RESUM

El projecte que es presenta en aquest document té com a finalitat l'estudi de la resina polimèrica Macronet MN-200 com a material adsorbent de compostos orgànics fenòlics presents en efluents industrials.

Per tal d'estudiar-ne el comportament al llarg del procés d'adsorció s'ha analitzat tant la branca de l'equilibri com de la cinètica, juntament amb estudis d'adsorció en columna a escala de laboratori. Els compostos usats han estat el fenol, com a compost orgànic fenòlic, i l'anilina, degut a la seva habitual presència en efluents continents de fenol. De la mateixa manera, s'ha analitzat el comportament del carbó actiu com a material adsorbent de referència.

En l'estudi de l'equilibri s'han emprat les isotermes d'adsorció per tal de modelitzar les dades experimentals. Aquestes isotermes mostren la distribució de l'adsorbat entre la fase adsorbida i la solució a l'equilibri a una temperatura determinada.

Pel que fa a la cinètica d'adsorció s'ha estudiat tant des del punt de vista macroscòpic com microscòpic. El primer es basa en una interpretació química on els models estudiats segueixen equacions cinètiques de diferent ordre. El segon es basa en una aproximació molecular que serveix per identificar l'etapa limitant del procés d'adsorció.

Els estudis d'adsorció en columna pretenen ser una primera aproximació als tractaments convencionals i mostren l'evolució de la concentració d'un efluent contaminat després de fer-lo passar per una columna que conté un llit filtrant de material adsorbent. Així mateix, s'ha estudiat la recuperació del contaminant de les columnes saturades mitjançant processos d'elució amb dissolucions de metanol.

Els resultats mostren que, mentre el carbó actiu presenta majors valors de capacitat d'adsorció tant pel fenol com per l'anilina, la resina MN-200 presenta majors valors de recuperació en el procés de regeneració.

SUMARI

RESUM 1

SUMARI 3

ÍNDEX DE FIGURES 5

ÍNDEX DE TAULES 8

1. GLOSSARI 11

2. INTRODUCCIÓ 15

2.1. Origen del projecte 15
2.2. Objectius del projecte 15
2.3. Abast del projecte 16

3. PROBLEMÀTICA DE LA CONTAMINACIÓ DE L'AIGUA 17

3.1. Aigües residuals: efluents industrials 17
3.2. Compostos orgànics fenòlics 18
3.3. Anilina 20
3.4. Marc legal de la contaminació de l'aigua 21

4. PROCESSOS DE SEPARACIÓ SÒLID – LÍQUID: ADSORCIÓ 23

4.1. Introducció 23
4.1.1. Tipus d'adsorció 24
4.1.2. Factors característics dels processos d'adsorció 24
4.2. Equilibri d'adsorció 26
4.2.1. Isoterma de Langmuir 27
4.2.2. Isoterma de Freundlich 28
4.2.3. Isoterma de Temkin 29
4.2.4. Model P-Factor 30
4.2.5. Model empíric i ampliat de Freundlich (EEFM) 30
4.2.6. Model modificat i ampliat de Langmuir (MELM) 31
4.3. Cinètica de l'adsorció 32
4.3.1. Models Macroscòpics 34
4.3.2. Models Microscòpics 35
4.4. Adsorció en columna 37
4.4.1. Model de Thomas 40
4.4.2. Model de Yoon-Nelson 40
4.4.3. Model BDST 41

5. PART EXPERIMENTAL 43
5.1. Materials adsorbents usats 43
5.1.1. Resina polimèrica Macronet MN-200 43
5.1.2. Carbó actiu Filtrasorb F400 44
5.2. Tipus d'experiments realitzats 45
5.2.1. Experiments d'equilibri en batch 45
5.2.2. Experiments cinètics 47
5.2.3. Experiments en columna 48
5.3. Espectroscòpia ultraviolada 49
5.3.1. Fonaments de l'espectrofotòmetre 50
5.3.2. Determinació de fenol i anilina 50
5.4. Resultats 51
5.4.1. Equilibri d'adsorció 51
5.4.2. Cinètica de l'adsorció 58
5.4.3. Adsorció en columna 66
6. ESTUDI ECONÒMIC 79
7. IMPACTE AMBIENTAL 85
CONCLUSIONS 87
AGRAÏMENTS 89
BIBLIOGRAFIA 91
Referències bibliogràfiques 91
Bibliografia complementària 93

ÍNDEX DE FIGURES

Fig.3.1 Representació de l'estructura del fenol. 19

Fig. 3.2 Representació de l'estructura de l'anilina. 20

Fig. 4.1 Esquema dels mecanismes d'adsorció en un material porós [Serarols Font, J., 2001]. 33

Fig. 4.2 Corba de ruptura de l'adsorció en columna. 38

Fig. 4.3 Sistema d'adsorció en columna sobre llit fix en sèrie. 39

Fig. 5.1 Resina polimèrica Macronet MN-200. 43

Fig. 5.2 Carbó actiu granular Filtrasorb F400. 44

Fig. 5.3 Experiment batch en funcionament. 46

Fig. 5.4 Esquema de funcionament dels experiments cinètics [Caetano, M.L., 2008]. 47

Fig. 5.5 Esquema de funcionament dels experiments en columna [Caetano, M.L., 2008]. 48

Fig. 5.6 Espectrofotòmetre UV-Vis. 49

Fig. 5.7 Espectres de dissolucions de fenol i anilina 50 mg/L i bicomponent 50/50 mg/L. 50

Fig. 5.8 Isotermes de Temkin i dades experimentals pel fenol en la resina MN-200 i el carbó actiu. 53

Fig. 5.9 Isotermes de Temkin i dades experimentals per l'anilina en la resina MN-200 i el carbó actiu. 53

Fig. 5.10 Isotermes bicomponent i dades experimentals pel fenol amb la resina MN-200 i el carbó actiu. 56

Fig. 5.11 Isotermes bicomponent i dades experimentals per l'anilina amb la resina MN-200 i el carbó actiu. 56

Fig. 5.12 Isotermes i dades experimentals pel fenol amb la resina MN-200 amb les isotermes respectives dels sistemes bicomponent. 57

Fig. 5.13 Isotermes i dades experimentals per l'anilina amb la resina MN-200 amb les isotermes respectives dels sistemes bicomponent. 57

Fig. 5.14 Evolució de la concentració de fenol en funció del temps pel carbó actiu en dissolucions de 10, 25 i 50 mg/L. 58

Fig. 5.15 Evolució de la concentració d'anilina en funció del temps pel carbó actiu en dissolucions de 10, 25 i 50 mg/L. 58

Fig. 5.16 Evolució de la concentració de fenol en funció del temps per la resina MN-200 i el carbó actiu amb 50 mg/L. 60

Fig. 5.17 Evolució de la concentració d'anilina en funció del temps per la resina MN-200 i el carbó actiu amb 50 mg/L. 60

Fig. 5.18 Evolució de la concentració de fenol en funció del temps per la resina MN-200 i el carbó actiu en un sistema bicomponent 50/50 mg/L. 63

Fig. 5.19 Evolució de la concentració d'anilina en funció del temps per la resina MN-200 i el carbó actiu en un sistema bicomponent 50/50 mg/L. 63

Fig. 5.20 Evolució de la concentració de fenol en funció del temps per la resina MN-200 en una dissolució 50 mg/L i una dissolució bicomponent 50/50 mg/L. 64

Fig. 5.21 Evolució de la concentració d'anilina en funció del temps per la resina MN-200 en una dissolució 50 mg/L i una dissolució bicomponent 50/50 mg/L. 64

Fig. 5.22 Corbes de ruptura pel fenol amb la resina MN-200 a diferents cabals. 67

Fig. 5.23 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes pel fenol amb la resina MN-200 i el carbó actiu. 68

Fig. 5.24 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes per l'anilina amb la resina MN-200 i el carbó actiu. 69

Fig. 5.25 Dades experimentals de l'elució de fenol per la resina MN-200 i el carbó actiu. 71

Fig. 5.26 Dades experimentals de l'elució de l'anilina per la resina MN-200 i el carbó actiu. 71

Fig. 5.27 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes pel fenol d'un sistema bicomponent amb la resina MN-200 i el carbó actiu. 73

Fig. 5.28 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes per l'anilina d'un sistema bicomponent amb la resina MN-200 i el carbó actiu. 74

Fig. 5.29 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes pel fenol en un sistema monocomponent i un de bicomponent amb la resina MN-200 i el carbó actiu. 75

Fig. 5.30 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes per l'anilina en un sistema monocomponent i un de bicomponent amb la resina MN-200 i el carbó actiu. 76

Fig. 5.31 Dades experimentals de l'elució de fenol d'un sistema bicomponent per la resina MN-200 i el carbó actiu. 76

Fig. 5.32 Dades experimentals de l'elució d'anilina d'un sistema bicomponent per la resina MN-200 i el carbó actiu. 77

ÍNDEX DE TAULES

Taula 5.1 Característiques físiques i químiques de la resina Macronet MN-200 [Purolite, 2002]. 44

Taula 5.2 Característiques físiques i químiques del carbó actiu Filtrasorb F400 [Lozano i Rovira, 2003]. 45

Taula 5.3 Paràmetres dels models de les isotermes per la resina MN-200 i el carbó actiu. 52

Taula 5.4 Paràmetres dels models de les isotermes bicomponent per la resina MN-200 i el carbó actiu. 55

Taula 5.5 Temps de vida mitja i percentatge de recuperació de fenol i anilina en carbó actiu per dissolucions de 10, 25 i 50 mg/L. 59

Taula 5.6 Paràmetres dels models cinètics calculats a partir de les dades experimentals per una concentració de 50 mg/L per la resina MN-200 i el carbó actiu. 61

Taula 5.7 Paràmetres cinètics dels models HPDM i SPM calculats a partir de les dades experimentals per una concentració de 50 mg/L per la resina MN-200 i el carbó actiu. 62

Taula 5.8 Paràmetres dels models cinètics calculats a partir de les dades experimentals pels sistemes bicomponent de 50/50 mg/L per la resina MN-200 i el carbó actiu. 65

Taula 5.9 Paràmetres cinètics dels models HPDM i SPM calculats a partir de les dades experimentals pels sistemes bicomponent de 50/50 mg/L per la resina MN-200 i el carbó actiu. 66

Taula 5.10 Paràmetres dels models de l'adsorció en columna pel fenol i l'anilina en la resina MN-200 i el carbó actiu. 70

Taula 5.11 Resultats de les elucions de fenol i anilina per la resina MN-200 i pel carbó actiu. 72

Taula 5.12 Paràmetres dels models de l'adsorció en columna pel fenol i l'anilina d'un sistema bicomponent en la resina MN-200 i el carbó actiu. 75

Taula 5.13 Resultats de les elucions de fenol i anilina d'un sistema bicomponent per la resina MN-200 i pel carbó actiu. 77

Taula 6.1 Costos dels recursos humans. 79

Taula 6.2 Costos de la part experimental. 82

Taula 6.3 Altres costos 82

Taula 6.4 Pressupost del projecte. 83

1. GLOSSARI

A: paràmetre de la isoterma de Temkin

a: coeficient estequiomètric

a': paràmetre correlatiu empíric

a'': paràmetre de l'eficiència sinèrgica (g/mg)

Abs: absorbància

Abs_{269}: absorbància a la longitud d'ona 269 nm

Abs_{284}: absorbància a la longitud d'ona 284 nm

b: capacitat màxima de l'adsorbent (mg/g)

b': paràmetre correlatiu empíric

b'': paràmetre de l'eficiència sinèrgica

BV: volum de llit filtrant

C: concentració de solut a la fase líquida (mg/L)

C_0: concentració inicial de solut a la fase líquida (mg/L)

CA: carbó actiu

$C_{anilina}$: concentració d'anilina a la fase líquida (mg/L)

C_e: concentració de solut a la fase líquida a l'equilibri (mg/L)

C_{fenol}: concentració de fenol a la fase líquida (mg/L)

C_r: concentració total de solut a la fase sòlida (mg/L)

C_{s0}: concentració inicial de solut a la fase líquida a la superfície de la partícula adsorbent (mg/L)

C_t: concentració de l'efluent a l'instant t (mg/L)

D_e: coeficient de difusió efectiu (m^2/s)

EEFM: model empíric i ampliat de Freundlich

h: alçada del llit filtrant de la columna (cm)

HPDM: model de difusió de partícula homogènia

I: intensitat de llum monocromàtica emergent

I_0: intensitat de llum monocromàtica incident

k_1: constant cinètica de pseudo primer ordre (min^{-1})

k_2: constant cinètica de pseudo segon ordre (g/mg/min)

K_{BDST}: constant de la ràtio d'adsorció (mL/mg/min)

K_F: constant d'equilibri de Freundlich

K_L: constant d'equilibri de Langmuir (L/mg)

k_m: coeficient de transferència de matèria (m/s)

k_s: constant cinètica de la reacció química (m/s)

K_T: constant d'equilibri de Temkin

K_{Th}: constant de Thomas (mL/mg/min)

K_{YN}: constant de Yoon-Nelson (min^{-1})

l: distància recorreguda per la llum en la dissolució (cm)

M: Massa d'adsorbent (g)

MELM: model modificat i ampliat de Langmuir

n: paràmetre empíric de la isoterma de Freundlich

N_0: capacitat d'adsorció (mg/L)

P: factor correlatiu del model P-Factor

Q: flux volumètric (mL/min)

q_0: capacitat d'adsorció (mg/g)

q_e: concentració de solut a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g)

q_t: concentració de solut a la fase sòlida a l'instant t (mg/g)

q_{total}: quantitat total de contaminant adsorbit per unitat de massa d'adsorbent (mg/g);

r: radi de la partícula adsorbent (m)

R': constant dels gasos (8,314 J/K/mol)

R^2: coeficient de determinació

SD: desviació estàndard

SPM: model de nucli sense reaccionar

T: temperatura (K)

t: temps (s)

$t_{1/2}$: temps de vida mitja (min)

u: velocitat lineal de l'influent a la columna (cm/min)

V: volum de la dissolució (L)

V_{filt}: volum filtrat (mL)

V_t: volum d'efluent filtrat a l'instant t (mL);

X: conversió de l'adsorbent

α: constant d'Elovich (mg/g/min)

β: constant d'Elovich (g/mg)

ε: absortivitat específica (L/mg/cm)

$\varepsilon_{269}^{fenol}$: absortivitat específica pel fenol a la longitud d'ona 269 nm (L/mg/cm)

$\varepsilon_{284}^{fenol}$: absortivitat específica pel fenol a la longitud d'ona 284 nm (L/mg/cm)

$\varepsilon_{269}^{anilina}$: absortivitat específica per l'anilina a la longitud d'ona 269 nm (L/mg/cm)

$\varepsilon_{284}^{anilina}$: absortivitat específica per l'anilina a la longitud d'ona 284 nm (L/mg/cm)

θ: eficiència sinèrgica

τ: temps requerit per arribar al 50% de saturació (min)

χ^2: khi quadrat

2. INTRODUCCIÓ

2.1. Origen del projecte

L'augment de la demanda d'aigua com a eina per l'impuls econòmic per part de les indústries ha contribuït notablement a la sobreexplotació dels recursos hídrics que, juntament amb la contaminació associada, ha conduït a un deteriorament important dels mateixos.

