbó activat. A més a més a mesura que el clor es destrueix per el CAP, cal afegir més clor per arribar al grau de desinfecció desitjat.

L'addició de CAP a l'aigua que està sobresaturada amb  $\text{CO}_3\text{Ca}$  o altres precipitats, pot conduir a un revestiment de les partícules de CAP amb precipitat i a una corresponent disminució de l'eficàcia de l'adsorció. També l'adsorció a pH elevats, és a vegades menor que la que es dona a pH baixos perquè molts productes orgànics contaminants són àcids febles que s'ionitzen a pH elevats.

## Rendiment del CAP

Existeixen varis factors que afecten al rendiment de l'adsorció amb CAP:

Dosi de CAP. Per determinar una estimació de la dosi de CAP requerida, en el procés d'adsorció en plantes convencionals, es realitzen proves de Jar test en el laboratori. Aquest test, consisteix en varis recipients on es té la mateixa mostra i el mateix volum d'aigua. En cada recipient es tiren diferents quantitats de CAP, quan ha passat el temps necessari perquè es produeixi l'adsorció (que ha de ser el mateix que a gran escala), s'observen els resultats obtinguts. La dosi que millors resultats ha donat, serà una estimació de la dosi de la planta a plena escala, perquè hi ha moltes diferències entre un Jar test i la planta real. És provable que la dosi s'hagi de modificar en base al rendiment del CAP a plena escala. Les dosis de CAP més típiques, estan en el rang de 25 a 50 mg/L.

El rendiment de CAP en l'eliminació de THM no ha estat massa alt si el comparem amb els càlculs teòrics. Els valors de la k de Freundlich per substàncies com el cloroform, el benzè, el tetraclorur de carboni i el tricloretà són menors de 50 mg/g, si el que es vol és una adsorció amb rendiments entre el 90 i el 100% el valors de les k de Freundlich han de ser superiors a 50 mg/g. Pel que fa als herbicides, podem dir que són ben eliminats, per CAP.

### 3.2.1.6 Reactivació del carbó actiu

La gran avantatge del carbó actiu com a adsorbent és la possibilitat de reactivació ( fins a 30 vegades o més) sense pèrdua apreciable del poder d'adsorció.

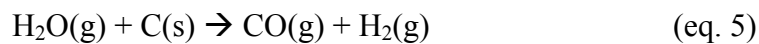
El procés de reactivació, té quatre passos bàsics:

1. assecat (deshidratació) a temperatures fins a 200 °C, incloent la pèrdua d'adsorbats altament volàtils.
2. vaporització a temperatures entre 200 i 500 °C, d'adsorbats volàtils i descomposició d'adsorbats inestables per a formar fragments volàtils.
3. piròlisi a temperatures de 500 a 700 °C, d'adsorbats no volàtils i fragments d'adsorbats pera formar un residu carbonós o carbó vegetal sobre la superfície del carbó activat.

4. oxidació a temperatures per sobre de 700 °C, del residu pirolitzat utilitzant vapor d'aigua o diòxid de carboni com a agent oxidant.

L'etapa d'assecat, elimina del 40 al 50% de l'aigua associada amb el carbó actiu gastat. Les proporcions d'adsorbat que són volatilitzats (etapes 1 y 2) o convertits en carbó (etapa 3) depenen de la naturalesa del adsorbat i de la intensitat del enllaç adsorbat-carbó activat. Així, el tipus de carbó actiu també juga un paper important. La quantitat d'adsorbat volatilitzada depèn del punt d'ebullició del compost (com més baix sigui el punt d'ebullició, major serà la quantitat de volatilització) i del grau d'aromaticitat (com més aromàtic, menor és la quantitat de volatilització).

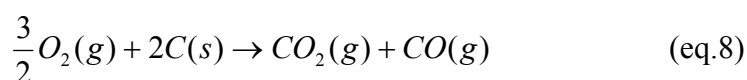
L'oxidació té com a objectiu eliminar el carbó, amb una mínima pèrdua de carbó actiu, de manera que no s'alteri l'estructura i les propietats d'adsorció del carbó activat. El vapor d'aigua i el diòxid de carboni són els agents oxidants:



El CO pot reaccionar amb el vapor d'aigua:



Les reaccions de les equacions 5 i 6 són endotèrmiques, per tant, precisen de calor per a poder reaccionar. Aquesta propietat, fa que les reaccions siguin fàcils de controlar si es controla l'aportació de calor. En contrast, la reacció entre l'oxigen i el carbó (eq.8), és exotèrmica, al ser productora de calor, és auto promotora i difícil de controlar. D'aquesta manera, l'oxigen està més propens a atacar l'estructura de base del carbó activat, alterant la distribució del volum del porus i incrementant la pèrdua de carbó activat.





Els factors que afecten a la reactivació i a la qualitat del producte, són principalment: el tipus de gas oxidant, el temps i temperatura d'oxidació, la quantitat i tipus d'adsorbat que hi ha sobre el carbó, el tipus i quantitat de substàncies inorgàniques que s'acumulen sobre el carbó i el tipus de carbó activat.

Juntgen (1976) va trobar que la reactivitat de diferents carbons actius varia depenent de la *matèria bruta* utilitzada per a fer el carbó actiu. Per exemple, el carbó actiu fet a partir de fusta, va ser més reactiu que el carbó actiu, fet sota les mateixes condicions d'operació, del mineral. Juhola (1970) va determinar que els carbons actius amb un gran volum i grans porus, com el carbó activat del lignit, normalment, es reactiven a temperatures més baixes que els carbons actius amb porus més petits.

Els estudis de reactivació indiquen un acord del ajust entre el temps requerit per la reactivació i la temperatura de reactivació: a major temperatura, més curt és el temps de reactivació. La temperatura òptima per a la reactivació s'ha demostrat que depèn del tipus de carbó activat. Van Vliet i Venter (1984) van estudiar la reactivació del carboni actiu granular d'una planta de depuració d'aigües residuals i van trobar que les condicions òptimes de reactivació inclouen una temperatura i un temps de reactivació en els rangs dels 800 °C per a 10 minuts a 850 °C per a 5 minuts. Temps majors i temperatures més elevades van donar per resultats majors pèrdues i una estructura del porus menys desitjable, mentre que els temps més curts i temperatures menors donaven un CAG incompletament reactivat.

Schuliger i MacCrum (1973) varen demostrar que el tipus de substàncies adsorbides afecta significativament al temps de reactivació, aquest temps augmenta, a mesura que també augmenta la quantitat de matèria orgànica adsorbida.

Els tipus de forns més comunament utilitzats són el *forn rotatori*, el *de llit fluiditzat* i el *de llar múltiple*. El forn de llar múltiple és el més utilitzat.

**Rendiment de la reactivació.** La pèrdua de material durant la reactivació ( en el transport i en el forn) és molt important a causa del seu impacte sobre el cost d'utilització del carbó actiu. En estudi realitzat per Schuliger, Riley i Wagner al 1987 es

va poder demostrar que les pèrdues de material estan en funció del disseny del sistema de transport, del tipus d'adsorbat, de la càrrega d'adsorbat sobre el carbó i del tipus de forn.

Junt amb la pèrdua de massa pot produir-se un canvi en la distribució de la mida del porus. Normalment, porus de 2  $\mu\text{m}$  de diàmetre es perden mentre que es creen nous porus de diàmetre més gran. Hauria de ser possible modificar les condicions de reactivació, per produir la millor distribució de la mida dels porus per un adsorbat en particular, però es necessària l'investigació per desenvolupar tècniques que permetin escollir el porus desitjat segons una aplicació determinada.

S'ha observat, que el diàmetre de la partícula, es fa més petit durant la reactivació, amb la desavantatge de crear una major pèrdua de càrrega en els adsorbidors de llit fix però amb l'avantatge de permetre que la taxa d'entrada de les molècules sigui molt més ràpida. La disminució del diàmetre de la partícula hauria de ser minimitzada en la mesura del possible, ja que aquesta disminució normalment, es relaciona amb la pèrdua de massa. La duresa de carbó actiu disminuirà amb la reactivació a causa de la destrucció de part de l'estructura del carbó activat. A mesura que el carbó es torni més tou, les pèrdues en el forn i durant la manipulació augmentaran.

Subproductes de reactivació. El carbó activat, ha de regenerar-se d'una manera que no contamina l'atmosfera, és per això que els forns contenen aparells que ajuden a minimitzar les emissions de partícules i gasos. El control dels gasos d'emissió, és important pel control de les dioxines i dels fuarns que es produeixen durant la reactivació.

### 3.2.1.7 Comparació CAP / CAG

	<b>CAP</b>	<b>CAG</b>
Diàmetre	10 a 74 $\mu\text{m}$	0,42 a 2,38 mm
Coefficient uniformitat	-	0,40 a 2,20
Densitat aparent	360 a 740 $\text{kg/m}^3$	350 a 500 $\text{kg/m}^3$
Superfície específica	-	650 a 1300 $\text{m}^2/\text{g}$
Nombre de Iode	500	-

**Taula 5.** Comparació de les propietats físiques de CAG i del CAP

### 3.2.18 Avantatges i desavantatges del CAP respecte el CAG

Pel que fa al es avantatges, es pot dir:

- Els carbons actius en pols són, aproximadament, de dues a tres vegades més econòmics que els carbons granulats.
- El CAP pot dosificar-se en excés, en cas de puntes de contaminació més elevades. Per utilitzar-lo, només cal realitzar una petita inversió.
- La cinètica d'adsorció és ràpida, posat que la seva superfície és directament accessible.
- El carbó activat en pols afavoreix la decantació dels flocs ja que els fa més espessos.

Els inconvenients que presenta el carbó actiu en pols són:

- No pot regenerar-se quan es recupera mesclat amb fangs i llots, amb el que cal preveure la pèrdua de material, després de la seva utilització.
- És difícil eliminar les traces d'impureses sense afegir un excés de CAP

En conclusió, es pot dir que l'ús de CAP queda restringit únicament en dosificacions discontinues o de petita importància (inferiors a 25-50  $\text{g/m}^3$ ).