Una de les indústries que hi ha contribuït és la farmacèutica. La caracterització d'un efluent industrial farmacèutic pot mostrar presència de sals solubles com ara clorurs i sulfats, fòsfor, amoníac, nitrogen orgànic, olis i greixos, fenols, etc. És aquest últim grup de contaminants el que ha motivat que una empresa del sector farmacèutic mostri interès en la reducció de les seves concentracions en els efluents així com la possibilitat de recuperar-los.

2.2. Objectius del projecte

L'objectiu principal d'aquest projecte, doncs, és avaluar la resina polimèrica Macronet MN-200 com a material adsorbent de compostos orgànics fenòlics presents en efluents industrials.

Per tal de dur a terme aquesta avaluació es fixaran altres objectius més específics que permetran arribar a una conclusió general. Aquests objectius específics són:

- Avaluar la capacitat d'adsorció de la resina.
- Avaluar el mecanisme que controla el procés d'adsorció des del punt de vista cinètic.
- Avaluar el comportament dinàmic d'adsorció en columna.
- Avaluar la capacitat de regeneració i recuperació de solut de la resina.

2.3. Abast del projecte

L'abast d'aquest projecte és la definició i aplicació de diferents mètodes experimentals que permeten avaluar la resina polimèrica Macronet MN-200 com a material adsorbent de compostos orgànics fenòlics presents en efluents industrials.

3. PROBLEMÀTICA DE LA CONTAMINACIÓ DE L'AIGUA

Fa molt de temps que l'ésser humà aboca els residus que genera en les seves activitats a l'aire, el sòl i els recursos hídrics. En la gran majoria d'aquestes activitats els residus no reben un tractament adequat abans de ser emesos i això en causa la contaminació del medi receptor, afectant les aigües superficials i les aigües subterrànies al mateix temps que en degrada els ecosistemes.

Els països desenvolupats han patit històricament una sèrie de problemes relacionats amb la qualitat de l'aigua causats per patògens, eutrofització, metalls pesants, acidificació, compostos orgànics, microcontaminants i sediments procedents dels residus d'origen municipal, industrial i agrícola. En les últimes dècades, països emergents com ara Brasil, Xina o la Índia estan patint conseqüències similars. En d'altres països en vies de desenvolupament, la contaminació de l'aigua continua sent un gran problema, convertint-se en una de les principals causes d'unes condicions de vida precàries i una mala salut [UNESCO - WWAP, 2006].

3.1. Aigües residuals: efluents industrials

Tot i que l'ús industrial de l'aigua és molt inferior a l'ús agrícola, l'impacte negatiu sobre el medi aquàtic dels efluents industrials és ben contrastat. Un dels principals problemes que presenten aquests efluents són les elevades concentracions de contaminants que contenen.

A diferència de les aigües residuals urbanes, de caracterització força homogènia, les aigües residuals industrials poden presentar una composició variada en funció del tipus d'indústria de la qual provinguin i dels processos en els que s'usi.

A la indústria l'aigua s'utilitza com a matèria primera, com a mitjà de producció, per refredar, per rentar, etc. A mesura que l'aigua recorre els diferents processos de producció, les característiques físiques, químiques i biològiques d'aquesta es van modificant i la càrrega de contaminants augmenta, convertint-la així en no apta per ser abocada al medi receptor pertinent i obligant a introduir una etapa de tractament prèvia al seu abocament.

A l'hora de realitzar l'abocament d'aquestes aigües residuals, es poden donar diferents casos pel que fa al seu tractament previ i al seu destí. L'efluent industrial pot anar a parar directament al riu o al mar, pot abocar-se al clavegueram on pot donar-se el cas que els

residus no siguin tractats o que vagin a parar a una planta de tractament d'aigües municipal o, finalment, pot ser tractat a la mateixa planta.

En aquells casos en que l'efluent industrial no rep un tractament adequat abans de ser retornat al medi es corre el risc de patir alteracions en la qualitat de l'aigua que poden induir a problemes higiènics, econòmics i estètics. La dilució de l'efluent en el medi receptor pot no ser suficient per reduir les concentracions dels contaminants fins valors raonables. L'efecte acumulatiu i la interacció que es pot donar entre contaminants de diferents abocaments també s'han de tenir en compte.

Així doncs, per tal de prevenir els efectes negatius dels efluents industrials, neix a la *Conferència de las Nacions Unides sobre el Medi Ambient i el Desenvolupament* celebrada a Río de Janeiro el principi de les 3P ("Polluter Pays Principle"), o dit d'una altra manera "qui contamina paga". Aquest principi establia que el contaminador potencial havia d'actuar per tal de prevenir la contaminació i que, aquells que en causessin, havien de pagar per tal de mitigar-ne els efectes produïts. Avui en dia el concepte de les 3P ha evolucionat i es considera que la prevenció de la contaminació és rentable ("Pollution Prevention Pays"), una bona gestió ambiental es pot traduir en una millora dels processos de producció, una major eficiència i una major competitivitat.

3.2. Compostos orgànics fenòlics

Els compostos fenòlics són un gran grup de compostos, químicament diversos, que tenen en comú la presència d'un anell aromàtic amb un o més grups hidroxil a la seva estructura i que poden presentar, a més, altres tipus de grups funcionals com per exemple els esters, èters, grups alquil, grups halogenats, grups nitro, etc. Dins d'aquest grup, un dels compostos més estudiats és el fenol.

Aquest tipus de compostos s'alliberen al medi com a conseqüència del seu ús en processos industrials, així com per la seva presència en productes de consum habitual. La persistència d'aquests compostos en les diferents matrius ambientals, així com les transformacions que hi pateixen, depenen principalment de les propietats físiques i químiques de cada grup de derivats.

El fenol és una substància manufacturada, de formula molecular C_6H_6O, que en forma pura és un sòlid blanc incolor, tot i que sovint el producte comercial és un líquid, d'olor desagradable i alquitranada; d'aquesta manera es pot detectar l'olor i el gust a nivells inferiors als associats amb efectes nocius.

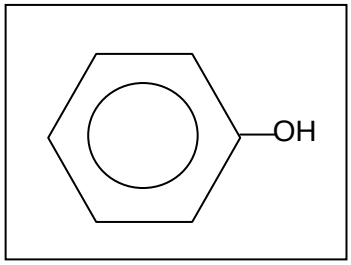

Fig.3.1 Representació de l'estructura del fenol.

Els fenols són substàncies d'elevada toxicitat, i les seves vies d'exposició són per ingestió, inhalació, contacte amb la pell i també a través dels ulls. Per inhalació provoca una sensació de cremor, tos, vertigen, mal de cap, nàusees, vòmits i pèrdua del coneixement, entre d'altres, però aquests símptomes no tenen perquè ser immediats. A través de la pell es pot absorbir, donant lloc a cremades cutànies greus, xoc, col·lapse, efecte anestèsic local, convulsions, coma o fins i tot la mort. En els ulls provoca la pèrdua de visió i, finalment, per ingestió és una substància corrosiva, que causa dolor abdominal, convulsions, diarrea, mal de coll i una coloració fosca de l'orina [INSHT, 2009]. D'altra banda, també és una substància tòxica pels organismes aquàtics, per la qual cosa s'ha de tenir especial cura a l'hora d'abocar-lo, tractant-lo adequadament.

Pel que fa a les seves aplicacions, el fenol és present en nombrosos processos industrials. El seu ús majoritari és com a intermedi sintètic en la producció de resines fenòliques, però també s'utilitza com a preservador en la manufactura de pells, tèxtils, plàstics, olis lubricants, productes d'automoció, pintures o vernissos o en el procés de refinat del petroli, entre altres [WHO, 1989]. A més a més, el fenol és també un gran agent desinfectant i bactericida, de manera que és habitual trobar-lo en locions netejadores de la boca, en cremes d'afaitar i altres productes amb finalitats no sanitàries. També s'ha utilitzat com a plaguicida i intervé com a matèria primera en la producció de certs preparats farmacèutics, com per exemple l'aspirina, els efluents industrials dels quals solen presentar també anilina.

La major part de les emissions de fenol es produeixen a l'atmosfera. Un cop alliberat a l'aire, el fenol pot ser transportat cap a altres matrius, per exemple a través de l'aigua de la pluja. El fenol també pot ser transformat fotoquímicament en altres compostos químics com dihidroxibenzens o nitrofenols. D'altra banda, presenta una elevada mobilitat en els sòls i té molta tendència a passar a les aigües, tant superficials com subterrànies. Un cop a l'aigua, pot patir degradació fotoquímica a través de radicals hidroxil i peròxid, pot ser oxidat a CO_2 i CH_4 o pot transformar-se a clorofenol en presència de clor. L'oxidació a CO_2 i CH_4 també

pot produir-se per l'acció de microorganismes, tant en condicions aeròbiques com anaeròbiques.

3.3. Anilina

L'anilina és un compost orgànic, de formula molecular C_6H_7N, de la família de les amines aromàtiques que s'usa àmpliament a la indústria ja sigui de forma directa o com a precursor d'altres substàncies químiques més complexes.

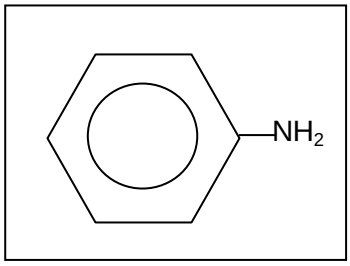

Fig. 3.2 Representació de l'estructura de l'anilina.

Es tracta d'un líquid entre incolor i lleugerament groguenc d'olor característic que no s'evapora fàcilment a temperatura ambient. És lleument soluble en aigua i es mescla fàcilment amb la majoria de solvents orgànics.

A l'aigua, l'anilina pot adherir-se a sediments i partícules o evaporar-se. La major part, però, és degradada per bacteris i d'altres microorganismes.

L'anilina pot ser tòxica si s'ingereix, inhala o per contacte amb la pell. L'anilina danya l'hemoglobina, una proteïna que transporta l'oxigen a la sang. L'hemoglobina danyada no pot transportar oxigen. Aquesta condició es coneix com metahemoglobinèmia i la seva gravetat depèn de la quantitat d'anilina a la que s'ha estat exposat i la durada de l'exposició. La metahemoglobinèmia, el símptoma més notable d'intoxicació amb anilina en éssers humans, produeix cianosi (una coloració blau-porpre de la pell) després d'una exposició aguda a alts nivells d'anilina. També poden aparèixer mareigs, mals de cap, batec irregular del cor, convulsions, coma i la mort. El contacte directe amb l'anilina també pot produir irritació de la pell i els ulls.

L'exposició prolongada a nivells d'anilina més baixos pot causar símptomes similars als observats en casos d'exposició aguda a alts nivells. No hi ha dades científicament

demostrades sobre si l'anilina afecta adversament la reproducció en éssers humans. Els estudis en animals no han demostrat efectes adversos de l'anilina sobre la reproducció.

No obstant això, sí que s'ha demostrat que té repercussions cancerígenes sobre rates que han ingerit aliments contaminats amb anilina durant tota la vida, ja que desenvolupen càncer de melsa; per tant, hi ha probabilitats que sigui cancerígena en éssers humans [ATSDR, 2009].

3.4. Marc legal de la contaminació de l'aigua

Les indicacions sobre eliminació, que figuren a les fitxes de seguretat dels productes químics, són normalment escasses, poc explicatives i difícils d'entendre. En la majoria de casos, això condueix a errors en l'eliminació, de manera que dificulta la posterior degradació d'aquests productes en el medi, o provoca el seu pas a altres matrius ambientals. El *Reial Decret 995/2000* de la legislació espanyola recull 28 substàncies preferents (19 orgànics, 2 inorgànics i 7 metalls), seleccionades en funció de la seva toxicitat, persistència, bioacumulació, elevat volum de producció o ús i presència constatada mitjançant les xarxes de vigilància o altres estudis relatius a la qualitat de les aigües.

Tot i així, la realitat demostra que existeixen una gran quantitat de substàncies la presència de les quals és molt significativa en efluents i llots de depuradora, podent arribar a estar per sobre dels criteris de qualitat: metalls pesats amb valors de µg/L, diferents compostos orgànics a concentracions de µg/L a pg/L, com són per exemple els hidrocarburs poliaromàtics, els ftalats o els fenols entre altres, i dioxines i furans a concentracions de pg/L. Algunes d'aquestes substàncies es troben dins la llista de "substàncies prioritàries" (aprovada mitjançant la decisió número *2455/2001/CE* del Parlament i Consell Europeu) que modifica la Directiva Marc de l'Aigua (*Directiva 2000/60/CE*).

4. PROCESSOS DE SEPARACIÓ SÒLID – LÍQUID: ADSORCIÓ

4.1. Introducció

L'adsorció és un procés de separació i concentració d'un o més components d'un sistema sobre una superfície sòlida o líquida. Els diferents sistemes heterogenis en els quals pot tenir lloc l'adsorció són: sòlid-liquid, sòlid-gas i líquid-gas. Com en d'altres processos d'aquest tipus, els components es distribueixen selectivament entre ambdues fases.

L'adsorció constitueix un dels processos més utilitzats en els sistemes de tractament terciari de les aigües residuals. S'empra, fonamentalment, per a retenir contaminants de naturalesa orgànica presents, en general, en concentracions baixes, el que dificulta la seva eliminació per altres procediments. L'operació és menys efectiva per a substàncies de petita grandària molecular i estructura senzilla, que solen ser fàcilment biodegradables i, per això, susceptibles de tractament biològic.

Els adsorbents més emprats són el gel de sílice, l'alúmina i, sobretot, el carbó actiu i determinades resines sintètiques. Aquestes últimes són particularment interessants per a l'eliminació de compostos polars. A més, són fàcilment regenerables, el que les fa competitives enfront del carbó actiu en molts casos. L'adsorbent més àmpliament utilitzat per al tractament d'aigües residuals és, no obstant això, el carbó actiu. Els primers estudis sobre l'aplicació d'aquest adsorbent al tractament d'aigües residuals es remunten a 1935; en la dècada dels anys 50 ja s'utilitzava pel tractament d'efluents industrials procedents de la fabricació de pesticides i, cap a 1960, es comença a considerar d'interès la seva possible aplicació al tractament d'aigües residuals urbanes.

Entre els aspectes que es poden destacar de l'adsorció com a mètode de tractament d'aigües residuals es troben: la seva capacitat per treballar eficaçment a concentracions baixes de contaminant, la seva flexibilitat enfront les variacions de cabal i concentració, les seves moderades necessitats d'espai, la facilitat d'automatització, la possibilitat de regenerar l'adsorbent i la possibilitat de recuperar substàncies retingudes quan això resulti d'interès econòmic.

Entre els desavantatges cal esmentar que el cost d'operació sol ser comparativament alt i, per aquesta raó, el seu ús queda restringit, en general, als casos de necessitat o a aquells on convingui reutilitzar les aigües tractades o, com s'ha indicat, recuperar algun producte de les mateixes [Textos científicos, 2009].

4.1.1. Tipus d'adsorció

En funció de la força que intervé en el procés d'adsorció, aquesta es pot classificar en:

- **Adsorció física**

  Es parla d'adsorció física quan les forces intermoleculars entre les molècules del fluid i els àtoms superficials són dèbils, generalment forces de Van der Waals. Aquesta unió acostuma a ser reversible degut a canvis en paràmetres tals com la concentració, la pressió o la temperatura [Margenau, H., 1939].

- **Adsorció química**

  D'altra banda, es diu que l'adsorció és química si durant el procés les molècules del fluid íntegres o desdoblades en àtoms o radicals intercanvien o comparteixen electrons amb les molècules o àtoms superficials. Això fa que aquesta adsorció sigui irreversible [Weber, W.J.Jr., 1979].

L'adsorció física és el procés que es produeix més freqüentment en l'eliminació dels constituents d'una aigua residual per carbó actiu [Metcalf i Eddy, 1998].

4.1.2. Factors característics dels processos d'adsorció

L'adsorció es pot veure afectada per diversos factors. Inicialment, cal tenir en compte les propietats de l'adsorbat: grups funcionals, geometria o ramificacions, polaritat, hidrofobicitat, moment dipolar, pes molecular i mida, i solubilitat en l'aigua. En segon lloc, cal considerar les condicions de la dissolució: pH, temperatura, concentració d'adsorbat, força iònica i soluts competitius. Finalment cal fixar-se també en la naturalesa de l'adsorbent: àrea superficial, distribució i mida dels porus, distribució dels grups funcionals i contingut en cendres.

Dels factors anomenats anteriorment cal destacar els detallats a continuació.

a. **Superfície específica**

   L'adsorció és un fenomen superficial, per tant, com més gran sigui la superfície de l'adsorbent, major serà el grau d'adsorció. La quantitat adsorbida per unitat de pes d'adsorbent sòlid és tant més gran com més finament dividit estigui i més porós sigui el sòlid; és per això que els adsorbents utilitzats són sòlids molt porosos amb un gran desenvolupament superficial.

b. **Naturalesa de l'adsorbat**

Dins de la naturalesa de l'adsorbat es poden distingir diversos aspectes importants,que són la solubilitat de l'adsorbat, la presència de grups funcionals i la naturalesa iònica.

La solubilitat de l'adsorbat que s'adsorbeix des d'una dissolució influeix notablement en l'equilibri d'adsorció. D'acord amb la denominada regla de Lundelius, el grau d'adsorció d'un solut serà tant més gran com menys soluble sigui en el dissolvent des del qual té lloc l'adsorció. La solubilitat està relacionada amb l'estructura del solut; s'observa que en sèries homòlogues de compostos orgànics el grau d'adsorció augmenta amb la longitud de la cadena. No obstant, cal destacar que en el cas d'adsorbents molt microporosos la major part de la superfície específica es troba en porus de petit diàmetre que només és accessible a molècules de mida petita, i per tant, només aquestes es podran adsorbir sobre la mateixa.

D'altra banda també és de gran importància la presència de grups funcionals que poden interaccionar amb altres grups polars de l'adsorbent donant lloc a l'adsorció específica.

Per últim, cal tenir en compte la naturalesa iònica. La major part dels compostos presents a les aigües residuals són fàcilment ionitzables. Aquest factor és de gran importància, ja que en el cas d'alguns adsorbents com ara el carbó actiu porten associada habitualment una càrrega superficial negativa.

c. pH

El pH de la dissolució on es produeix l'adsorció influeix en aquesta per varies causes. Degut al fet que els ions hidroni i hidroxil s'adsorbeixen de manera bastant forta, l'adsorció d'altres ions està afectada fortament pel pH de la dissolució. A més a més, el pH afecta al grau de ionització dels compostos àcids o bàsics, el qual és un factor determinant per a l'adsorció.

d. Naturalesa de l'adsorbent

La naturalesa fisicoquímica de l'adsorbent pot influir notablement a la velocitat i capacitat d'adsorció del mateix.

e. **Naturalesa del dissolvent**

La naturalesa del dissolvent és un factor important a tenir en compte per diversos motius. D'una banda, cal tenir en compte la naturalesa química del dissolvent.

Aquesta influeix en les interaccions amb l'adsorbent i el solut, tant en la dissolució (solubilitat) com en la fase adsorbida. El grau d'adsorció d'un adsorbat varia segons el dissolvent en què es troba dissolt. D'altra banda, cal considerar la tensió superficial del dissolvent, la qual influeix en el contacte sòlid - líquid.

f. Temperatura

El fenomen d'adsorció és normalment exotèrmic i, per tant, el grau d'adsorció sol augmentar al disminuir la temperatura. Les variacions d'entalpia en l'adsorció solen ser de l'ordre de les corresponents a reaccions de condensació o de cristal·lització. Així doncs, petites variacions de temperatura no alteren apreciablement el fenomen d'adsorció. A la pràctica doncs, sempre que es pot, es procura realitzar l'adsorció a temperatura ambient, per estalviar energia.

g. Competència entre adsorbats

Generalment, els processos industrials de purificació impliquen l'adsorció de mescles multicomponents. La presència de diversos adsorbats fa que es produeixin fenòmens de competència que alteren fortament les capacitats d'adsorció respectives de cada espècie individual. La inhibició de la capacitat d'adsorció es produirà sempre que:

- Les afinitats d'adsorció dels soluts no difereixin en diversos ordres de magnitud.

- No existeixi una interacció específica entre els soluts que comporti un augment de l'adsorció. Les dades generals de la bibliografia indiquen que en general, cada solut competeix d'alguna manera amb l'adsorció dels altres.

4.2. Equilibri d'adsorció

Durant l'adsorció en un sistema sòlid - líquid, l'adsorbat passa del si de la dissolució líquida a l'interior dels porus de l'adsorbent. A mesura que l'adsorció avança, la concentració de l'adsorbat en la fase líquida disminueix, augmentant la corresponent a la fase adsorbida. Per tant, la velocitat de la transferència disminueix a mesura que ho fa també la diferència de concentracions entre ambdues fases. Després d'un temps de contacte suficientment llarg, s'estableix un equilibri dinàmic a la superfície de l'adsorbent entre les molècules d'adsorbat que romanen en la fase líquida i les que han estat adsorbides en la fase sòlida. Aquesta distribució de l'adsorbat entre la fase líquida i la sòlida representa l'equilibri d'adsorció, que és funció d'una sèrie de paràmetres tals com la concentració i naturalesa

de l'adsorbat (o adsorbats), la naturalesa del dissolvent, la temperatura o el pH. Les representacions gràfiques o analítiques d'aquesta distribució constitueixen les corbes o equacions d'equilibri, respectivament, les quals s'anomenen també "isotermes d'equilibri", ja que es refereixen a temperatures determinades [Marijuan de Santiago, L.,1988].

Així doncs, es pot definir una isoterma d'adsorció com la relació que mostra la distribució de l'adsorbat entre la fase adsorbida i la solució a l'equilibri a una temperatura determinada. Existeixen un gran nombre d'expressions matemàtiques per descriure l'equilibri isotèrmic d'adsorció, cadascuna d'elles amb un nivell de complexitat diferent. La diferència entre aquests models roman en les diferents hipòtesis simplificatives inicials i, en conseqüència, en el nombre de paràmetres característics de l'equació que representa l'equilibri.

En aquest projecte s'aplicaran els models de Langmuir, Freundlich i Temkin. Són els models més utilitzats en estudis d'equilibri d'adsorció degut tant a la seva senzillesa en el càlcul matemàtic com a la seva àmplia aplicabilitat. En els casos d'estudi de sistemes bicomponents, és a dir, quan hi hagi coexistència de dues substàncies en una dissolució s'usaran els models P-Factor, l'empíric i ampliat de Freundlich (EEFM, de l'anglès Empirical Extended Freundlich Model) i el modificat i ampliat de Langmuir (MELM, de l'anglès Modified and Extended Langmuir Model).

4.2.1. Isoterma de Langmuir

El model de Langmuir és considera un equilibri d'adsorció dinàmic en el qual unes molècules d'adsorbat es van adherint a la superfície del sòlid mentre se'n desorbeixen d'altres i s'assoleix l'equilibri quan s'igualen les velocitats dels dos processos [Langmuir, I., 1915]. Aquest model presenta les següents consideracions:

- La superfície de l'adsorbent és homogènia, fet que implica que l'energia d'adsorció és la mateixa en tots els punts.
- L'adsorció està localitzada en determinats punts de la superfície.
- L'adsorció màxima correspon a una monocapa saturada de molècules d'adsorbat sobre la superfície de l'adsorbent.
- No existeix migració de l'adsorbat sobre la superfície ni tampoc interaccions entre les molècules adsorbides.

L'equació d'aquesta isoterma és la següent:

$$q_e = \frac{b.K_L \cdot C_e}{\left(1 + K_L \cdot C_e\right)} \qquad \textit{(Eq. 4.1)}$$

On:
q_e és la concentració de solut a la fase sòlida a l'equilibri, és a dir, la massa del solut adsorbit entre la massa de l'adsorbent (mg/g);
C_e és la concentració d'equilibri del solut a la solució (mg/L);
K_L és la constant d'equilibri de Langmuir (L/mg);
b és la capacitat màxima de l'adsorbent (mg/g).

L'equació *(Eq. 5.1)* pot escriure's també en forma lineal fent la inversa a ambdós membres de la fórmula:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{b} \qquad \textit{(Eq. 4.2)}$$

La representació de $1/q_e$ en funció de $1/C_e$ segons l'equació *(Eq. 5.2)* condueix a una línia recta, que permet la determinació dels paràmetres K_L i b a partir del pendent i de l'ordenada a l'origen, respectivament.