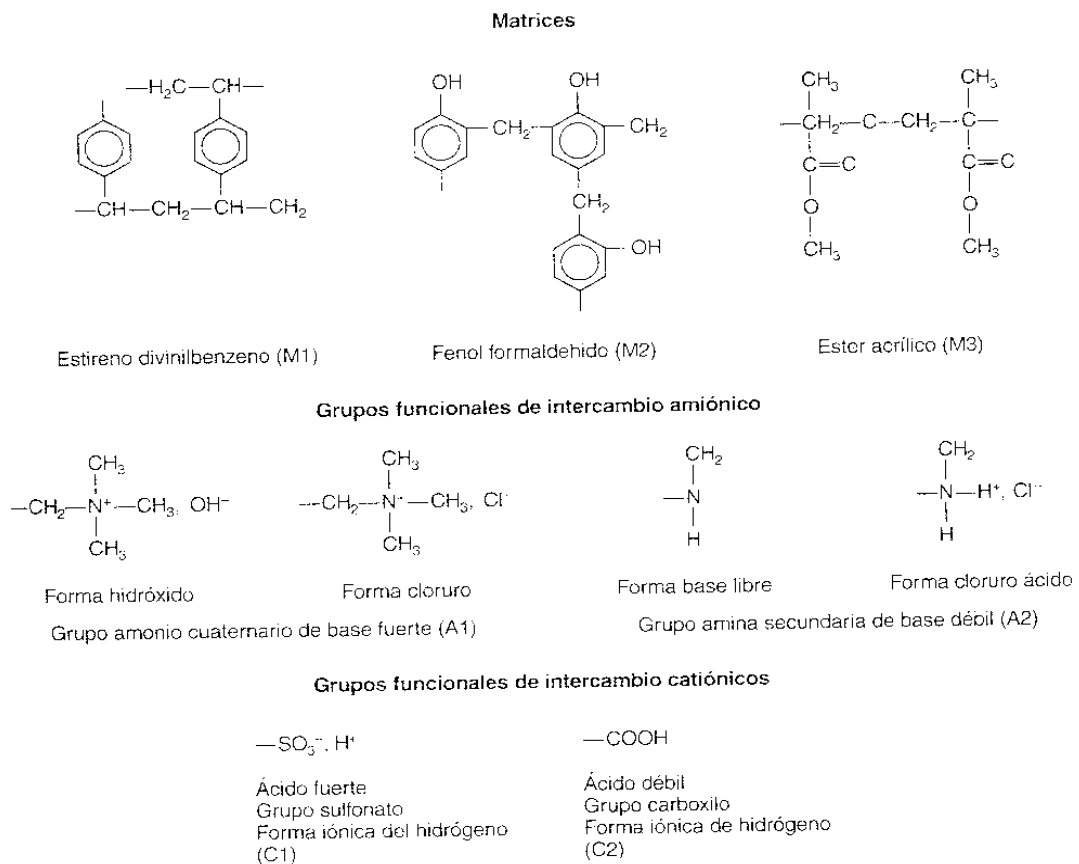
### 3.2.2 Adsorbents de nova generació

#### 3.2.2.2 Resines macromoleculares

##### Generalitats

És important comentar que les resines es classifiquen en tres grans famílies, les resines orgàniques naturals, les sintètiques i les impregnades. Pel que fa a les resines naturals en aquest estudi no es tindran en compte, ja que les característiques que presenten aquests polímers no els fa bons adsorbents per substàncies no biodegradables. És per aquest motiu que aquest estudi es centra únicament en les resines de caràcter sintètic i les impregnades.

Les *resines sintètiques* consisteixen en una matriu polimèrica reticulada per l'acció d'un agent entrecreuant i ramificada amb grups inorgànics que actuen com a grups funcionals.



**Figura. 19.** Matrius i grups funcionals de les resines macromoleculares més usats en tractaments d'aigües

## Origen

La síntesi d'aquestes resines antigament es donava mitjançant *polimerització per condensació* i posteriorment mitjançant *polimerització per addició*. La majoria de les resines comercials, estan basades en l'estructura *estirè-divinilbenzè*, degut a la seva resistència química i física i la seva estabilitat en tot el rang de pH i temperatures.

En el procés de fabricació de la matriu polimèrica (estirè i divinilbenzè), que són insolubles en aigua, es mesclen utilitzant un agitador que a una determinada velocitat trenca la mescla en petites esferes. Aquestes esferes, a mesura que passa la reacció s'endureixen formant perles, que és la forma en la que s'acostumen a presentar. El entrecreuament confereix a la resina estabilitat i resistència mecànica, així com insolubilitat. El grau d'entrecreuament és un factor important a controlar ja que no només determina les propietats mecàniques de la resina, sinó també la seva capacitat d'inflar-se (swelling) i d'adsorbir aigua.

El "swelling" del polímer es produeix quan el dissolvent penetra en els porus de l'estructura polimèrica, engrandint-los i obrint, per tant, l'estructura. A simple vista, s'observa un augment del volum que ocupa la resina. El procés de "swelling" afavoreix la permeabilitat d'ions en la matriu de la resina i millora l'accés als grups funcionals. Un inconvenient d'aquest procés, és el augment de la mida de la resina, ja que pot ocasionar problemes d'excés de pressió si la resina està empaquetada en una columna i també, que la resina pateixi processos d'inflat i desinflat, pot, amb el temps, afectar a l'estabilitat mecànica del polímer.

Existeixen dues formes d'obtenir una resina adsorbent:

1. Incorporar el grup funcional durant la polimerització, per exemple utilitzant monòmers ja funcionalitzats.
2. Primer es du a terme el procés de polimerització i després s'introdueixen els grups funcionals sobre la matriu polimèrica mitjançant les reaccions químiques adients, com a la sulfonació o la cloració.

Les resines poden classificar-se en funció de:

- L'estructura de la xarxa polimèrica
- Tipus de grup funcional

Segons l'estructura de la xarxa polimèrica, hi ha els següents tipus de resines:

- Tipus gel. També conegudes com resines microporoses ja que presenten mides de porus relativament petits. En aquestes resines el fenomen de swelling é molt important, ja que s'inflen en major o menor mesura en funció del percentatge d'agent entrecreuant utilitzat durant la polimerització i del dissolvent en el que es trobi la resina. Per exemple, una resina amb baixa proporció de divinilbenzè, s'inflarà molt en dissolució aquosa, obrint àmpliament l'estructura, la qual cosa permetrà la difusió d'ions de mida gran.

- Resines macroporoses. També es diuen macroreticulars. Durant la síntesi d'aquestes resines a partir dels seus monòmers, s'utilitza una substància, que rep el nom de co-dissolvent, que actua interposant-se entre les cadenes polimèriques creant grans superfícies internes. Aquest dissolvent, s'elimina una vegada s'ha format l'estructura rígida del polímer. Les perles tenen una relació àrea/volum major que les resines de tipus gel, i per tant, major capacitat d'adsorció. L'estructura reticular afavoreix la difusió dels ions, millorant per tant la cinètica de l'adsorció.

- Resines isoporoses. Es caracteritzen per tenir una mida de porus uniforme, amb el que augmenta la permeabilitat dels ions en l'interior de la xarxa. Són resines d'alta capacitat, de regeneració eficaç i de cost més baix que les resines macroporoses.

Tipus de resines segons el grup funcional:

- Resines catióniques d'àcid fort. Es produeixen per sulfuració del polímer que conté àcid sulfúric. El grup funcional és l'àcid sulfònic,  $-SO_3H$

- Resines catióniques d'àcid dèbil. El grup funcional és un àcid carboxílic,  $-COOH$

- Resines aniòniques de base forta. S'obtenen a partir de la reacció de copolímers d'estirè-divinilbenzè clorometilats amb amines terciàries. El grup funcional és una sal d'amina quaternari,  $R_4N^+$

- Resines aniòniques de base dèbil. Resines que contenen grups funcionals d'amina primària,  $-NH_2$ , secundària,  $-NHR$  i terciària,  $-NR_2$ . Acostumen a aplicar-se a l'adsorció d'àcids forts amb bona capacitat, però la seva cinètica és lenta.

- Resines quelants. En aquestes resines, el grup funcional té les propietats d'un reactiu específic ja que formen quelats selectivament amb alguns ions metàl·lics. Els àtoms més freqüents són el sofre, el nitrogen, l'oxigen i el fòsfor, que formen enllaços

de coordinació amb el metalls. Les avantatges sobre el altres és la selectivitat que mostren cap a metalls de transició i que el caràcter àcid feble del grup funcional facilita la regeneració de la resina amb un àcid mineral. No obstant, són poc utilitzades en la indústries per que són més cares que les anteriors i per tenir una cinètica d'adsorció més lenta. La resina quelant, més coneguda té com a grup funcional l'àcid iminodiacètic (figura 20).

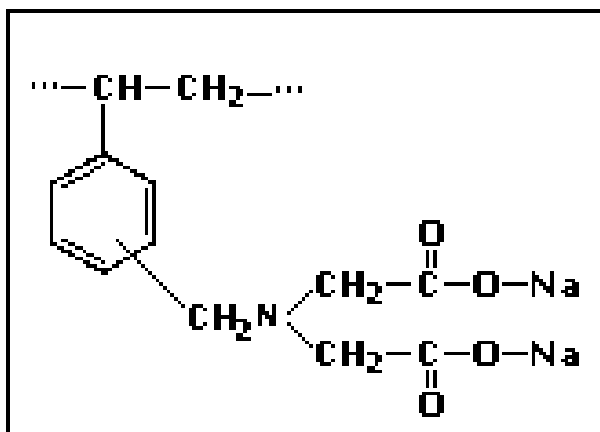


Figura 20. Grup funcional àcid iminodiacètic

Les *resines impregnades*, consten d'un suport polimèric que s'impregna amb una dissolució orgànica que conté un exaltant selectiu a un metall en concret. Aquestes resines, tenen un greu inconvenient, que és la pèrdua de dissolvent durant el seu ús, fet que redueix la seva aplicació.

Una característica molt important de les resines macromoleculares, és que són molt variades i diverses, ja que durant el procés de fabricació, es poden controlar diferents aspectes com els grups funcionals, la capacitat i la porositat. D'aquesta manera, s'han confeccionat nombroses resines amb propòsits determinats i especials per aplicacions de tractaments d'aigües. Per exemple, el desenvolupament bacterià pot ser un problema, si hi ha resines aniòniques, ja que aquestes estan carregades positivament i tendeixen a adsorbir els bacteris que estan carregats negativament. Aquests bacteris, són els encarregats de metabolitzar el material orgànic. Per tal de corregir aquest problema, s'ha inventat unes resines especials que contenen llargues cadenes bacteriostàtiques de grups

d'amines funcionals quaternàries sobre la superfície de la resina. Aquests grups maten als bacteris en contacte amb la superfície de la resina (Janauer, Geba i altres, 1981).

### Aplicacions

La forta atracció dels anions que componen la matèria orgànica natural (NOM) per les resines aniòniques ha estat utilitzada com a base per a l'eliminació de compostos de carboni de l'aigua utilitzant resines especials altament poroses. Les resines extremadament poroses originalment pensades per a l'adsorció de grans anions orgànics, varen tendir a ser estructuralment febles i a trencar-se amb facilitat. Més recentment però, s'ha demostrat que les resines que actualment s'anomenen macroporoses, poden utilitzar-se en l'eliminació d'anions grans ja que són pràcticament molt fortes.

La regeneració de les resines, normalment, és problemàtica a causa de la forta atracció de les molècules aromàtiques per la matriu de la resina que també és de caràcter aromàtic. Aquest problema ha estat solucionat utilitzant resines acríliques.

Kolle (1976) va trobar una bona eliminació del TOC (carboni orgànic total) durant el tractament de l'aigua subterrània, utilitzant una resina macroporosa de base forta (SDVB). La resina es va regenerar amb una solució de ClNa i NaOH (100ml 20 g/L, respectivament) que es pot utilitzar varies vegades abans de llençar-la. Brattebo, Odegarard i Halle (1987) varen utilitzar la mateixa resina i el mateix regenerant en aigües superficials arribat a les mateixes conclusions que Kolle. Aquesta mateixa resina va ser utilitzada també en aigües de rius (Gauntlett, 1975) i va donar com a resultat eliminacions molt més pobres de TOC que amb el carbó actiu. La quantitat de alquilbenze-sulfonat (ABS) adsorbit durant la prova i la capacitat per a concentracions traces de diclorofenol varen ser també baixes.

La resina SDVB sense grups funcionals (Figura 19, M1) ha rebut molta atenció com a adsorbent, ha estat utilitzada per a concentrar pesticides i compostos relacionats. Un estudi de contaminació d'aigües ha demostrat l'avantajosa eliminació de pesticides clorats d'aigües residuals industrials. La reactivació, es va complir fàcilment amb acetona o isopropanol, i el regenerant gastat, es va poder usar varis vegades. Aquesta



resina, és també adsorbent de fenols, encara que la seva capacitat és quelcom menor que la resina de base feble.

El Water Research Center d'Anglaterra, va avaluar les resines sintètiques en comparació amb el carbó actiu per a l'aplicació en plantes de tractament d'aigües, utilitzant aigua coagulada i filtrada del riu Tamessis (1975). Aquesta institució va desestimar l'ús de la resina SDVB a causa de la seva poca capacitat i va escollir tres resines de base forta i una resina de base feble per les proves. Els resultats varen demostrar que el carbó actiu ve eliminar el TOC més efectivament que cap de les resines, i que les resines de base forta i les de matriu acrílica van funcionar una mica millor que les de base feble. El carbó actiu va eliminar les concentracions traça de pesticides molt efectivament; la resina de base feble gairebé que també els va eliminar, però la resina de base forat, en va eliminar molt poc.

Koechling i altres (1997), Summers, DiCarlo i Palepu (1993, 1999) han avaluat el cas de les resines de base forta macroporosa com a pretractament del CAG per a l'eliminació de NOM i THM. La conclusió a la que han arribat és que el sistema combinat resina-CAG, dóna millors rendiments del carbó actiu granulat, ja que la resina elimina compostos que són dèbilment adsorbits per el CAG.

La conclusió a la que s'arriba en general després d'observar els resultats de tots aquests estudis és, que les resines no són aplicables com a adsorbent general, per al tractament d'aigües potables. Són més selectives que el carbó actiu i no compleixen el criteri d'un adsorbent capaç d'eliminar una àmplia varietat de compostos. Poden ser aplicables en situacions específiques que requereixin l'eliminació d'un únic contaminant en particular.

#### Propietats químiques i físiques

Les resines macromoleculares, tenen una avantatge molt important sobre la resta dels adsorbents, és que poden utilitzar-se en situacions específiques i poden ser regenerats in situ.

La principal característica que tenen aquests adsorbents, és que són totalment porosos i tenen una àrea superficial gran. La distribució de la mida del porus es controla durant la fabricació variant el nivell d'encreuament. Una altra característica important, és l'absència de qualsevol grup funcional iònic en la seva estructura, per tant, poden servir d'adsorbents hidrofòbics capaços de treure soluts hidrofòbics de la solució mitjançant interaccions de Van der Waals.

El rendiment de les resines de base feble sota diferents condicions d'adsorció difereix molt del rendiment de les de base forta. Una de les principals diferències, és la dependència de l'adsorció del pH. L'adsorció d'un fenol sobre una resina de base dèbil, té lloc a pH 5 i superiors; a mesura que el pH disminueix, l'àcid és adsorbit per la resina i competeix amb el fenol disminuint per això la capacitat d'adsorció del fenol. A mesura que el pH augmenta fins aproximadament 8 o 9, la capacitat d'adsorció per el fenol disminueix perquè els grups hidroxil de la matriu s'ioitzen. La màxima adsorció del fenol es dona a pH propers al neutre.

Una avantatge que presenten les resines de base feble comparades amb les de base forta, és que les últimes es regeneren més fàcilment.

En la següent taula, es poden veure les característiques típiques d'algunes resines. Es pot observar, que les seves porositats i les àrees superficials són considerablement menors que en el carbó activat.

Tipus de resina	Naturalesa química	Volum de la porositat del heli (%)	Volum de la porositat del heli (cm <sup>3</sup> /g)	Àrea superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diàmetre del porus (Å)	Densitat aparent (g/cm <sup>3</sup> )
No polars						
XAD-1	Poliestirè	37	0.69	100	200	1.06
XAD-2	Poliestirè	42	0.69	330	90	1.08
XAD-4	Poliestirè	51	0.99	750	50	1.09
Polaritat mitja						
XAD-7	Esters acrílics	55	1.08	450	80	1.25
XAD-8	Esters acrílics	52	0.82	140	250	1.26
Adsorbents						

carbonosos sintètics XE-340	Poliestirè (parcialment pirolitzat)	-	-	400	6 a 300	1.34
-----------------------------	-------------------------------------	---	---	-----	---------	------

Taula 6. Propietats físiques de les resines

La taula que es mostra a continuació, detalla les característiques físiques de tres adsorbents carbonosos sintètics que s'han fabricat amb la piròlisi parcial d'uns polímers macromoleculars, sota les condicions adequades per a que el polímer mantingui l'estructura porosa. L'intenció de la fabricació d'aquestes resines, era millorar les característiques adsorbents.

Propietat	Amberlita XE-340	Amberlita XE-347	Amberlita XE-348
Aspecte	Negre	Negre	Negre
Àrea superficial total (m <sup>2</sup> /gm)	400	350	500
Densitat aparent (g/cm <sup>3</sup> )	0.92	1.05	0.91
Volum del porus (cm <sup>3</sup> /g)	0.34	0.41	0.58
Contingut en cendres (%)	> 3.0	> 3.0	1.0
Rang de diàmetres (% volum)			
< 6 Å	0	50	16
6-40 Å	18	0	21
40-100 Å	13	0	9
100-300 Å	69	50	51
>300 Å	0	0	3

Taula 7. Propietats físiques e tres d'adsorbents carbonosos sintètics

#### Eliminació de compostos individuals

Un estudi realitzat en una planta pilot per observar l'eliminació de trihalometans amb una resina sintètica (Amberlita XE-340) va donar els resultats de la següent taula:

Compost	Concentració mitja de l'efluent	Temps fins l'esgotament <sup>8</sup> (min)
CHCl <sub>3</sub>	80	156
	69	150
	64	150
CHBrCl <sub>2</sub>	37	216
	43	210
	42	-
CHBr <sub>2</sub> Cl	12	260
	25	260
	27	-
CHBr <sub>3</sub>	1.9	-

**Taula 8.** Eliminació de THM profunditat del llit, 0.8 m i temps de contacte 6.2 min.

Altres experiments d'adsorció es varen realitzar utilitzant el polietilè (PE), el neoprè (NEO), el clorur de polivinil (PVC) i l'escuma del poliuretà (PU) com a materials del adsorbents per a l'eliminació del clorur de metilè, del cloroform i del tetraclorur de carboni de l'aigua. Els resultats obtinguts en aquest experiment, es recullen en la taula següent:

Concentració inicial d'adsorbat (mg/l)	Adsorbent	Clorur de metilè (%)	Cloroform (%)	Tetraclorur de carboni (%)
0.10	PE	0	5.52	2.56
	NEO	0	17.18	10.26
	PVC	5.66	25.77	29.74
	PU	3.77	28.83	29.74
	GAC	33.02	69.94	74.36
1.0	PE	0	4.96	27.59
	NEO	0	25.87	36.37
	PVC	14.76	45.58	44.98
	PU	5.95	46.78	40.76
	GAC	89.29	89.94	86.83
10.0	PE	0	9.68	38.68
	NEO	0	30.84	65.20
	PVC	18.01	50.02	78.38
	PU	8.69	53.53	73.87
	GAC	91.86	94.77	92.03

**Taula 9.** Ús de plàstics com a adsorbents per eliminar clorur de metilè

<sup>8</sup> A vegades predit per extrapolació

Algunes eliminacions apreciables, varen ser produïdes amb  $\text{CCl}_4$  en el PVC i PU quan la concentració inicial de  $\text{CCl}_4$  era de 10mg/l. Per aquest motiu, l'ús d'aquests plàstics com a adsorbents en els tractaments d'aigües, és de dubtós rendiment.

Pel que fa a l'eliminació de fenols mitjançant l'ús de resines macromoleculares, es van fer estudis de la quantitat de fenols adsorbits amb resines XAD que estaven dins de l'etapa experimental.

<b>Resina</b>	<b>Solut</b>	<b>Concentració del solut a l'equilibri</b>	<b>Grams de solut adsorbit per grams de resina</b>
<b>XAD-7</b>	Fenol	0.0152	0.0764
<b>XAD-2</b>	Fenol	0.0306	0.0511

**Taula 10.** Eliminació de fenols amb resines adsorbents

En un estudi de l'adsorció de detergents en resines macromoleculares va donar els resultats següents:

<b>Solut</b>	<b>Resina</b>	<b>Àrea superficial</b>	<b>Mols de solut adsorbits per metre quadrat d'adsorbent</b>
<b>LAS</b>	XAD-1	100	$7.30 * 10^{-8}$
<b>LAS</b>	XAD-2	354	$5.08 * 10^{-8}$
<b>LAS</b>	EXP-500	526	$7.81 * 10^{-8}$
<b>ABS</b>	XAD-1	100	$1.59 * 10^{-8}$
<b>ABS</b>	XAD-2	354	$0.86 * 10^{-8}$
<b>ABS</b>	EXP-500	526	$1.00 * 10^{-8}$

**Taula 11.** Adsorció de detergents amb resines macromoleculares

Les isoterms de Freundlich varen ser obtingudes per els LAS en les tres resines, augmentant el grau d'adsorció a mesura que augmentava l'àrea superficial: EXP-500 > XAD-2 > XAD-1. les isoterms de Freundlich, pera l'adsorció de ABS en les tres resines, no eren lineals, i no es va poder donar cap explicació d'aquest fet. És possible, que la molècula de ABS sigui massa gran (degut a les ramificacions) per els porus de la resina.