4.2.2. Isoterma de Freundlich

El model de Freundlich és el primer model empíric que es va utilitzar amb èxit pel cas de l'adsorció en sistemes sòlid – líquid [Freundlich i Heller, 1939]. Les suposicions fetes són les descrites a continuació:

- No es produeix associació, dissociació ni canvi en la configuració de les molècules un cop aquestes estan adsorbides;
- Hi ha una absència completa d'adsorció química;
- La superfície és heterogènia;
- L'adsorció en cada tipus de punt actiu obeeix l'equació de Langmuir.

La isoterma de Freundlich ve expressada per l'equació següent:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\,1/n} \qquad \textit{(Eq. 4.3)}$$

On:
q_e és la concentració de solut a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);

C_e és la concentració d'equilibri del solut a la solució (mg/L);
K_F és la constant d'equilibri de Freundlich i és funció de la naturalesa del sistema adsorbent/adsorbat i de la superfície específica del primer $(g/kg)(g/m^3)^{-1/n}$;
n és un paràmetre empíric que representa la magnitud de les interaccions sobre l'adsorbent.

L'equació *(Eq. 5.3)* pot escriure's en la seva forma lineal aplicant logaritmes:

$$\ln(q_e) = \left(\frac{1}{n}\right)\ln(C_e) + \ln(K_F) \qquad \textit{(Eq. 4.4)}$$

L'equació *(Eq. 5.4)* indica que una representació logarítmica de q_e en funció de C_e condueix a una línia recta que permet la determinació dels paràmetres *n* i K_F a partir del pendent i de l'ordenada quan C_e pren per valor 1.

4.2.3. Isoterma de Temkin

Les suposicions fetes a l'hora de representar aquesta isoterma són les següents [Mori i Maksimov, 1999]:

- Les interaccions indirectes entre les molècules d'adsorbat no són negligibles;
- Totes les molècules de la capa decreixen de forma lineal amb la cobertura deguda a les interaccions entre les diferents molècules d'adsorbat.

La isoterma de Temkin pot definir-se de la manera següent:

$$q_e = \frac{R'\cdot T}{K_T}\ln(A\cdot C_e) \qquad \textit{(Eq. 4.5)}$$

On:
q_e és la concentració de solut a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);
C_e és la concentració d'equilibri del solut a la solució (mg/L);
K_T és la constant d'equilibri de Temkin;
R' és la constant dels gasos ideals (8,314 J/K/mol);
T és la temperatura (K);
A és un paràmetre de la isoterma de Temkin.

L'equació *(Eq. 5.5)* es pot linealitzar, i llavors s'expressa com:

$$q_e = B\ln(A) + B\ln(C_e) \qquad \textit{(Eq. 4.6)}$$

On:

$$B = \frac{R' \cdot T}{K_T} \qquad \textit{(Eq. 4.7)}$$

4.2.4. Model P-Factor

El P-Factor és un model correlatiu. Els models correlatius es basen en combinar dades monocomponent amb dades multicomponent per tal de trobar factors correlatius que, posteriorment, s'introduiran a les equacions de les isotermes per tal d'obtindre'n de noves. En el cas d'estudi d'aquest projecte es treballarà amb sistemes bicomponent de fenol i anilina.

El model P-Factor s'ha aplicat generalment en sistemes d'adsorció de colorants amb carbó actiu [Choy, K.K.H. et al., 2000] i és una aproximació simplificada que usa el factor correlatiu *P*, que ve donat per l'equació següent:

$$P_i = \frac{b_{i,mono}}{b_{i,bicomp}} \qquad \textit{(Eq. 4.8)}$$

On:
P és el factor correlatiu;
b_i és la capacitat màxima de l'adsorbent pel component *i* en un sistema monocomponent o un de bicomponent (mg/g).

I que aplicat a l'isoterma de Langmuir dona lloc al següent model:

$$q_{e,i} = \frac{1}{P_i} \cdot \frac{b_i . K_{L,i} \cdot C_{e,i}}{\left(1 + K_{L,i} \cdot C_{e,i}\right)} \qquad \textit{(Eq. 4.9)}$$

On:
$q_{e,i}$ és la concentració de solut *i* a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);
$C_{e,i}$ és la concentració d'equilibri del solut *i* a la solució (mg/L);
$K_{L,i}$ és la constant d'equilibri de Langmuir pel component *i* en el sistema monocomponent (L/mg);
b_i és la capacitat màxima de l'adsorbent pel component *i* (mg/g).

4.2.5. Model empíric i ampliat de Freundlich (EEFM)

Aquest model és una ampliació empírica de la isoterma de Freundlich, que combina els paràmetres de les isotermes monocomponent amb els factors correlatius trobats a partir de les dades experimentals dels sistemes multicomponent [McKay i Al-Duri, 1989]. Aquests

factors correlatius empírics es troben minimitzant la suma dels quadrats dels errors entre el model calculat i les dades experimentals.

El model es basa en l'assumpció que cada component té una distribució exponencial de les energies d'adsorció. Les equacions resultants en un sistema bicomponent són les següents:

$$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} \cdot C_{e.1}^{n_1 + b_{11}^{'}}}{C_{e,1}^{b_{11}^{'}} + a_{12}^{'} \cdot C_{e,2}^{b_{12}^{'}}} \qquad \textit{(Eq. 4.10)}$$

$$q_{e,2} = \frac{K_{F,2} \cdot C_{e.2}^{n_2 + b_{22}^{'}}}{C_{e,2}^{b_{22}^{'}} + a_{21}^{'} \cdot C_{e,1}^{b_{21}^{'}}} \qquad \textit{(Eq. 4.11)}$$

On:
$q_{e,i}$ és la concentració de solut *i* a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);
$C_{e,i}$ és la concentració d'equilibri del solut *i* a la solució (mg/L);
$K_{F,i}$ és la constant d'equilibri de Freundlich pel component *i* en el sistema monocomponent $(g/kg)(g/m^3)^{-1/n}$;
n_i és un paràmetre empíric que representa la magnitud de les interaccions sobre l'adsorbent pel component *i*;
a' i *b'* són paràmetres correlatius empírics.

4.2.6. Model modificat i ampliat de Langmuir (MELM)

Aquest model s'ha usat per descriure sistemes d'adsorció binaris fenol/anilina. Basat també en la isoterma de Langmuir, com el seu nom indica, introdueix, a més dels canvis del model ampliat de Langmuir, els paràmetres d'eficiència sinèrgica (θ) dels adsorbats [Zhang, W.M. et al., 2007].

L'eficiència sinèrgica està linealment relacionada amb la quantitat adsorbida a l'equilibri de l'altre adsorbat com indica l'equació següent:

$$\theta_i = a_i^{''} \cdot q_{e,j} + b_i^{''} \qquad \textit{(Eq. 4.12)}$$

On:
θ_i és l'eficiència sinèrgica del solut *i*;
$q_{e,j}$ és la concentració de solut *j* a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);
a'' és un paràmetre de l'eficiència sinèrgica del solut *i* (g/mg);
b'' és un paràmetre de l'eficiència sinèrgica del solut *i*.

Així doncs, les quantitats adsorbides calculades a l'equilibri es poden definir com:

$$q_{e,1} = \frac{b_1.K_{L,1} \cdot C_{e,1}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{e,1} + K_{L,2} \cdot C_{e,2}} \cdot (1 + \theta_1) \qquad \textit{(Eq. 4.13)}$$

$$q_{e,2} = \frac{b_2.K_{L,2} \cdot C_{e,2}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{e,1} + K_{L,2} \cdot C_{e,2}} \cdot (1 + \theta_2) \qquad \textit{(Eq. 4.14)}$$

On:
$q_{e,i}$ és la concentració de solut *i* a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);
$C_{e,i}$ és la concentració d'equilibri del solut *i* a la solució (mg/L);
$K_{L,i}$ és la constant d'equilibri de Langmuir pel component *i* en el sistema monocomponent (L/mg);
b_i és la capacitat màxima de l'adsorbent pel component *i* (mg/g);
θ_i és l'eficiència sinèrgica del solut *i*.

4.3. Cinètica de l'adsorció

Per a modelitzar el procés d'adsorció, a part de les dades d'equilibri també és necessari desenvolupar un model matemàtic que relacioni les diferents variables i paràmetres que intervenen en el sistema. La cinètica és molt important perquè gairebé tots els sòlids utilitzats en la indústria són porosos i la velocitat d'adsorció total és limitada per l'habilitat de les molècules d'adsorbat per difondre's cap a l'interior de la partícula [Duong D. Do, 1998].

Un model matemàtic ha de descriure les diferents etapes de transferència de matèria que es produeixen durant el procés. En un material porós, el model d'adsorció sòlid - líquid es pot descriure mitjançant les següents tres etapes:

a) Transport del solut des de la fase líquida a la superfície exterior de la partícula a través de la capa límit que envolta la partícula (resistència del film extern o de difusió externa);

b) Transport del sòlid dins de la partícula (difusió intraparticular o interna). El transport pot dur-se a terme per difusió molecular a través de la solució en els porus (difusió porosa), per difusió al llarg de la superfície adsorbent (difusió superficial) o per difusió combinada;

c) Adsorció física o química del solut damunt de la superfície interna de la partícula, o reacció química amb els grups funcionals adjunts a la matriu.

Les etapes de transport tenen lloc en sèrie, de forma que el pas més lent, que ofereix major resistència que la resta, és anomenat pas limitant de velocitat i controla la velocitat del procés. Normalment, un model matemàtic sol ignorar l'etapa de reacció química ja que sempre és molt ràpida [Helfferich, 1962]. La Figura 4.1 mostra un esquema del model d'adsorció d'una partícula porosa:

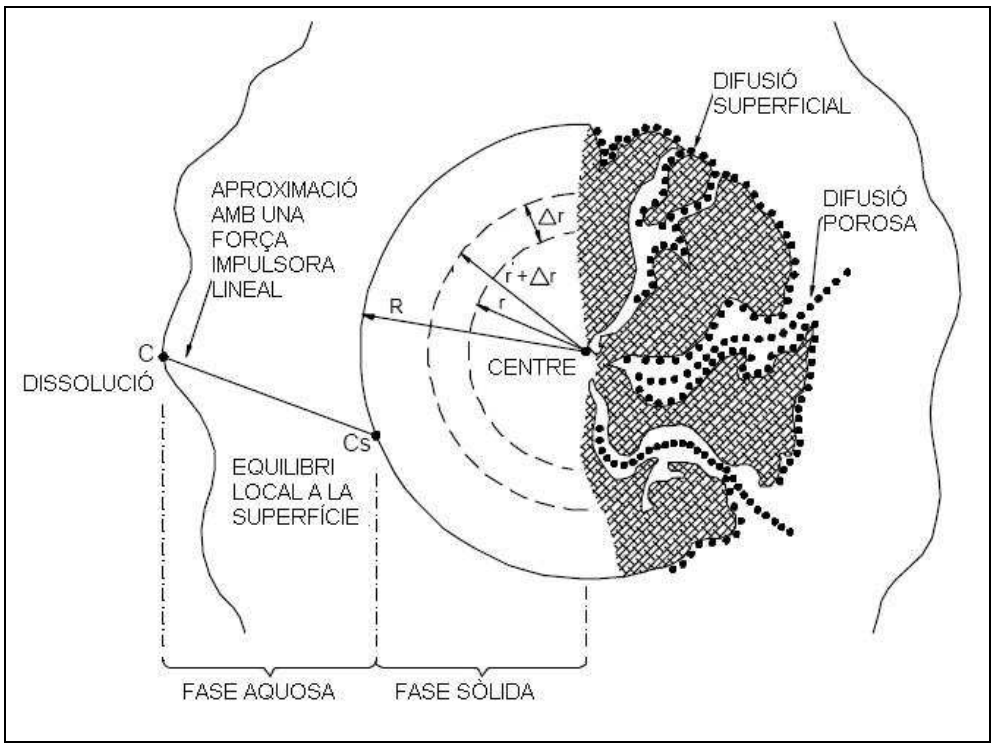

Fig. 4.1 Esquema dels mecanismes d'adsorció en un material porós [Serarols Font, J., 2001].

En aquest projecte es duran a terme dues aproximacions per tal d'estudiar la cinètica de l'adsorció.

En una primera fase, s'estudiarà la cinètica des del punt de vista macroscòpic, on s'usaran models basats en interpretacions químiques del procés d'adsorció i, per tant, les equacions estaran basades en les constants cinètiques de diferents ordres. Els models macroscòpics que s'empraran són els de pseudo primer ordre, de pseudo segon ordre i d'Elovich.

En una segona fase, s'estudiarà la cinètica des d'un punt de vista microscòpic, és a dir, des d'un punt de vista molecular. Els models microscòpics que s'empraran per descriure els processos d'extracció dels contaminants són el model de difusió de partícula homogènia (HPDM, de l'anglès Homogeneous Particle Diffusion Model) i el model de nucli sense reaccionar (SPM, de l'anglès Shell Progressive Model).

L'elecció d'aquests models s'ha basat en la senzillesa matemàtica que ofereixen i en el fet que són àmpliament usats a l'hora d'ajustar les dades experimentals.

4.3.1. Models Macroscòpics

4.3.1.1. Pseudo primer ordre

L'equació per definir aquest model es basa en una evolució de la càrrega respecte el temps de la forma [Valderrama, C., 2007]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2{,}303} \qquad \textit{(Eq. 4.15)}$$

On:
q_e és la concentració de solut a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);
q_t és la concentració de solut a la fase sòlida a temps t (mg/g);
t és el temps (s);
k_1 és la constant de la cinètica de pseudo primer ordre (s^{-1}).

4.3.1.2. Pseudo segon ordre

L'equació que defineix aquest model és la següent [Valderrama, C., 2007]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^{\,2}} + \frac{t}{q_e} \qquad \textit{(Eq. 4.16)}$$

On:
q_e és la concentració de solut a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);
q_t és la concentració de solut a la fase sòlida a temps t (mg/g);
t és el temps (s);
k_2 és la constant de la cinètica de pseudo segon ordre (g/mg/min).

4.3.1.3. Elovich

L'equació descriu una sèrie de mecanismes de reacció que inclouen difusió a la dissolució i difusió a la superfície i activació i desactivació de les superfícies catalítiques [Valderrama, C., 2007].

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta}\ln(t) \qquad \textit{(Eq. 4.17)}$$

On:
q_t és la concentració de solut a la fase sòlida a temps t (mg/g);

α és una constant del model (mg/g/min);
β és una constant del model (g/mg).

4.3.2. Models Microscòpics

4.3.2.1. Model de difusió de partícula homogènia (HPDM)

En aquest model, les espècies que estan inicialment a la dissolució han de difondre's a través de la pel·lícula líquida que envolta la partícula d'adsorbent, transferir-se a través de la interfase solució/partícula i difondre's dins de la partícula d'adsorbent. Les espècies dins de la partícula d'adsorbent experimenten simultàniament la mateixa seqüència en ordre invers [Cortina, J.L., et al., 2003].

Si la difusió dels ions des d'un volum infinit de solució fins a la partícula esfèrica intercanviadora d'ions és controlada per la fase sòlida, el model pot definir-se mitjançant l'equació *(Eq. 5.11)* [Cortina, J.L., et al., 2003].

$$X(t) = \left[1 - \exp\left[- \frac{\pi^2 \cdot D_e^2 \cdot t}{r^2} \right]^{1/2} \right] \qquad \textit{(Eq. 4.18)}$$

La qual pot simplificar-se obtenint l'equació *(Eq. 5.12)*:

$$-\ln\left(1 - X^2\right) = 2 \cdot k \cdot t \qquad \textit{(Eq. 4.19)}$$

On:

$$k = \frac{D_e \cdot \pi^2}{r^2} \qquad \textit{(Eq. 4.20)}$$

X és la conversió de l'adsorbent;
D_e és el coeficient de difusió efectiu (m^2/s);
r és el radi de la partícula adsorbent (m);
t és el temps (s).

D'altra banda, si és la difusió per la pel·lícula líquida la que controla la velocitat d'intercanvi, es pot utilitzar la següent expressió:

$$X(t) = 1 - \exp\left[- \frac{3 \cdot D_e \cdot C \cdot t}{r \cdot C_r} \right] \qquad \textit{(Eq. 4.21)}$$

Si s'escriu l'equació *(Eq. 4.21)* de manera més simple, s'obté:

$$-\ln(1-X)=k_{li}\cdot t \qquad \textit{(Eq. 4.22)}$$

On:

$$k_{li}=\frac{3\cdot D_e\cdot C}{r\cdot C_r} \qquad \textit{(Eq. 4.23)}$$

X és la conversió de l'adsorbent;
D_e és el coeficient de difusió efectiu (m^2/s);
C és la concentració de solut a la fase líquida (mg/L);
C_r és la concentració total de solut a la fase sòlida (mg/L);
r és el radi de la partícula adsorbent (m);
t és el temps (s).

4.3.2.2. Model de nucli sense reaccionar (SPM)

Quan la porositat de l'adsorbent és petita i aquest és gairebé impermeable a la solució, la reacció pot ser descrita amb aquest model.

En aquest cas la reacció es produeix primer a la superfície exterior de la partícula sòlida; després la zona de reacció es desplaça cap a l'interior del sòlid, deixant enrere el material completament convertit i sòlid inert. D'aquesta manera, durant la reacció existirà un nucli de material sense reaccionar, la mida del qual anirà disminuint a mesura que transcorri la reacció [Levenspiel, O., 1986].

A continuació es presenten quines són les expressions de la conversió en funció del temps segons quina és l'etapa controlant.

Si el que controla és la pel·lícula líquida:

$$X=\frac{3\cdot C_0\cdot k_m}{a\cdot r\cdot C_{s0}}t \qquad \textit{(Eq. 4.24)}$$

Quan el que controla és la difusió a través del sòlid:

$$\left[3-3(1-X)^{2/3}-2X\right]=\frac{6\cdot D_e\cdot C_0}{a\cdot r^2\cdot C_{s0}}t \qquad \textit{(Eq. 4.25)}$$

Finalment, si el que controla és la reacció química:

$$\left[1-\left(1-X\right)^{1/3}\right]=\frac{k_s\cdot C_0}{r}t \qquad \textit{(Eq. 4.26)}$$

On:
X és la conversió de l'adsorbent;
C_0 és la concentració inicial de solut a la fase líquida (mg/L);
k_m és el coeficient de transferència de matèria (m/s);
a és el coeficient estequiomètric;
r és el radi de la partícula adsorbent (m);
C_{s0} és la concentració inicial del solut a la fase líquida a la superfície de la partícula adsorbent (mg/L);
D_e és el coeficient de difusió efectiu (m^2/s);
k_s és la constant cinètica de la reacció química (m/s);
t és el temps (s).

4.4. Adsorció en columna

El sistema d'adsorció en columna consisteix en circular l'aigua a tractar a través d'una columna que conté el material adsorbent a una velocitat adequada per tal d'assegurar-ne el temps de contacte necessari. Dins els sistemes en columna es pot diferenciar entre els anomenats de llit mòbil, on el material adsorbent es va renovant progressivament i els de llit fix, on es requereixen interrupcions en l'operació per dur a terme el procés de regeneració de l'adsorbent.

A mesura que l'aigua flueix a través de la columna d'adsorbent els contaminants s'hi van adherint, es crea, doncs, un zona de transició dins la columna en la qual la concentració de contaminant varia des d'un màxim, a la zona propera a l'alimentació, fins un mínim a la zona propera a la sortida. Aquesta zona rep el nom de zona d'adsorció. El moviment progressiu d'aquesta zona es pot veure mitjançant la representació del que es coneix com a corba de ruptura.

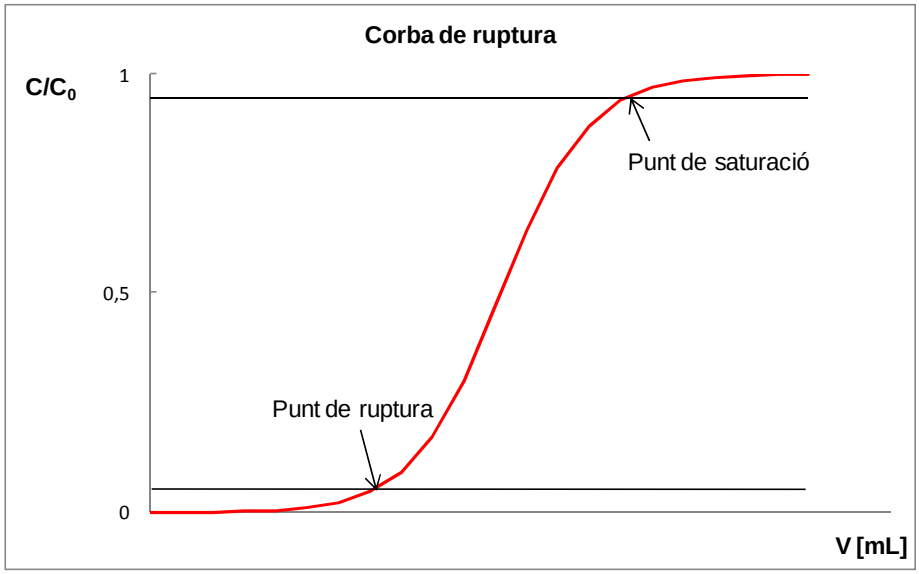

Fig. 4.2 Corba de ruptura de l'adsorció en columna.

Com s'observa a la Figura 4.2 les ordenades de la corba corresponen al quocient entre la concentració de l'efluent que surt de la columna i la concentració inicial, les abscisses poden correspondre a una unitat de temps, una unitat de volum com en el cas de la Figura 4.2 o la unitat coneguda com a volum de llit filtrant (BV, de l'anglès Bed Volume), que com el seu nom indica, equival al volum que ocupa el llit filtrant dins la columna. D'aquesta corba interessen el punt de ruptura, que correspon al punt on l'efluent supera els requisits de concentració desitjats, i el punt de saturació, que correspon al punt on es considera que el material adsorbent de la columna està saturat. Es pot obtindre, també, la quantitat total de contaminant adsorbit al llarg del procés d'adsorció tot calculant l'àrea delimitada per la corba de ruptura i l'ordenada $C/C_0 = 1$. L'expressió a utilitzar és la següent:

$$q_{total} = \frac{\int_0^{V_t} (C_0 - C_t) dV}{M} \qquad \textit{(Eq. 4.27)}$$

On:

C_0 és la concentració inicial de solut a la fase líquida de l'alimentació (mg/L);

C_t és la concentració de l'efluent a l'instant t (mg/L);

q_{total} és la quantitat total de contaminant adsorbit per unitat de massa d'adsorbent (mg/g);

V_t és el volum d'efluent filtrat a l'instant t (mL);

M és la massa d'adsorbent (g).

A l'hora d'operar un sistema d'adsorció en columna de llit fix és convenient disposar de dues o més columnes en sèrie o paral·lel per tal de garantir-ne el funcionament mentre una d'elles es troba en procés de regeneració i rentat.

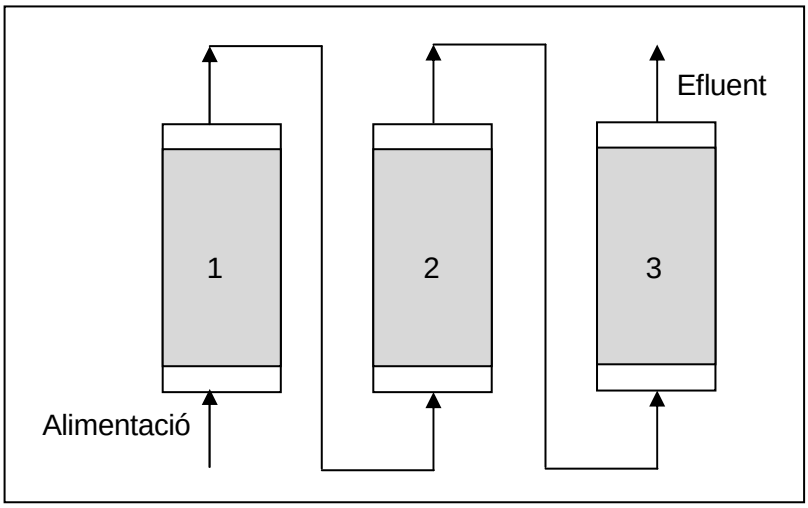

Fig. 4.3 Sistema d'adsorció en columna sobre llit fix en sèrie.

Així doncs, com mostra la Figura 4.3, la columna 1 serà la primera en saturar-se i, per tant, la primera que s'haurà de regenerar. La columna 2 passarà a ser la que rebi l'aigua a tractar i la columna regenerada passarà a la cua del cicle, obtenint així un procés continu. En un sistema ben dissenyat, quan la concentració de l'efluent de l'última columna arriba al punt de ruptura, la columna que es trobava en procés de regeneració s'afegeix al final del procés i s'envia a regenerar la que en aquell moment rebia l'alimentació. D'aquesta manera mai s'arriba a superar la concentració de ruptura desitjada.

No obstant, abans d'iniciar la fase de disseny d'un sistema d'adsorció en columna, és necessari realitzar estudis a escala de laboratori i en planta pilot per tal d'avaluar-ne els paràmetres i poder-ne predir així el comportament.

S'hauran d'usar, doncs, models que ajustin correctament les dades experimentals per tal d'extreure'n la màxima informació possible. En aquest treball s'usaran els models de Thomas, el de Yoon-Nelson i el BDST, de l'anglès Bed Depth Service Time.

4.4.1. Model de Thomas

El model de Thomas [Thomas, H.C., 1944] determina la concentració màxima d'adsorbat en la fase sòlida de l'adsorbent i una constant que reflecteix el rati d'adsorció mitjançant l'expressió:

$$\ln\left[\frac{C_0}{C_t}-1\right]=\frac{K_{Th}\cdot q_0\cdot M}{Q}-\frac{K_{Th}\cdot C_0\cdot V_{filt}}{Q} \qquad \textit{(Eq. 4.28)}$$

On:
C_0 és la concentració inicial de solut a la fase líquida de l'alimentació (mg/L);
C_t és la concentració de l'efluent a l'instant t (mg/L);
K_{Th} és la constant de Thomas (mL/mg/min);
q_0 és la capacitat d'adsorció (mg/g);
V_{filt} és el volum d'efluent filtrat (mL);
M és la massa d'adsorbent (g);
Q és el flux volumètric que circula per la columna (mL/min).