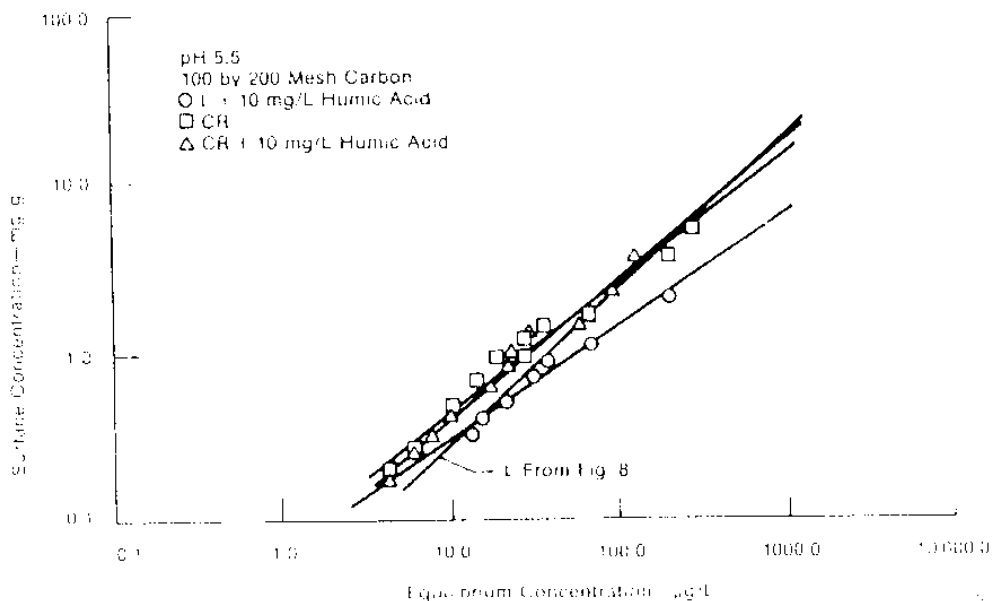
### Estudis comparatius: resines i carbó activat granulat

S'han divulgat alguns estudis comparatius sobre l'eliminació de THM de baix pes molecular amb CAG i amb resines macromoleculares com a adsorbents. En aquests estudis es varen utilitzar les isoterms d'adsorció per comparar el funcionament de l'adsorció de cinc carbons activats comercials diferents i tres resines en l'adsorció del cloroform de l'aigua. Quatre d'aquests carbons activats eren bituminosos i l'altre era lignit. Les propietats de les tres resines R-1a, R-2 i CR es descriuen en la següent taula:

<b>Resina</b>	<b>Matriu</b>	<b>Grup funcional</b>	<b>Capacitat d'intercanvi (meq/g)</b>	<b>Àrea superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Nom comercial</b>
R-1a	Fenol-formadheid	Amina	9.1	-	A-7
R-1b	Fenol-formadheid	Amina	3.5	-	ES-561
R-2	Estirè-divinilbenzè	Cap	-	300	XAD-2
R-3	Acrílic	Cap	-	200	XAD-8
R-4	Estirè-divinilbenzè	Sal d'amoni quaternari	2.6	60	IRA-904
R-5	Acrílic	Sal d'amoni quaternari	4.4	0.1	IRA-458
CR	Resina carbonosa	Cap	-	400	XE-340

**Taula 12.** Propietats resines adsorbents

La figura 21 mostra les isoterms d'adsorció del CHCl<sub>3</sub> amb un carbó activat i amb la resina carbonosa CR, en un sistema que només conté CHCl<sub>3</sub> i un altre sistema que conté CHCl<sub>3</sub> i àcids húmics comercials afegits. Cal destacar que les molècules relativament llargues d'àcid húmics, no tenen cap efecte significatiu en la capacitat d'adsorció del CHCl<sub>3</sub> en la resina, mentre que en el carbó actiu, s'observa una disminució de l'adsorció.



**Figura 21.** Isotermes d'adsorció del cloroform en una resina CR i en carbó actiu.

Per comparar l'eliminació de THM i altres compostos orgànics volàtils amb un carbó actiu granulat (F-400) i dues resines macromoleculares (XE-340 i TRA-904), es va realitzar un estudi en una planta pilot d'una universitat de Florida. Es van mantenir constants les condicions d'operació, el cabal 3 l/min, el temps de contacte 6.2 minuts per un gruix de llit 2.5 metres. Els resultats obtinguts descriuen que l'adsorció de  $\text{CHCl}_3$  amb les columnes de resines va ser molt més ràpida que amb CAG, per la mateixa quantitat de  $\text{CHCl}_3$  adsorbit. Una conclusió que es va poder extreure d'aquest estudi va ser que la resina XE-340 té aproximadament tres vegades més gran la capacitat d'adsorció que el CAG per compostos orgànics halogenats que estiguin en una dissolució de manera individual.

Hi ha molts pocs estudis que comparen l'eliminació de fenols amb resines i amb CAG. Es pot afirmar que la capacitat adsorbent del CAG és major que per qualsevol resina quan el valor de pH és major que el valor del pKa del fenol.

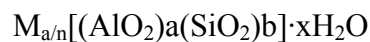
### 3.2.2.3 Zeolites

#### Origen

Les zeolites constitueixen un ampli grup de materials, algunes d'elles existeixen a la naturalesa (34 minerals) però la majoria són sintetitzades en el laboratori (aproximadament 120).

Les zeolites són minerals de la família dels aluminosilicats hidratats, que al deshidratar-se desenvolupen en el cristall una estructura porosa de diàmetre de 3 a 10 Å. Algunes procedeixen de l'erosió de les roques, altres apareixen com dipòsits sedimentaris i per últim algunes tenen origen volcànic.

Aquests minerals són sòlids microporosos amb una estructura cristal·lina ben definida. La unitat constructora bàsica és el tetraèdre  $TO_4$  (on  $T=Si, Al, B, Ga, Ge, P...$ ) i la unió tridimensional a través dels àtoms d'oxigen dona lloc a l'estructura polièdrica típica de les zeolites. Aquesta estructura tridimensional presenta petits porus i canals en els que es dipositen els ions intercanviables on té lloc la reacció d'intercanvi iònic. Les unitats de  $TO_4$  més comuns són  $SiO_4^{-4}$  i  $AlO_4^{-5}$ . La fórmula general de les zeolites es pot escriure com:



La capacitat d'intercanvi de cations de les zeolites prové de la càrrega negativa que du associada a la unitat  $AlO_4^{-5}$ . Quan  $n$   $Al^{3+}$  substitueixen a  $Si^{4+}$ , és necessari un contracatió per a neutralitzar la càrrega negativa resultant. El contracatió acostuma a ser el ió  $Na^+$  o  $H^+$  (en aquest cas la zeolita constitueix un àcid sòlid).

Les zeolites s'obtenen per reaccions hidrotermals d'aluminats i silicats en proporcions i condicions de pressió i temperatura absolutament variables. La seva síntesi constitueix un exemple del atzar. Determinades substàncies, denominades templat, s'addicionen al reactor químic amb l'objectiu de facilitar la síntesi d'algunes d'elles.



### Aplicacions

Degut a les seves propietats, des dels anys 30, es desenvolupen importants estudis sobre les aplicacions de les zeolites, donant lloc a la utilització d'aquestes com a adsorbents, tamisos moleculars en separacions de gasos per a la indústria petroquímica i posteriorment com a catalitzadors o suports per a nombrosos processos industrials.

A mitjans dels anys setanta, es va desenvolupar la producció de les zeolites en la composició dels detergents en pols com a substituït dels fosfats, amb la funció de reduir la duresa de l'aigua de rentat per intercanvi de metalls Alcalinotèrris (Ca i Mg).

En general les aplicacions de les zeolites, són: intercanvi d'ions, agents adsorbents, agents per a la separació de gasos, suports de reaccions catalítiques i de tamisos moleculars.

Amb la síntesi de zeolites sintètiques als anys 50, les separacions prèviament demostrades al laboratori Union Carbide va aplicar al mercat, adsorbents basats en zeolites, i la Divisió Linde, va implantar el seu ús industrial per a obtenir argó d'alta puresa. La molècula d'argó, és lleugerament més gran que les del oxigen, que no aconsegueix passar per les cavitats de la zeolita tipus 4 A a baixa temperatura. Una altre de les primeres separacions a nivell industrial va ser l'utilització de la zeolita 4 A per a separar traces d'aigua en una substància congelant dels refrigeradors, aquesta aplicació avui en dia encara es manté.

### Propietats químiques i físiques

Les *propietats físiques* preveuen aspectes únics per a una varietat àmplia d'aplicacions pràctiques:

- Alt grau d'hidratació
- Baixa densitat i gran volum de buits quan es deshidrata
- Estabilitat de l'estructura cristal·lina quan es deshidrata
- Propietats d'intercanvi de cations
- Habilitat per adsorbir gasos i vapors
- Propietats catalítiques

Totes les zeolites són considerades com tamisos moleculars. Aquests tamisos són materials que poden adsorbir selectivament en base a la seva mida.

Les aplicacions del les zeolites naturals fan us d'una o més d'una *propietat química* d'aquestes substàncies, que generalment inclou l'intercanvi iònic, l'adsorció o la deshidratació i rehidratació. Aquestes propietats estan en funció de l'estructura del cristall de cada espècie i de la seva estructura i composició.

Les zeolites poden classificar-se segons el comportament d'hidratació-deshidratació en:

- Les que no mostren canvis estructurals durant la deshidratació. Uns exemple típic de zeolites que componen aquest grup són les zeolites naturals com: la clinoptilolita, la mordenita, l'erionita, la chabazita i les zeolites sintètiques com les A i les X les quals són tèrmicament estables a 700 a 800 °C.
- Les que pateixen canvis estructurals durant la deshidratació.

#### Adsorció amb zeolites

Si el contingut d'aigua d'una zeolita s'elimina escalfant (~300 °C en el buit), la zeolita es deshidrata i es transforma en un hàbil agent adsorbent en general de petites molècules, especialment d'aigua.