4.4.2. Model de Yoon-Nelson

El model de Yoon-Nelson s'ha usat per analitzar el comportament de ruptura de l'adsorció d'ions de coure i níquel en carbó actiu, entre d'altres [Yoon i Nelson, 1984]. La forma lineal del model és la següent:

$$\ln\left[\frac{C_t}{C_0-C_t}\right]=K_{YN}\cdot t-\tau\cdot K_{YN} \qquad \textit{(Eq. 4.29)}$$

On:
C_t és la concentració de l'efluent a l'instant t (mg/L);
C_0 és la concentració inicial de solut a la fase líquida de l'alimentació (mg/L);
K_{YN} és una constant que reflecteix la ràtio d'adsorció (min^{-1});
t és el temps (s);
τ és el temps requerit per arribar al 50% de saturació (min).

4.4.3. Model BDST

El model BDST, que va ser formulat per Hutchins l'any 1973 [Hutchins, R.A., 1973], relaciona el temps de servei de la columna amb l'alçada de llit filtrant mitjançant l'expressió:

$$C_0 \cdot t = \frac{N_0 \cdot h}{u} - \frac{1}{K_{BDST}} \cdot \ln\left[\frac{C_0}{C_t}\right] \qquad \textit{(Eq. 4.30)}$$

On:
C_0 és la concentració inicial de solut a la fase líquida de l'alimentació (mg/L);
t és el temps (s);
N_0 és la capacitat d'adsorció (mg/L);
h és l'alçada del llit filtrant de la columna (cm);
u és la velocitat lineal de l'influent a la columna (cm/min)
K_{BDST} és una constant que reflecteix la ràtio d'adsorció (mL/mg/min);
C_t és la concentració de l'efluent a l'instant t (mg/L).

5. PART EXPERIMENTAL

5.1. Materials adsorbents usats

5.1.1. Resina polimèrica Macronet MN-200

Aquesta resina sintètica consisteix en una matriu polimèrica reticulada per l'acció d'un agent entrecreuant. Cada partícula està formada per un aglomerat de microesferes, els intersticis de les quals donen lloc a porus interconnectats.

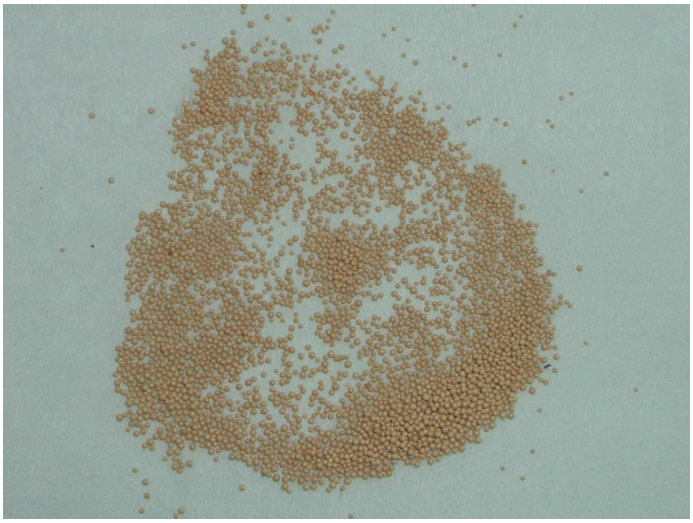

Fig. 5.1 Resina polimèrica Macronet MN-200.

Aquest material es presenta en una estructura hiperreticulada que proporciona una porositat macroscòpica i microscòpica a la vegada, tenint així un control de la mida del porus i obtenint àrees superficials de l'ordre de 1000 m^2/g. Algunes de les seves característiques són les que es mostren a la Taula 5.1.

Estructura de la matriu polimèrica	Poliestirè reticulat
Aparença física	Llàgrimes esfèriques de color marronós
Grup funcional	No funcionalitzat
Rang de la mida de partícula	5%màx. > 1,2 mm; 1%màx. < 0,3 mm

Contingut d'humitat	55 - 62%
Pes específic	1,04 g/mL
Àrea superficial	~ 1000 m^2/g
Volum de porus	~ 1,0 mL/g
Rang de pH (estabilitat)	0 - 14

Taula 5.1 Característiques físiques i químiques de la resina Macronet MN-200 [Purolite, 2002].

Un dels avantatges d'aquest producte és la seva facilitat de regeneració mitjançant diferents dissolvents degudament escollits, com ara metanol, cetona, àcid clorhídric, etc. Aquesta facilitat fa que la resina polimèrica MN-200 sigui competitiva econòmicament davant d'altres materials adsorbents amb regeneracions més cares i complexes.

5.1.2. Carbó actiu Filtrasorb F400

El carbó actiu és l'adsorbent més àmpliament utilitzat en els tractaments per adsorció de les aigües, especialment de les residuals.

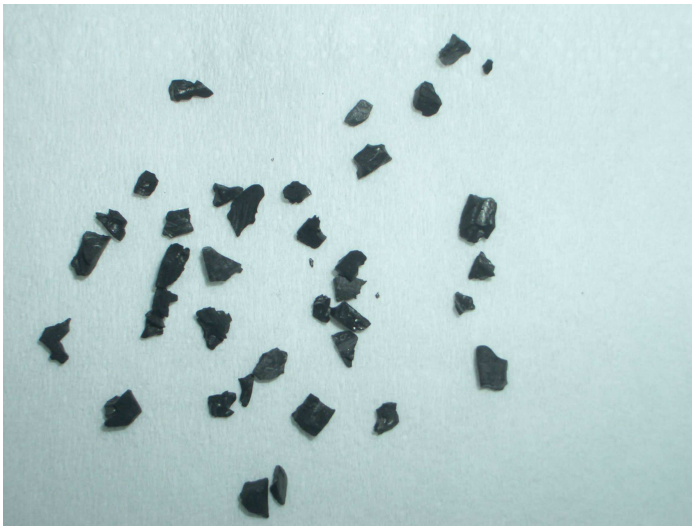

Fig. 5.2 Carbó actiu granular Filtrasorb F400.

Aquest adsorbent és una forma amorfa del carboni amb una estructura microcristal·lina de tipus grafític, preparat mitjançant la carbonització de substàncies orgàniques d'origen primordialment biològic. El terme actiu fa referència al desenvolupament d'una gran

porositat i superfície específica mitjançant un procés d'activació, que determina les característiques del producte final [Marijuan de Santiago, 1988].

A la Taula 5.2 es presenten les característiques principals del carbó actiu Filtrasorb F400.

Mida efectiva de partícula	0,6 – 0,7 mm
Contingut d'humitat	màx. 2 %
Pes específic	1,2 g/mL
Àrea superficial	1100 m^2/g
Diàmetre mig de partícula	1,0 mm

Taula 5.2 Característiques físiques i químiques del carbó actiu Filtrasorb F400 [Lozano i Rovira, 2003].

Tant pel carbó actiu Filtrasorb F400 com per la resina polimèrica Macronet MN-200 s'ha requerit d'un tractament previ de purificació abans d'iniciar-se la part experimental. Aquest tractament ha consistit en posar en contacte els materials adsorbents amb una dissolució de metanol/aigua 50% v/v durant 30 minuts. Posteriorment, s'han netejat amb aigua desionitzada i s'han deixat assecar en un forn a 40ºC durant 24 hores aproximadament.

5.2. Tipus d'experiments realitzats

5.2.1. Experiments d'equilibri en batch

Per tal d'obtindre les dades experimentals necessàries a l'hora d'estudiar l'equilibri d'adsorció s'han realitzat un seguit d'experiments als que ens referirem com tipus Batch.

Aquest tipus d'experiment es basa en posar en contacte una dissolució aquosa de concentració coneguda amb un material adsorbent durant un període de temps tal que permeti arribar a un equilibri dinàmic.

S'han realitzat experiments Batch amb la resina polimèrica Macronet MN-200 i el carbó actiu Chemviron F400 posant-los en contacte, per separat, amb dissolucions aquoses que contenien diferents concentracions inicials de fenol i anilina. Així mateix, també s'ha analitzat el comportament en dissolucions aquoses que anomenarem bicomponent que contenien concentracions iguals d'anilina i fenol.

Per tal d'assolir suficients dades experimentals que permetin una correcta valoració del procés d'adsorció , s'ha utilitzat un ampli rang de concentracions inicials entre 100 i 10000 mg/L en volums de 15 mL. Que s'han posat en contacte amb quantitats de 0,1 g de carbó actiu i 0,2 g en el cas de la resina MN-200.

Els tubs de vidre, de 20 mL de capacitat, s'han deixat en agitació a 150 rpm i a temperatura ambient (22ºC) durant 24 hores, temps suficient per arribar a l'equilibri d'acord amb experiments cinètics prèviament realitzats.

Fig. 5.3 Experiment batch en funcionament.

Un cop transcorregudes les 24 hores s'han determinat les concentracions d'equilibri C_e de cada mostra mitjançant l'espectrofotòmetre UV-VIS. i, posteriorment, s'han calculat els valors de les concentracions de solut a la fase sòlida q_e, que venen donades per l'Equació 6.1 per tal de comparar-les amb els models.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)\cdot V}{M} \qquad \textit{(Eq. 5.1)}$$

On:
q_e és la concentració de solut a la fase sòlida a l'equilibri (mg/g);
C_0 *és* la concentració de solut inicial a la fase líquida (mg/L);
C_e és la concentració d'equilibri del solut a la solució (mg/L);
V és el volum de la dissolució (L);
M és la massa d'adsorbent (g).

5.2.2. Experiments cinètics

Per tal d'estudiar la cinètica de l'adsorció s'han realitzat un conjunt d'experiments anomenats cinètics. Aquests experiments han proporcionat les dades experimentals que es compararan amb els models de pseudo primer ordre, pseudo segon ordre i Elovich. Posteriorment es compararan amb els models microscòpics HPDM i SPM per identificar-ne l'etapa limitant.

Anàlogament als experiments tipus batch, s'ha posat en contacte una dissolució aquosa de concentració coneguda amb un material adsorbent durant un període de temps determinat. En aquest cas, però, amb l'ajuda del software de l'espectrofotòmetre UV-VIS, s'han realitzat lectures cada 2 minuts.

En aquest cas, s'han realitzat experiments amb el carbó actiu i la resina MN-200 (amb quantitats de 1 g) en contacte amb dissolucions d'anilina, fenol i dissolució bicomponent. Les concentracions inicials d'aquestes dissolucions han estat de 10, 25 i 50 mg/L.

El muntatge requerit per dur a terme aquest tipus d'experiment és el que s'aprecia a la següent figura:

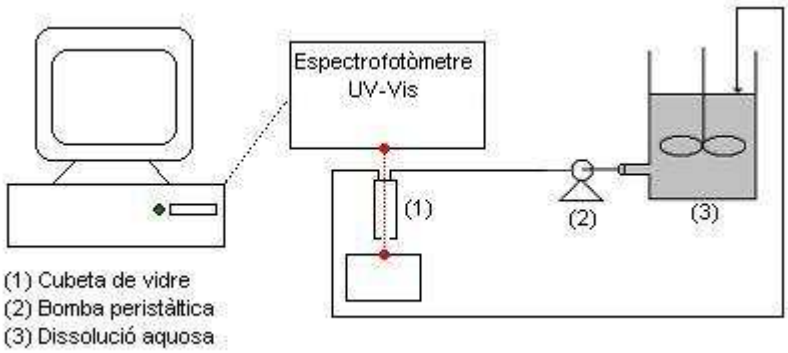

Fig. 5.4 Esquema de funcionament dels experiments cinètics [Caetano, M.L., 2008].

Com s'observa, la dissolució aquosa es fa arribar des del recipient de vidre on es troba fins la cubeta de vidre, d'on fa lectures l'espectrofotòmetre UV-VIS, i és retornada posteriorment al recipient inicial. Aquesta recirculació es duu a terme gràcies a una bomba peristàltica que ajuda a mantindre un flux constant al llarg de l'experiment (de 1 mL/min en els experiments realitzats).

La dissolució aquosa, amb un volum de 500 mL, s'ha mantingut en agitació a 500 rpm i a una temperatura ambient de 22ºC.

5.2.3. Experiments en columna

En aquest cas, es fa passar una dissolució amb una concentració coneguda i constant a través d'una columna que conté un material adsorbent.

S'han realitzat experiments en columna amb fenol, anilina i una dissolució bicomponent en carbó actiu i en la resina MN-200. S'ha variat la quantitat de material adsorbent, realitzant experiments amb 0,75 i 1,5 g. La concentració inicial de les dissolucions ha estat de 50 mg/L.

Les columnes utilitzades han estat de la marca Omnifit de 1 cm de diàmetre interior. Una columna muntada amb 1,5 g de resina MN-200 adquireix una alçada de llit filtrant de 6 cm, així doncs, la unitat de BV en aquest cas serà equivalent a 4,71 mL. Pel que fa al carbó actiu, les columnes muntades de 0,75 i 1,5 g adquireixen una alçada de llit filtrant de 2 i 4 cm respectivament, donant valors de BV de 1,57 i 3,14 mL.

S'ha treballat a cabals entre 0,1 i 1 mL/min en les fases d'extracció i de 0,1 mL/min en les fases de regeneració.