Les cavitats de les zeolites s'omplen de molècules d'aigua que formen les esferes d'hidratació al voltant dels cations intercanviables. Si l'aigua eliminada i les molècules tenen diàmetres suficientment petits per a que aquestes passin a través de les cavitats, aleshores, són fàcilment adsorbibles. Les molècules massa grans, no passen per les cavitats i s'exclouen. La mida de les molècules depèn del diàmetre de les cavitats que es formen en la zeolita, per tant, escollint una zeolita d'una mida de porus adequada, el procés d'adsorció pot ser molt selectiu, donant origen a la propietat de tamís molecular.

El rendiment de l'adsorció amb zeolites, depèn dels següents factors:

- Naturalesa de les espècies a adsorbir
- La temperatura
- La concentració de les espècies a adsorbir
- Les característiques estructurals de la mateixa zeolita

- Del dissolvent que contingui l'adsorbat (normalment és aigua, encara que també es pot donar adsorció en dissolvents orgànics)

### 3.2.2.4 Argiles

#### Origen

Les argiles són minerals de aluminosilicats àmpliament distribuïts en l'escorça terrestre. Els seus orígens són els mateixos que els de les zeolites. Estan compostes per una capa formada per la combinació de tetràedres de  $\text{SiO}_4$  i una altra capa formada per octàedres de alumini units a sis oxígens o a sis grups hidròxids. Les dues capes s'uneixen entre si compartint oxígens. La capacitat d'intercanviar cations és resultat de la substitució del  $\text{Si}^{4+}$  per  $\text{Al}^{3+}$  en la capa tetraèdrica, aquest fet genera un excés de càrrega negativa que és contrarestat per cations susceptibles de ser substituïts.

Les zeolites tenen una estructura de porus rígida, mentre que les estructures en capa de les argiles minerals tenen certa elasticitat depenent de la forma iònica en la que es trobi el mineral. En les dues, argiles i zeolites, les propietats d'intercanvi iònic es basen principalment en la densitat de càrrega i en la mida del porus.

#### Aplicacions

Avui en dia, les argiles comercials, aquelles que serveixen de matèria primera industrial, figuren entre els recursos minerals més importants, tant pel volum explotat com pel valor de la producció. Un 90% de la producció es dedica, a la fabricació de materials de construcció i només un 10% es dedica a altres indústries (fabricació de paper, cautxú, pintures, adsorbents, colorants, productes químics i farmacèutics, agricultura, etc.)

En general a les argiles del primer grup se les anomena *argiles ceràmiques*, i a les del segon grup, *argiles especials*. Aquest segon grup d'argiles, estan constituïdes essencialment per un sol tipus de mineral. Aquestes, suposen un 70% del valor de les argiles comercials.

Les argiles especials, es poden dividir en caolines i argiles caoliníferes, bentonites, sepiolita i paligorskita.

- Caolines i argiles caoliníferes

Un caolí és una roca que conté una certa proporció de minerals del grup de caolí, que pot ser econòmicament extreta i concentrada. Es tracta, generalment, d'una argila de granit que és necessari processar per tal d'enriquir-lo.

L'argila caolinífera, esta composta majoritàriament per minerals del grup caolí. Aquesta argila, no es processa, sinó que s'utilitza tal com s'extreu.

Un altre terme que s'utilitza per a les argiles especials, és el de les argiles refractaries: que són argiles caoliníferes utilitzades per a la fabricació de materials ceràmics refractaris.

- Bentonites

Una bentonita és una roca composta essencialment per minerals del grup de les esmectites, independentment de qualsevol connotació genèrica.

Els criteris de classificació utilitzats per la indústria es basen en el seu comportament i propietats fisico-químiques; així la classificació industrial més acceptada estableix tipus de bentonites en funció de la capacitat que tenen per inflar-se en aigua:

- Bentonites altament inflables o sòdiques
- Bentonites poc inflables o càlciques
- Bentonites moderadament inflables

*Tractaments destinats a millorar la qualitat de les bentonites.* En ocasions, es procedeix a sotmetre a les bentonites a processos físics i químics que tenen per objectiu potenciar algunes de les seves propietats per a determinades aplicacions industrials. Des del punt de vista industrial, tenen una gran importància els processos destinats o bé a modificar les propietats de superfície del material mitjançant diferents tractaments (tractament àcid, tèrmic, o de pilarització), o bé a modificar l'espai interlaminar. El tractament àcid produeix la destrucció del mineral per dissolució, generant silici, amb el que s'aconsegueix un increment de la superfície específica. Així mateix, s'augmenta la capacitat d'intercanvi iònic i l'activitat catalítica. Les variacions en el tipus d'argila (granulometria) i en el tipus d'àcids, temperatura, temps de contacte, proporció d'argila, etc. donaran lloc a diferents productes amb diverses propietats.

- Paligorskita i Sepiolita

Són minerals amb hàbit fibrós amb una enorme àrea superficial deguda tan a la petita mida de la partícula com a la porositat estructural que presenta la seva estructura. La superfície específica teòrica es calcula de l'ordre de  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ , encara que la superfície accessible és molt menor.

En general, les aplicacions industrials de les argiles, contempen varis aspectes: fabricació de paper, ceràmica i refractaris, llots de perforació, pelleteries, adsorbents, material de segellament, alimentació animal, catàlisi i indústria farmacèutica.

L'aplicació de les argiles com adsorbents, és deguda a l'elevada superfície específica, que confereix a les argiles una elevada capacitat tant d'adsorció com d'absorció. Degut a aquesta propietat, les argiles s'utilitzen en la clarificació d'olis, vins, sidres, cervesa, etc. Tenen gran importància en els processos industrials de purificació d'aigües que continguin insecticides, possibilitant una distribució homogènia del producte tòxic.

#### Propietats químiques

Sota el nom d'argila s'engloben un grup de minerals, les propietats físico-químiques de les quals depenen de la seva estructura i de la mida del gra (inferior a  $2\mu\text{m}$ ).

Les importants aplicacions industrials d'aquest grup de minerals, radiquen en les seves propietats físico-químiques. Dites propietats deriven, principalment, de:

- La seva morfologia laminar
- De la mida de partícula tant petita.
- Les substitucions isomòrfiques, que donen lloc a l'aparició de càrregues en les làmines i a la presència de cations dèbilment lligats en l'espai interlaminar.

Com a conseqüència d'aquests factors, les argiles tenen una àrea superficial gran, i a la vegada, la presència d'una gran quantitat de superfície activa.

La superfície específica o àrea superficial d'una argila es defineix com l'àrea de la superfície externa més l'àrea de la superfície interna (en el cas de que en tingui) de les partícules constituents, per unitat de massa, expressada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Les argiles tenen una àrea superficial elevada, fet molt important per a certs usos industrials en els que la interacció sòlid-fluid depèn directament d'aquesta propietat.

Argila	Superfície específica
Caolinita d'elevada cristallinitat	fins a 15 m <sup>2</sup> /g
Caolinita de baixa cristallinitat	fins a 50 m <sup>2</sup> /g
Halloisita	fins a 60 m <sup>2</sup> /g
Illita	fins a 60 m <sup>2</sup> /g
Montmorillonita	80 a 300 m <sup>2</sup> /g
Sepiolita	100 a 240 m <sup>2</sup> /g
Paligorskita	100 a 200 m <sup>2</sup> /g

**Taula 13.** Exemples de superfícies específiques d'algunes argiles

Algunes argiles troben el seu principal camp d'actuació en el sector dels adsorbents, ja que poden adsorbir aigua i altres molècules en l'espai interlaminar o en els canals estructurals (Sepiolita i Paligorskita).

La capacitat d'adsorció està directament relacionada amb les característiques de textura (superfície específica i porositat) i es pot parlar de dos tipus de processos que difícilment es donen de forma aïllada: absorció (quan es tracta fonamentalment de processos físics com la retenció per capacitat) i l'adsorció (quan existeix una interacció del tipus químic entre l'adsorbent, en aquest cas l'argila, i líquid o gas, anomenat adsorbat).

La capacitat d'adsorció s'expressa en tant per cent d'adsorbat respecte la massa, i depèn per a una mateixa argila, de la substància que es tracti.

### 3.2.3 Noves investigacions

#### **ELIMINACIÓ DE FENOLS UTILITZANT ADSORBENTS OBTINGUTS A PARTIR DE LLOTS DE DEPURADORA.**

Els vessaments residuals industrials amb freqüència presenten baixes concentracions de contaminants que resulten molt difícil o quasi impossibles d'eliminar per mitjà des tractaments biològics convencionals. Aquest és el cas de la major part dels contaminants orgànics, entre els que es troben els fenols, definits com hidroxiderivats del benzè que són resistents a la biodegradació i a altres processos d'eliminació. L'adsorció constitueix un dels processos més freqüentment utilitzats en el tractament d'aigües residuals industrials.

En la fabricació de materials adsorbents poden utilitzar-se una gran varietat de matèries primeres i inclòs es poden aprofitar residus com alguns subproductes de l'agricultura o residus sòlids.

La implantació de noves depuradores i millors tecnologies de depuració han comportat una major producció de llots de depuració. En l'actualitat, gran part dels fangs, caracteritzats per el seu alt contingut en matèria orgànica i nutrients, es poden utilitzar sempre que compleixin els requisits necessaris aplicant-los com a fertilitzants, pera la fabricació de materials de construcció i també en processos d'incineració.

La possibilitat d'obtenir un material adsorbent a partir dels llots, es fonamenta en el seu elevat contingut de carbó, el baix contingut en cendres i els baix cost ja que és un residu obtingut en grans quantitats. Els llots de depuradores poden ser convertits en materials adsorbents de certa qualitat. Aquesta és una alternativa favorable i econòmica per el tractament i eliminació de contaminants.

L'experimentació es va dur a terme amb fangs procedents de la depuradora d'un nucli urbà, on es realitza un tractament biològic de fangs activats.



Coma material adsorbent, s'han utilitzat llots secs (LS) com llots activats (LA) per a estudiar la capacitat d'adsorció de fenol en ambdós casos, comparant d'aquesta manera l'efecte de l'activació i el desenvolupament de la porositat associat.

L'activació química es du a terme sobre els llots mitjançant l'impregnació amb àcid sulfúric en proporció 1:1 en pes. Posteriorment, s'han pirolitzat, els llots en atmosfera de nitrogen inert a una temperatura de 625 °C durant 30 minuts. El material resultant d'aquest tractament, es va passar per una mola i un tamisat per a classificar-lo segons dos grups, g1 (diàmetre 0.12-0.5 mm) i g2 (diàmetre 0.5-1 mm).

Les proves d'adsorció, s'han dut a terme a partir de dissolucions de fenol amb diferents concentracions. Es varen obtenir les cinètiques d'adsorció corresponents, establint com a temps d'equilibri aquell en el que s'assolia el 99% del màxim nivell d'adsorció de fenol en cada cas.