Per dur a terme aquest tipus d'experiment s'ha usat el següent sistema:

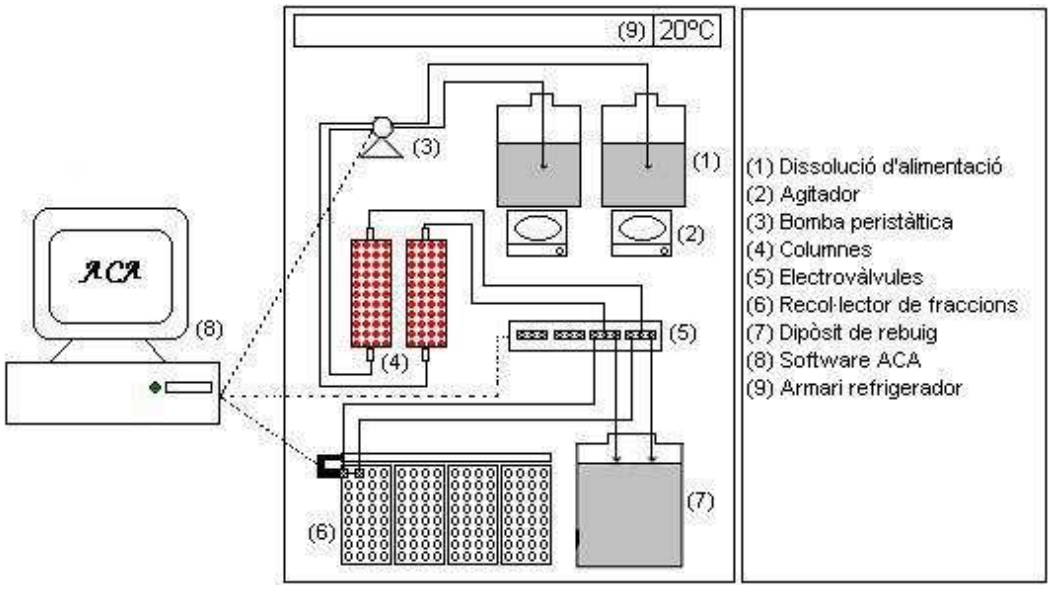

Fig. 5.5 Esquema de funcionament dels experiments en columna [Caetano, M.L., 2008].

Com s'observa, la dissolució aquosa, de concentració coneguda i constant, és impulsada mitjançant una bomba peristàltica fent-la passar a través de la columna en sentit ascendent, per tal d'evitar l'acumulació de partícules no desitjades. Un cop ha passat a través de la columna i amb l'ajut d'una electrovàlvula, s'envia cap al recol·lector de

fraccions, d'on s'obtenen les mostres per fer-ne les lectures posteriorment a l'espectrofotòmetre UV-VIS o, en cas que no es vulgui prendre mostra, cap al dipòsit de rebuig.

Tot aquest procés es pot dur a terme a una temperatura constant entre 2 i 40ºC ja que el conjunt d'elements que conformen el sistema es troben dins un armari refrigerador d'aire forçat. Els experiments s'han dut a terme una temperatura de 20ºC.

Aquest sistema es troba en gran mesura automatitzat i regulat a través del programa de software *ACA*. Amb aquest es poden definir intervals de recol·lecció de mostres, així com regular la velocitat de la bomba peristàltica.

Un cop saturada la columna s'ha realitzat el procés d'elució per tal de recuperar-ne les substàncies fixades. Aquest procés es basa en el mateix sistema descrit anteriorment però substituint l'alimentació per una dissolució metanol/aigua 50% v/v i a un cabal de 0,1 mL/min.

5.3. Espectroscòpia ultraviolada

Com s'ha comprovat al *Capítol 5.2. Tipus d'experiments realitzats*, en tots ells es realitzen lectures mitjançant un espectrofotòmetre. Aquest aparell ens permet, després d'una metodologia adequada, conèixer les concentracions de les mostres a estudiar.

Fig. 5.6 Espectrofotòmetre UV-Vis.

5.3.1. Fonaments de l'espectrofotòmetre

L'espectrofotòmetre té la capacitat de projectar un feix de llum monocromàtica, de certa longitud d'ona, a través d'una mostra i mesurar-ne la quantitat de llum que absorbeix.

Així doncs, quan es fa una lectura d'una dissolució, s'obté un espectre on a cada longitud d'ona li correspon un valor d'absorbància que ve donat per la llei de Beer-Lambert, i que es pot relacionar amb una concentració:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot l = Abs \qquad \textit{(Eq. 5.2)}$$

On:
I_0 és la intensitat de la llum monocromàtica incident;
I és la intensitat de la llum monocromàtica emergent;
ε és l'absortivitat específica (L/mg/cm);
C és la concentració de solut a la fase líquida (mg/L);
l és el recorregut de la llum en la dissolució (cm);
Abs és l'absorbància.

5.3.2. Determinació de fenol i anilina

Cada substància té unes propietats espectrals úniques, és a dir, dissolucions amb diferents substàncies produeixen espectres diferents.

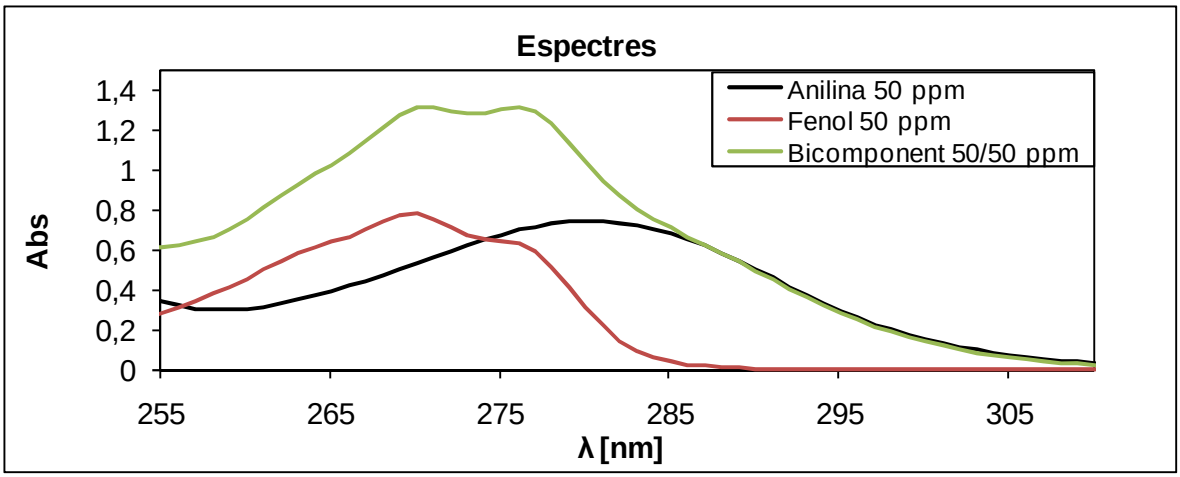

Fig. 5.7 Espectres de dissolucions de fenol i anilina 50 mg/L i bicomponent 50/50 mg/L.

Com s'observa a la Figura 5.7 les longituds d'ona de màxima absorció del fenol i l'anilina són 270 nm i 280 nm respectivament. Aquestes seran doncs les longituds d'ona de treball en sistemes monocomponent.

Per tal de poder comparar els valors d'absorbància de les mostres amb les seves concentracions s'han realitzat rectes de calibratge per cada matriu: fenol en aigua, anilina en aigua, fenol en metanol/aigua 50% v/v i anilina en metanol/aigua 50% v/v. Mitjançant la preparació de diferents dissolucions de concentracions conegudes s'han obtingut les pertinents rectes experimentals.

En el cas particular de dissolucions on coexisteixin dos o més components, com és el cas de les dissolucions bicomponent, amb anilina i fenol, i les respectives en metanol/aigua 50% v/v s'haurà de resoldre el sistema d'equacions següent:

$$Abs_{269} = \varepsilon_{269}^{fenol} \cdot C_{fenol} \cdot l + \varepsilon_{269}^{anilina} \cdot C_{anilina} \cdot l \qquad \textit{(Eq. 5.3)}$$

$$Abs_{284} = \varepsilon_{284}^{fenol} \cdot C_{fenol} \cdot l + \varepsilon_{284}^{anilina} \cdot C_{anilina} \cdot l \qquad \textit{(Eq. 5.4)}$$

On:

Abs_{269} és l'absorbància a la longitud d'ona 269 nm;

Abs_{284} és l'absorbància a la longitud d'ona 284 nm;

$\varepsilon_{269}^{fenol}$ és l'absortivitat específica pel fenol a la longitud d'ona 269 nm (L/mg/cm);

$\varepsilon_{284}^{fenol}$ és l'absortivitat específica pel fenol a la longitud d'ona 284 nm (L/mg/cm);

$\varepsilon_{269}^{anilina}$ és l'absortivitat específica per l'anilina a la longitud d'ona 269 nm (L/mg/cm);

$\varepsilon_{284}^{anilina}$ és l'absortivitat específica per l'anilina a la longitud d'ona 284 nm (L/mg/cm);

C_{fenol} és la concentració de fenol a la fase líquida (mg/L);

$C_{anilina}$ és la concentració d'anilina a la fase líquida (mg/L);

l és el recorregut de la llum en la dissolució (cm).

S'han escollit com a longituds d'ona de treball aquelles on existeix major diferència entre les corbes d'absorció individuals. Així doncs, les longituds d'ona de treball seran 269 nm i 284 nm.

Els valors de les absortivitats específiques han estat trobats experimentalment de la mateixa manera que en el cas on només existeix un component en la dissolució.

5.4. Resultats

5.4.1. Equilibri d'adsorció

Un cop obtingudes les dades dels experiments en batch pel fenol i l'anilina en carbó actiu i en la resina MN-200, s'ha procedit a la seva modelització usant els models de Langmuir, Freundlich i Temkin exposats al *Capítol 4.2. Equilibri d'adsorció.*

Per tal d'analitzar quin és el model que millor descriu el comportament de les dades experimentals s'han usat criteris comparatius visuals i criteris matemàtics com el coeficient de determinació R^2 de les formes lineals dels models.

A la Taula 5.3 es detallen els paràmetres obtinguts en la modelització de les dades experimentals que es mostraran a les figures Figura 5.8 i Figura 5.9.

		Fenol		Anilina	
		MN-200	**Carbó actiu**	**MN-200**	**Carbó actiu**
Langmuir	b [mg/g]	228,7	260,4	290,7	338,5
	K_L [L/mg]	5,63E-03	3,05E-02	4,76E-03	5,96E-03
	R^2	0,972	0,969	0,978	0,998
Freundlich	n	3,01	4,60	3,00	2,55
	K_F	16,47	51,85	20,22	13,54
	R^2	0,987	0,943	0,978	0,847
Temkin	A	0,051	0,681	0,045	0,177
	K_T	52,64	65,70	41,42	50,27
	R^2	0,994	0,992	0,997	0,992

Taula 5.3 Paràmetres dels models de les isotermes per la resina MN-200 i el carbó actiu.

Es comprova, doncs, que el model que presenta majors valors del coeficient R^2 és el de la isoterma de Temkin. No obstant, tant el model de Langmuir com el de Freundlich presenten també un bon ajust de les dades experimentals, obtenint en el de Langmuir valors de R^2 per sobre de 0,97.

Així doncs, a les figures Figura 5.8 i Figura 5.9 es mostren els gràfics de les dades experimentals pel fenol i l'anilina en carbó actiu i la resina MN-200 juntament amb el model que millor en descriu el comportament, el de Temkin.

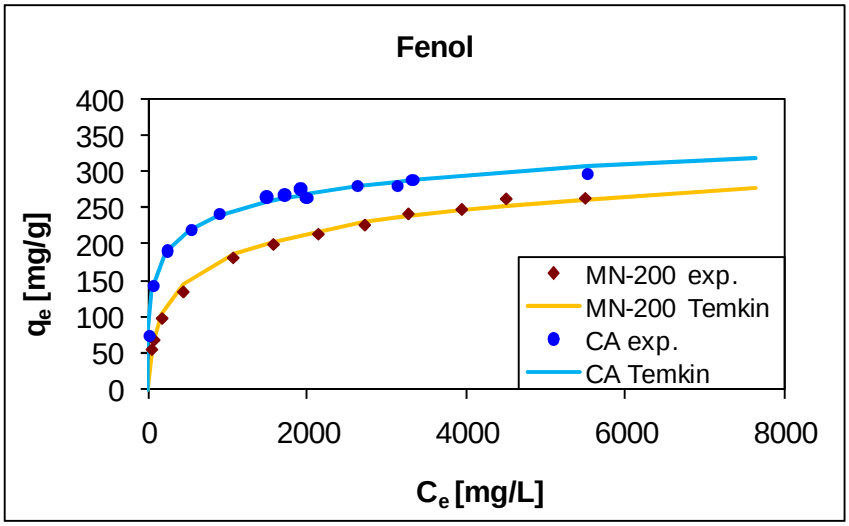

Fig. 5.8 Isotermes de Temkin i dades experimentals pel fenol en la resina MN-200 i el carbó actiu.