Els resultats obtinguts són:

- Per els llots LS l'adsorció és relativament baixa (<50%) en tots els casos, fet que, pot associar-se a que l'estructura porosa dificulta la retenció de molècules de fenol.
- Si només es considera la mida de partícula g1 dels llots LS, quan augmenta la concentració inicial de l'adsorbat, el temps de l'equilibri és més curt, encara que també disminueix el nivell d'adsorció.
- Per a una mateixa quantitat d'adsorbent, s'obtenen majors nivells d'adsorció per g2 que per g1, el que es pot associar al augment de l'àrea superficial.
- Les cinètiques d'adsorció corresponents als llots LA usant les mateixes mides de partícula, mostren major eficàcia en l'adsorció de fenol(>80%). Això fa suposar que l'activació modifica les carregues superficials i/o l'estructura porosa afavorint l'adsorció.

## ELIMINACIÓ CONJUNTA DE METALLS I FENOLS PER ADSORCIÓ/INTERCANVI IÒNIC.

Només una quantitat d'adsorbents sintètics com l'Amberlite XAD-2, XAD-4 i XAD-8, Lewatit OC-1064, Duolite 37 i ES 863 ha estat utilitzats per a l'adsorció de compostos orgànics. L'Amberlite XAD-4 és un dels adsorbents polimèrics més coneguts per al fenol. Diferents autors han estudiat els processos de depuració d'efluents industrials que contenen mesclades de compostos fenòlics i metalls pesants. Degut a la possibilitat de trobar metalls pesants i compostos fenòlics en efluents industrials, s'estudia l'eliminació del fenol i dels metalls (coure i zinc) amb un procés d'adsorció/intercanvi iònic. Les resines utilitzades varen ser XAD-4 per eliminar fenols i la resina fortament àcida Amberlita 252-C per eliminar metalls. Les característiques es mostren al següent quadre:

<b>Característiques</b>	<b>Amberlita 252-C</b>	<b>Amberlita XAD-4</b>
<b>Matriu</b>	<b>Poliestirè-divinilbezè</b>	<b>Poliestirè-divinilbezè</b>
<b>% humitat</b>	<b>50.0</b>	<b>53.84</b>
<b>Densitat real (g/ml)</b>	<b>1.16</b>	<b>1.085</b>
<b>Densitat aparent (g/ml)</b>	<b>0.810</b>	<b>1.020</b>
<b>Porositat (%)</b>	<b>29.5</b>	<b>51</b>
<b>Capacitat (meq/g)</b>	<b>1.61</b>	<b>-</b>

**Taula 14.** propietats físico-químiques de les resines Amberlita 252-C i XAD-4

Les solucions utilitzades varen ser sintètiques, amb diferents concentracions de cada adsorbat. Es va treballar a pH lleugerament àcids (4.6-4.75).

Els resultats obtinguts, mostren que en el cas de dissolucions que contenen un sol metall, les capacitats de saturació varen ser més altes per el coure (2.04 meq/ml resina) que per el zinc (1.74 meq/ml resina), però en dissolucions que contenen ambdós metalls, les capacitats foren similars (1 meq/ml resina). Quan el fenol estava també present en la dissolució, les capacitats foren lleugerament menors.

L'adsorció d fenol per la resina XAD-4 va augmentar amb presència de Cu i Zn. No es va observar l'adsorció de metalls pesants en aquesta resina.

Les conclusions:

- La resina Amberlita 252-C mostra capacitats d'intercanvi iònic altres per a dissolucions que contenen Cu i Zn, podent-la utilitzar per a l'eliminació d'aquests metalls d'efluents industrials. Quan el fenol esta present, la capacitat d'intercanvi iònic de la resina decreix lleugerament.
- La capacitat d'adsorció de fenols de la resina XAD-4 va augmentar, considerablement quan el Cu i el Zn també estaven ala dissolució.

## **N-OCTADECILPECTINAMIDA, UN ADSORBENT HIDROFÒBIC BASAT EN LA METHOXILACIÓ DE LA PECTINA DE LA FRUITA CÍTRICA.**

N-octadecilpectinamida va ser preparat a partir de la pectina de la fruita cítrica, es van provar les seves característiques de adsorció per cromatografia utilitzant aquest producte com la fase mòbil. Segons la cromatografia, el N-octadecilpectinamida pot adsorbir selectivament les molècules no polars i les molècules polars amb grups no polars.

Existeixen polímers que contenen grups polars i no polars, la N-octadecilpectinamida és un exemple clar d'aquest tipus de polímers, conté una matriu polar i les cadenes de les ramificacions són apolars. La relació hidrosolubilitat/liposolubilitat d'aquests polímers depèn de grau de substitució, és a dir, del contingut de substituïts no polars units a la macromolècula polar original. Els polímers que tenen una quantitat gran de grups hidrofòbics (grups no solubles en aigua), poden adsorbir molècules apolars de solucions aquoses.

N-octadecilpectinamida podria ser utilitzat com a adsorbent barat i regenerable per a eliminar els contaminants no polars de l'aigua com per exemple el petroli.

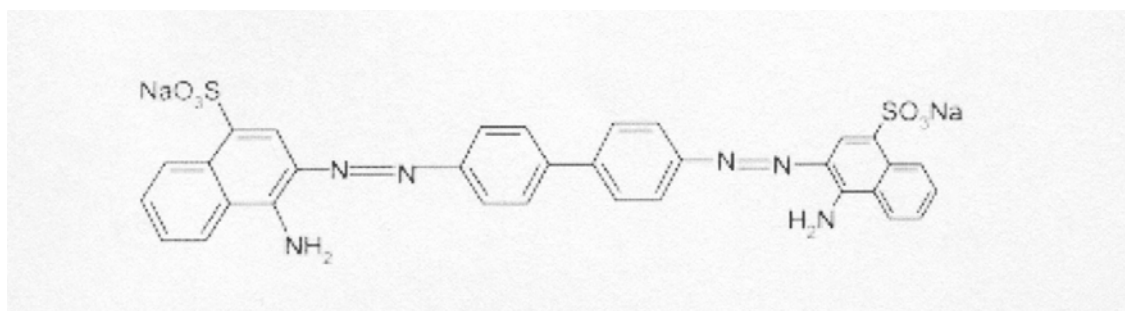
La capacitat d'adsorció de N-octadecilpectinamida pot ser millorada mitjançant l'augment del grau de substitució.

## LA FULLA DE AZADIRACHTA COM ADSORBENT EFICAC PER A L'ELIMINACIÓ DE TINTS: estudi amb solucions aquoses de vermell del Congo

S'està estudiant l'ús de l'Azadirachta indica (localment coneguda com l'arbre de Neem) en forma de pols, com a bioadsorbent dels tints com el roig del Congo.

L'arbre de Neem, ha estat utilitzat des de èpoques molt antigues per tractar un nombre elevat de dolences humanes i també com a pesticida. Aquest arbre serveix com a purificador natural de l'aire i si es planten aquest arbres a les voreres de les carreteres, regula eficaçment la contaminació relacionada amb el tràfic.

En les investigacions que s'estan realitzant actualment, utilitzen pols d'aquest arbre com a adsorbent per a tints basats en la següent estructura:



**Figura 21.** estructura del tint roig del Congo

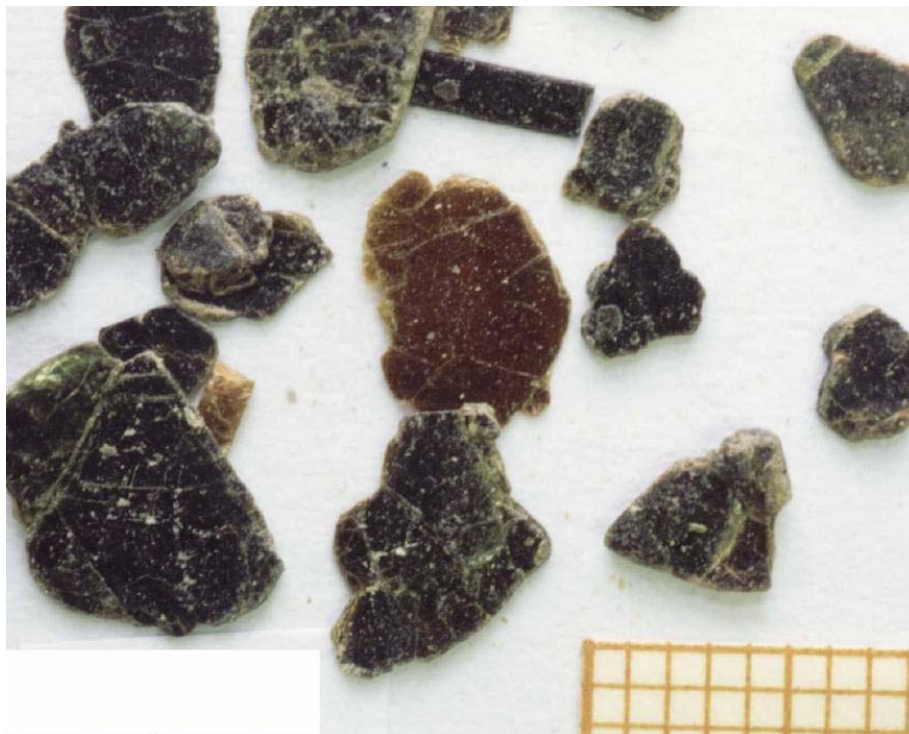
Els resultats obtinguts fins al moment, indiquen que:

- la pols de la fulla de l'arbre de Neem, és un adsorbent amb bons resultats en l'eliminació de tints.
- Una quantitat petita d'adsorbent (1g) podria decolorar el 95% del tint d'una solució aquosa.
- La màxima adsorció es va donar en pH al voltant del natural, això demostra que l'adsorció es pot realitzar sense haver d'ajustar el pH a valors determinats.

## **LA UNIVERSITAT D'OVIEDO INVESTIGA UN MINERAL QUE FRENA L'ACCIÓ DEILS HIDROCARBURS**

Un grup de científics de la universitat d'Oviedo esta treballant en un projecte d'investigació amb un mineral anomenat vermiculita que, després de ser sotmés a un tractament de piròlisi, pot adsorbir fins a un 90% dels compostos aromàtics i els derivats de l'àcid olèic presents en un vessament contaminant com el que va provocar el naufragi del Prestige. Segons aquest grup d'investigadors, aquest mineral no serveix per eliminar la massa negra del "chapapote", ja que aquest es recull per medis físics, però sí que ens serviria per eliminar hidrocarburs que deixa el vessament en les aigües del mar gràcies a la seva salinitat.

Les vermiculites piroexpandides i hidrofilitzades són materials nous amb els que es pretén minimitzar o eliminar la contaminació de les aigües residuals procedents de la indústria o les zones agrícoles i urbanes, ja que pot utilitzar-se com un material adsorbent d'espècies d'impacte ambiental en medis hídrics.



Fotografia 1. Vermiculites del Brasil

És molt important ressaltar sobre aquests nous materials, que:

- La baixa puresa de les zeolites naturals limita la seva utilització i per tant, fa imprescindible l'ús de zeolites sintètiques, que són molt més cares que les naturals. Les vermiculites, permeten disposar de mètodes alternatius a les zeolites sintètiques.
- Les vermiculites no requereixen tecnologies sofisticades per a la seva preparació, mentre que les zeolites sí.
- Són més barates que les zeolites.

Els resultats obtinguts fins al moment són:

- La piroexpansió de dues vermiculites procedents del Brasil, quan s'esclafen ràpidament a 1000 °C durant dos minuts donen lloc a un producte expandit i lleuger constituït per una mescla de fases. L'aparició d'aquesta mescla de fases, pot ser deguda a reaccions entre la mateixa vermiculita i/o a possibles estratificacions amb ella
- L'estructura del filosilicat i l'aparició de noves fases minerals no és un procés homogeni en la mostra. La presència de molècules d'aigua retingudes dins l'espai de les capes, després de l'exfoliació, també és freqüent.
- La formació d'un mineral, a altes temperatures, té lloc sense pèrdua de massa de la mostra i el volum generat està relacionat amb la temperatura utilitzada.
- L'índex d'exfoliació està directament relacionat amb la composició de la mostra i amb la forma en que estan organitzats els minerals en l'estructura. Així mateix, influeix el volum d'aigua present en l'interior de l'estructura.
- Les millors exfoliacions s'obtenen, a termes de superfície específica i resistència mecànica de la mostra, amb altes temperatures i durant un curt interval de temps. Els millors valors del factor d'exfoliació s'aconsegueixen variant els paràmetres que controlen la massa específica aparent de cada mostra.
- La hidrofobització en una atmosfera hidrofobitzant, presenta els millors resultats en termes de capacitat d'adsorció de l'àcid olèic, consum de reactiu i superfície específica, comparada amb les tècniques d'hidrofobització per immersió i aspiració
- La superfície de les capes tetraèdriques de la mostra, amb les seves ondulacions naturals a escala atòmica, proporciona més lloc d'adsorció i majors possibilitats de reacció dels oxígens de la capa tetraèdrica.

- La mostra de vermiculita del Brasil, exfoliada i hidrofobitzada adsorbeix una massa més elevada de d'àcid olèic i en u temps de contacte més baix que la turba. Es tracta, per tant d'un bon producte adsorbent d'àcids grassos.

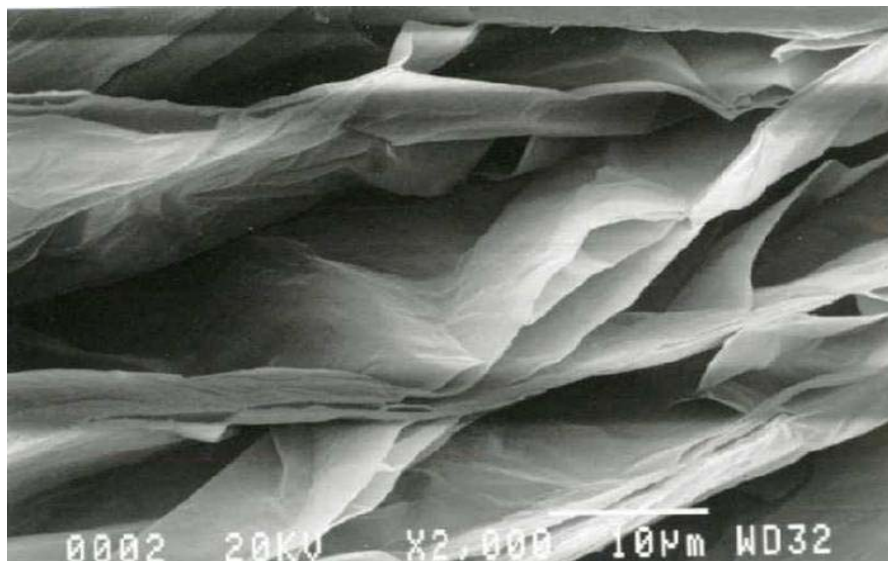
- L'aprofitament de mostres de vermiculita de 0.417 mm de diàmetre de porus obra una porta pera l'utilització d'adsorbents amb rendiments més elevats i més barats.

Actualment, s'estan realitzant les mateixes investigacions amb vermiculites procedents de diferents procedències geogràfiques i geològiques de diferent composició.

Aquests resultats, són innovadors perquè amb ells es posa de manifest l'aplicació d'unes vermiculites que, per la seva mida, no tenen valor comercial, i també es dóna explicació científica als processos implicats.

Pel que fa a les investigacions de les vermiculites i la seva utilització per a netejar les aigües contaminades amb els vessaments del Prestige:

- Es disposa de vermiculites exfoliades i hidrofobitzades capaces d'adsorbir fins a un 90% de compostos aromàtics i àcids olèics.
- Es continua amb l'optimització dels processos de piroexpansió (exfoliació) i hidrofobització, però funcionen al laboratori.
- Es requereix un prototip per provar-lo en un laboratori i després dissenyar un altre per provar-lo i implantar-lo a escala industrial.



**Fotografia 2.** Vermiculites exfoliades



## **QUANTITAT DE COMPOSTOS AROMÀTICS ELIMINATS PER ADSORCIÓ EN ADSORBENTS INORGÀNICS**

L'adsorció de compostos aromàtics per adsorbents orgànics, com per exemple el carbó actiu i les partícules sintètiques de les resines, és una tècnica comú de separació. Els adsorbents orgànics tenen una alta afinitat per als compostos aromàtics, inversament, els adsorbents inorgànics tenen una afinitat adsorbent feble cap a aquests compostos.

En aquest estudi s'utilitza el gel de sílice (SG) i les partícules de la zeolita (HSZ) com a adsorbents del benzotiofè i la naftalina dissolts en iso-octà. Les isoterms d'adsorció indiquen l'adsorció reversible de partícules inorgàniques.

El resultat d'aquest estudi demostren que el gel de sílice, en tenir major àrea superficial i una mida de porus més petita que la zeolita, adsorbeix més quantitat de naftalina i benzotiofè.

Cal remarcar que el tractament de calor (800 °C) del gel de sílice canvia les característiques de l'adsorció d'aquests adsorbats, el grau dels quals depèn de la temperatura del tractament de calor i de les concentracions.

## ELIMINACIÓ DE COMPOSTOS HIDROFÍLICS DE L'AIGUA EN POLÍMERS ORGÀNICS. PART II: Comportament de l'adsorció en aigües industrials

En processos de tractament d'aigües potables l'utilització del carbó actiu com a adsorbent per eliminar substàncies orgàniques és força comú. Com que els costos de la reactivació del carbó actiu són relativament elevats i com que algunes substàncies hidrofíliques són poc adsorbides en carbó actiu, necessitem adsorbents alternatius. Un d'aquests adsorbents és el Lewait EP 63. La seva àrea superficial (1000-1400 m<sup>2</sup>/g) és comparable a la del carbó actiu (1000 m<sup>2</sup>/g), per tant, és capaç d'eliminar contaminants en un rang de concentracions relativament alt.

Els objectius de l'estudi eren avaluar l'ús de la resina Lewait EP 63 pel tractament d'aigües residuals industrials i comparar els resultats obtinguts amb els del carbó actiu F-300.

Els resultats obtinguts són:

- En concentracions baixes de substàncies orgàniques el polímer Lewait EP 63 no adsorbeix, mentre que el carbó activat adsorbeix.
- Si augmentem la càrrega contaminant de l'aigua residual, augmenta fortament l'adsorció amb el Lewait EP 63.
- El Lewait EP 63 mostra una adsorció selectiva per grups específics de les substàncies orgàniques.
- En general, el polímer Lewait EP 63 va mostrar una capacitat més baixa d'adsorció que el carbó actiu F-300, tot i així, es va observar una selectivitat d'adsorció per part d'aquest polímer. Això pot ser avantatjós per una aplicació tècnica en la qual les substàncies orgàniques hagin de ser retirades específicament.

La selectivitat del polímer per l'adsorció del material orgànic es pot impermeabilitzar per espectroscopia de fluorescència. Els compostos fluorescents del tipus NOM no eren adsorbits pel polímer Lewait EP 63.

Nom treball	Adsorbent	Compost eliminat	Capacitat d'eliminació	Referència
<p>Eliminació de fenol utilitzant adsorbents obtinguts a partir de llots de depuradora</p>	<p>Llots de depuradora</p>	<p>Fenol</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 100 ml dissolució de concentració inicial 100 mg/l de fenol.</li> <li>- relació adsorbent/adsorbat constant 0.5g/100ml</li> <li>- S'arriba al 99% del màxim nivell d'adsorció</li> </ul>	<p>Gonzalez L. at al. (2001)</p>
	<p>Amberlite XAD-2, XAD-4 i XAD-8 Amberlite 252-© Lewait OC-1064</p>	<p>Coure, zinc i fenols</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dissolució 100 mg Cu/l la resina Amberlta 252-C dóna una capacitat d'adsorció de 2.04 meq Cu/ml resina</li> <li>- dissolució 100 mg Zn/ml la resina Amerlita 252-C dóna</li> </ul>	<p>Marañon E. L. at al. (2002)</p>

<p>Eliminació conjunta de metalls i fenols per adsorció / intercanvi iònic</p>	<p>Duolite 37 ES 863</p>		<p>un acapacitat d'adsorció 1.74 meq Zn/ml resina - dissolució 1000 mg fenol/l la resina XAD-4 dóna una capacitat d'adsorció 0.48 meq fenol/ml resina -en mescles la capacitat d'adorció disminueix 15-17% - dissolució 1000 mg fenol/l, 100 mg Cu/l, 100 mg Zn/ml la resina XAD-4 dóna una capacitat d'adsorció 0.60 meq fenol/ml resina</p>	
<p>N-octadecilpectinamida, un adsorbent hidrofòbic</p>	<p>N-ocadecilpectinamida</p>	<p>Molècules no polars i molècules polars amb</p>	<p>- actualment només s'ha determinat que</p>	<p>Synystya A. at al. (2004)</p>

basat en la pectina de la fruita cítrica		grups apolars	aquest adsorbent elimina compostos apolars i el polars amb grups apolars. No s'ha determinat en quina proporció.	
La fulla de azadirachta com adsorbent eficaç per a l'eliminació de tints: estudi amb solucions aquoses de vermell del Congo	Fulla d'azadirachta	Tints orgànics	- capacitat d'adsorció 8.76 mg/g	Bhattacharyya K. G. At al (2004)
La universitat d'Oviedo investiga un mineral que frena l'acció dels hidrocarburs	Vermiculita	Hidrocarburs aromàtics i derivats de l'àcid oleic	- 90% del compostos aromàtics i els derivats de l'àcid olèic presents en un vessament	Marcos C. at al. (2003)
Quantitat de compostos aromàtics eliminats per adsorció en adsorbents	Gel de sílice i zeolita	Compostos aromàtics	- capacitat d'adsorció 6.23 mg/g	Furuya E. at al. (2004)

inorgànics				
Eliminació de compostos hidrofílics de l'aigua amb polímers orgànics. Part II: comportament de l'adsorció d'aigües residuals industrials	Lewait EP 63	Substàncies orgàniques	- no determina la capacitat d'eliminació, només és un estudi del comportament de l'adsorció.	Frimel F. H. at al. (2002)

## **4. CONCLUSIONS**

## 4. Conclusions

- El carbó actiu és l'adsorbent d'ús gairebé exclusiu en el tractament d'aigües potables i en el tractament terciari d'aigües residuals.
- Un altre tipus d'adsorbent que actualment s'està utilitzant, són les resines macromoleculares. Les **avantatges** que presenten respecte el carbó actiu:
  - Durant la síntesi, es poden controlar diferents aspectes com els grups funcionals, la capacitat d'adsorció i la mida del porus, fet que fa que siguin adsorbents selectius.
  - Es poden regenerar in situ.
  - La regeneració, es fa mitjançant solucions aquoses d'àcids i bases que poden reutilitzar-se varies vegades. Aquest fet fa que sigui més barata que la regeneració del carbó actiu (procés de combustió).

### Els inconvenients:

- No compleixen el criteri d'un adsorbent capaç d'eliminar una àmplia varietat de compostos, poden aplicar-se en l'eliminació d'un únic contaminant en particular.
  - La regeneració de resines amb matrius de caràcter aromàtic, resulta difícil per la forta atracció de les molècules aromàtiques per la matriu. S'ha solucionat amb resines acríliques.
- Escollint una zeolita o una argila adient, es pot efectuar una adsorció molt selectiva en funció del diàmetre del porus. És per aquest motiu que són considerades tamisos moleculars.
  - Les noves tendències, es basen en l'investigació de nous adsorbents d'origen natural de baix cost, tant en la producció com en la reactivació.



## **5. BIBLIOGRAFIA**

## 5. Bibliografía

### LLIBRES

- American water works association.(2002). *Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministros de agua comunitaria*. McGraw-Hill profesional.
- Clark M.R., W. Lykins B. (1991). *Granular activated carbon. Design, operation and cost*. Lewis Publishers.
- Degrémont. (1979). *Manual tecnico del agua*. Degrémont.
- Doménech X. (1995). *Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes*. Miraguano Ediciones.
- Faust D.S, Aly M.O. (1987). *Adsorption processes for water treatment*. Butterworths
- Frank N. Kemmer, John McCallion. (1982). *Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*. McGraw-Hill.
- Graham Solomons T.W. (1999). *Química orgánica*. Limusa Wiley
- Metcalf & Eddy. (1995). *Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. McGraw-Hill
- Metcalf & Eddy. (1977). *Tratamiento y depuración de las aguas residuales*. Labor, S.A.
- Pérez López J. i Espigares Garcia M. (1999). *Estudio sanitario del agua*. Editorial Universidad de Granada.

- Ramalho R.S. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté, S.A.
- Seyha. E. (1997). *Química orgánica. Estructura y reactividad*. Reverté, s.a

## ARTICLES

- Bhattacharyya K. G. and Sharma A.. (2004). Azadirachta indica leaf powder as an affective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *Journalm of Environmental Management*. 71 (3): 217-229
- Frimmel F. H., Assenmacher M., Kumke M. U., Specht C., Abbt-Braun G. and Gräbe G. (2002). Remolval of hydrophilic compounds from water with organic polymers. Part II: Adsorption behavior of industrial wasterwater. *Chemical Engineering and Processing*. 41 (9): 731-736
- Frimmel F. H., Assenmacher M., Sörensen M., Abbt-Braun G. And Gräbe G. (1999). Removal of hydrophilic pollutants from water with organic adsorption polymers. Part I: adsorption behaviour of selected model compounds. *Chemical Engineering and Processing*. 38 (4-6): 601-609
- Furuya E., Sato K., Kataoka T., Horiguchi T. and Otake Y. (2003). Amount of aromatic compounds adsorbed on inorganic adsorbents. *Separation and Purification Technology*.
- González L., Calvo L. F., Otero M., García A. I., Morán A.. (2001). Eliminación de fenol utilizando adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora. *Tecnología del agua, captación, tratamiento y depuración del agua y el su impacto ambiental*. (208): 34-38

- Marañón E., Castellón L., Monster T. i Sastre H. (2002). Eliminación conjunta de metales y fenoles por adsorción/intercambio iónico. Tecnología del agua, captación, tratamiento y depuración del agua y el su impacto ambiental (229): 24-28
- Synytsya A., Copíková J., Marounek M., Mlouchová P., Sihelníková L., Skoblyya S., Havlátová H., Matejka P., Maryska M. and Machovic V. (2004). N-octadecylpectinamide, a hydrophobic sorbent based on modification of highly methoxylated citrus pectin. Carbohydrate Polymers. 56 (2):169-179

## DICCIONARIS

<http://www2.upc.es/slt/vocabularis/>

<http://www.termcat.net/cercaterm/>

<http://www.grec.net/home/cel/dicc.htm>

## REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

<http://bibliotecnica.upc.es/FullsAcces/inici.asp>

## WEBS

[http://jabonesydetergentes.tripod.com/Impacto\\_Ambiental.html](http://jabonesydetergentes.tripod.com/Impacto_Ambiental.html)

<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A5-163.html>

<http://www.lenntech.com/espanol/adsorcion.htm>

<http://www.chem.arizona.edu/tpp/adsorcioneq.pdf>

<http://www.lenntech.com/espanol/adsorcion.htm>

<http://www.aapspharmscitech.org/scientificjournals/pharmscitech/volume2issue1/056/manuscript.htm>

<http://www.activated-carbon.com>

<http://www.lentech.com/español/adsorcion.htm>

<http://www.acsmedioambiente.com/LoNuevo/INTRODUCCION%20A%20LOS%20CARBONES%20ACTIVADOS.htm>

[http://www.chemicalgallery.com/produccion/contenido/multi-](http://www.chemicalgallery.com/produccion/contenido/multi-idioma/producte_buscador/cusacdror_producte.asp?codigo_categoria=0&nivell_inici=0)

[idioma/producte\\_buscador/cusacdror\\_producte.asp?codigo\\_categoria=0&nivell\\_inici=0](http://www.chemicalgallery.com/produccion/contenido/multi-idioma/producte_buscador/cusacdror_producte.asp?codigo_categoria=0&nivell_inici=0)

[&framesup=1&framelat=1&totes\\_categories=1&llistat=0&buscador=1&busqueda\\_categories=0&formulari=0&ref=g\\_filtracion\\_ca&concepte=Carbon%20Activo](#)  
<http://www.clarimex.com>  
<http://www.estrucplan.com.ar/Articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=772>  
[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)  
[www.biblotecnica.es](http://www.biblotecnica.es)  
[www.calgoncarbon.com/products/acyivated/index.html](http://www.calgoncarbon.com/products/acyivated/index.html)  
[www.agualatinoamerica.com](http://www.agualatinoamerica.com)  
<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-247.html>  
[http://www.hazmat.dot.gov/erg2000/sp\\_erg2000/sp\\_2001.htm](http://www.hazmat.dot.gov/erg2000/sp_erg2000/sp_2001.htm)  
<http://www.supercable.es/~urso/filtroca.htm>  
<http://www.conacyt.ciateq.mx/publicaciones/RN0797.pdf>  
[http://www.tecnociencia.es/especiales\\_intercambio\\_ionico/clasificación.htm](http://www.tecnociencia.es/especiales_intercambio_ionico/clasificación.htm)  
<http://monografias.com/trabajos/zeolitas/zeolitas.shtml>  
[http://www.iqe.es/es/html/prod\\_zeolitas.shtml?navprod3](http://www.iqe.es/es/html/prod_zeolitas.shtml?navprod3)  
<http://www.bza.org/zeolites.html>  
<http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm>  
[http://geo00l.geol.uniovi.es/~cmarcos/investigación\\_vermiculitas.html](http://geo00l.geol.uniovi.es/~cmarcos/investigación_vermiculitas.html)  
<http://buscador.lycos.es/searchFrame/searchframe.html?url=http%3A%2F%2Fwww.geol.uniovi.es%2F%7Ecmarcos&query=cmarcos%2Bvermiculitas&SITE=es&cat=loc&qstr=query%3Dcmarcos%2Bvermiculitas%26SITE%3Des%26cat%3Dloc%26matchmode%3Dand%26idx%3Dall%26family%3Doff%26enc%3Dutf-8>  
[http://buscador.terra.com.ar/argentina/economia\\_y\\_negocios/empresas/quimicos/quimicos4.html](http://buscador.terra.com.ar/argentina/economia_y_negocios/empresas/quimicos/quimicos4.html)  
[http://www.segemar.gov.ar/P\\_Oferta\\_Regiones/Oferta/Arcillas/Usos%20y%20especificaciones/Usos%20y%20especificaciones.htm](http://www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones/Oferta/Arcillas/Usos%20y%20especificaciones/Usos%20y%20especificaciones.htm)  
<http://www.bmg.vmv.se/samarbeta/D20/MH02-14.htm>  
<http://www.mgem.com/Empresas.asp?mnusic=11>  
<http://www.aquapurificación.com/filtrantes.htm>  
<http://www.montes.upm.es/DptoSlivoposcicultura/Edafologia/guia/Fichas/antracita.html>  
[http://www.cnpdia.embrapa.br/informativos/CT14\\_96.pdf](http://www.cnpdia.embrapa.br/informativos/CT14_96.pdf)  
<http://www.ucm.es/info/crismine/Pagina%20web/BENTONITA.htm>

[http://www.segemar.gov.ar/P\\_Oferta\\_Regiones/Oferta/Arcillas/Usos%20y%20especificaciones/Usos%20y%20especificaciones.htm](http://www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones/Oferta/Arcillas/Usos%20y%20especificaciones/Usos%20y%20especificaciones.htm)

<http://www.atsdr.edc.gov/es>