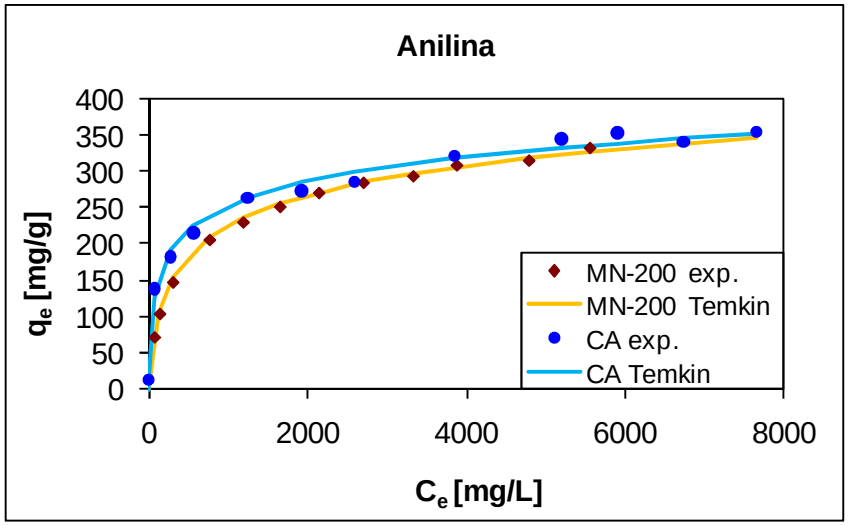

Fig. 5.9 Isotermes de Temkin i dades experimentals per l'anilina en la resina MN-200 i el carbó actiu.

Com s'observa a la Figura 5.8 en el cas del fenol existeix una major adsorció en carbó actiu que en la resina MN-200, arribant a valors de q_e de 320 mg/g i 278 mg/g respectivament quan la concentració d'equilibri és de 7340 mg/L. Pel que fa a l'anilina, la Figura 5.9 mostra que tot i que les diferències d'adsorció entre els dos adsorbents són més petites que en el cas del fenol, també existeix una predisposició pel carbó actiu, amb valors de q_e de 352 mg/g pel carbó actiu i 346 mg/g per la resina MN-200 quan la concentració d'equilibri és de 7340 mg/L.

Si comparem l'adsorció del fenol amb la de l'anilina per un mateix material adsorbent, es comprova que és major per l'anilina tant en carbó actiu, 352 mg/g respecte els 320 mg/g del fenol, com en la resina MN-200, 320 mg/g respecte els 278 mg/g del fenol.

5.4.1.1. Equilibri en un sistema bicomponent fenol/anilina

Tal i com s'ha comentat al *Capítol 3. Problemàtica de la contaminació de l'aigua*, és força comú trobar en la caracterització d'una aigua residual coexistència de fenol i anilina. És per això que s'ha cregut oportú analitzar el comportament de l'equilibri d'adsorció d'un sistema bicomponent on coexisteixin inicialment fenol i anilina amb la mateixa concentració.

A diferència dels models usats en sistemes on només hi ha fenol o anilina, el càlcul dels models P-Factor, el modificat i ampliat de Langmuir (MELM) i l'empíric i ampliat de Freundlich (EEFM) no és trivial. És per això que s'ha usat, a més dels criteris visuals, els criteris matemàtics de la desviació estàndard (*SD*) i el paràmetre khi quadrat (χ^2) en substitució del coeficient de determinació R^2 a l'hora de trobar el model que millor ajusta les dades experimentals.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(q_i^{\exp} - q_i^{cal}\right)^2}{n-1}} \qquad \textit{(Eq. 5.5)}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(q_i^{\exp} - q_i^{cal}\right)^2 / q_i^{\exp}}{n-1} \qquad \textit{(Eq. 5.6)}$$

On:
n és el nombre de punts experimentals;
q_i és la concentració de solut a la fase sòlida a l'equilibri pel punt *i*, indicant el superíndex si és l'experimental o la calculada (mg/g).

La Taula 5.4 presenta els paràmetres obtinguts a l'ajustar les dades experimentals als models. S'hi presenten també les respectives desviacions estàndard i paràmetres khi quadrat, que ajudaran a escollir-ne el que les ajusta millor.

		Fenol bicomp.		Anilina bicomp.	
		MN-200	Carbó actiu	MN-200	Carbó actiu
P-Factor	P	1,80	1,60	1,90	1,90
	χ^2	6,87	3,77	5,09	9,20
	SD	17,3	14,2	16,1	23,6
EEFM	b'_{11}	3,09	0,88	3,09	0,88
	b'_{12}	3,30	0,81	3,30	0,81
	b'_{22}	3,42E-02	2,72E-02	3,42E-02	2,72E-02
	b'_{21}	0	0	0	0
	a'_{12}	0,23	0,82	0,23	0,82
	a'_{21}	0,66	0,68	0,66	0,68
	χ^2	0,58	1,90	5,92	5,88
	SD	4,2	9,3	10,4	13,1
MELM	a''	9,49E-04	4,02E-04	8,80E-03	1,60E-02
	b''	-0,11	0,13	-0,22	0,08
	χ^2	0,96	3,61	0,71	2,88
	SD	5,2	13,9	5,7	10,1

Taula 5.4 Paràmetres dels models de les isotermes bicomponent per la resina MN-200 i el carbó actiu.

De la Taula 5.4 i les representacions gràfiques dels models es pot dir que els models MELM i EEFM ajusten millor les dades que el P-Factor. Tot i que ambdós models ajusten bé les dades, s'ha optat pel model MELM ja que presenta menors valors globals i més homogenis dels paràmetres χ^2 i *SD*.

Així doncs, a les figures Figura 5.10 i Figura 5.11 es mostren els gràfics de les dades experimentals pel fenol i l'anilina, respectivament, en sistemes bicomponent amb carbó actiu i la resina MN-200 juntament amb el model que millor en descriu el comportament, el modificat i ampliat de Langmuir.

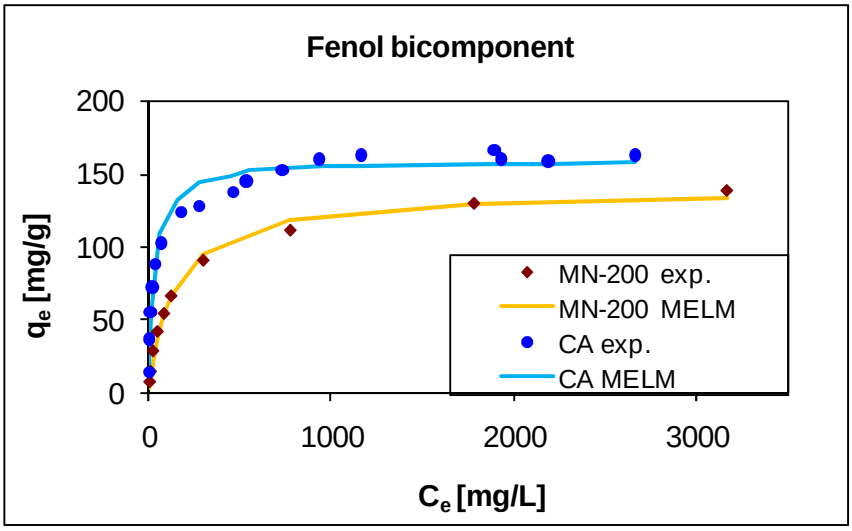

Fig. 5.10 Isotermes bicomponent i dades experimentals pel fenol amb la resina MN-200 i el carbó actiu.

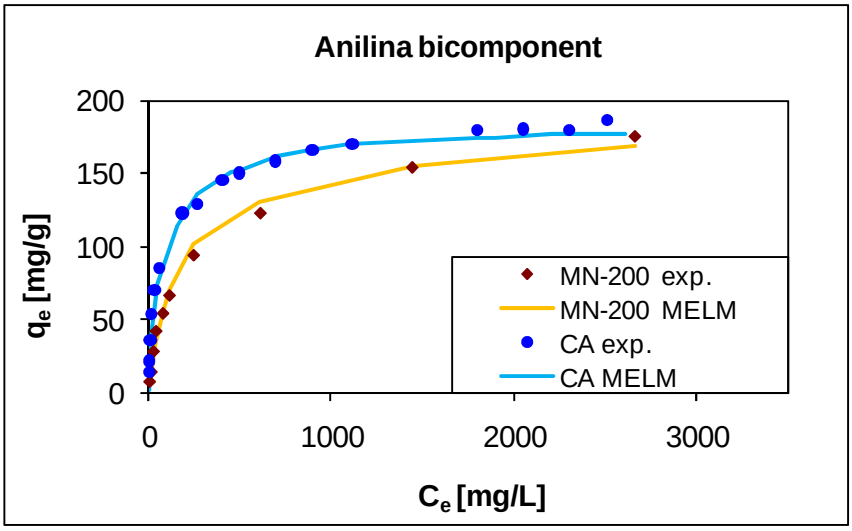

Fig. 5.11 Isotermes bicomponent i dades experimentals per l'anilina amb la resina MN-200 i el carbó actiu.

Com s'observa a les figures Figura 5.10 i Figura 5.11 els comportaments de les corbes isotermes bicomponent són similars a les equivalents en sistemes on no hi ha coexistència. Pel que fa al fenol existeix certa tendència paral·lela entre les corbes del carbó actiu i la resina MN-200, arribant a valors de q_e de 158 mg/g i 131 mg/g respectivament quan la concentració d'equilibri és de 2500 mg/L. Pel que fa a l'anilina, les distàncies entre les corbes són menors i es tendeix a una aproximació entre les mateixes, sent q_e de 177 mg/g i 164 mg/g pel carbó actiu i la resina per la concentració d'equilibri de 2500 mg/L. Així doncs, es manté també la major adsorció d'anilina que de fenol pels dos adsorbents.

A les figures Figura 5.12 i Figura 5.13 es poden apreciar les diferències en l'adsorció d'un sistema monocomponent i un bicomponent per la resina MN-200. Queda palès que en aquest últim existeix una competència pels porus de l'adsorbent entre el fenol i l'anilina que fa que els valors d'adsorció siguin menors. El fenol presenta un valor de q_e de 225 mg/g respecte els 131 mg/g en bicomponent per la concentració d'equilibri de 2500 mg/L. L'anilina, de la mateixa manera, presenta un valor de q_e de 279 mg/g respecte els 166 mg/g en bicomponent.

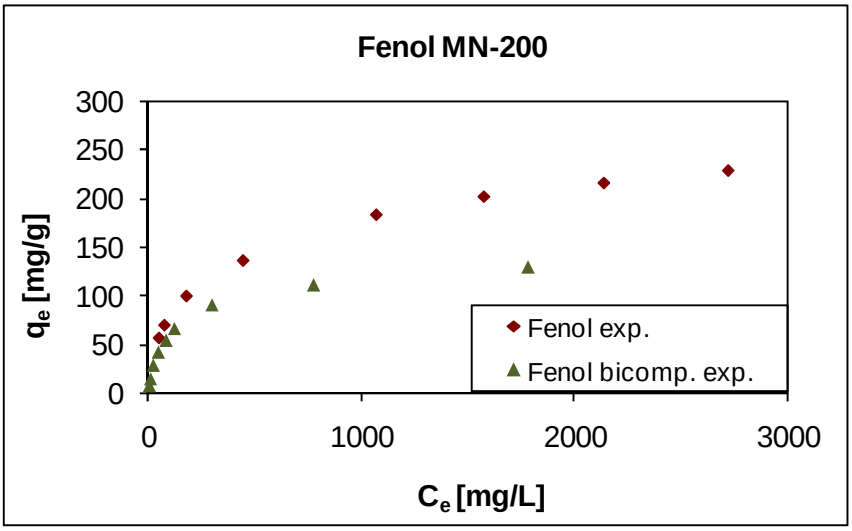

Fig. 5.12 Isotermes i dades experimentals pel fenol amb la resina MN-200 amb les isotermes respectives dels sistemes bicomponent.

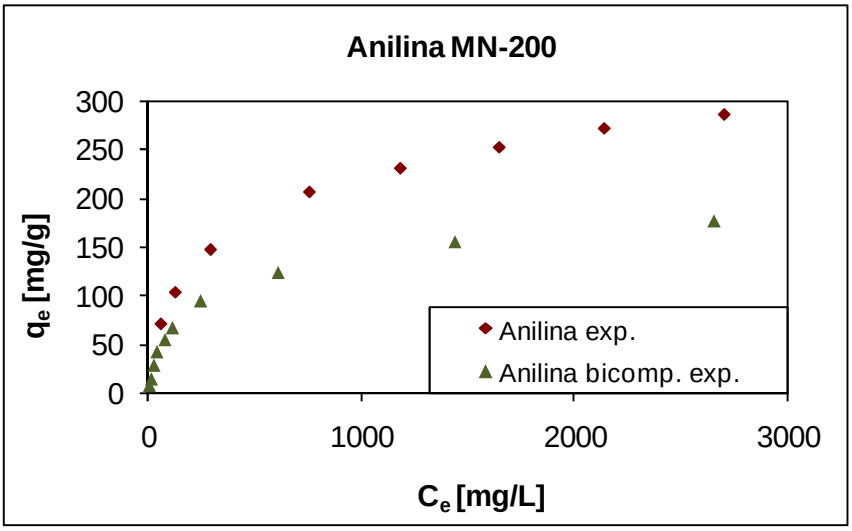

Fig. 5.13 Isotermes i dades experimentals per l'anilina amb la resina MN-200 amb les isotermes respectives dels sistemes bicomponent.

5.4.2. Cinètica de l'adsorció

5.4.2.1. Efecte de la concentració inicial en la cinètica

Degut a la variabilitat que poden presentar les concentracions dels contaminants en un efluent s'ha estudiat la cinètica d'adsorció en dissolucions de 10, 25 i 50 mg/L. El resultat dels experiments es presenten a les figures Figura 5.14 i Figura 5.15

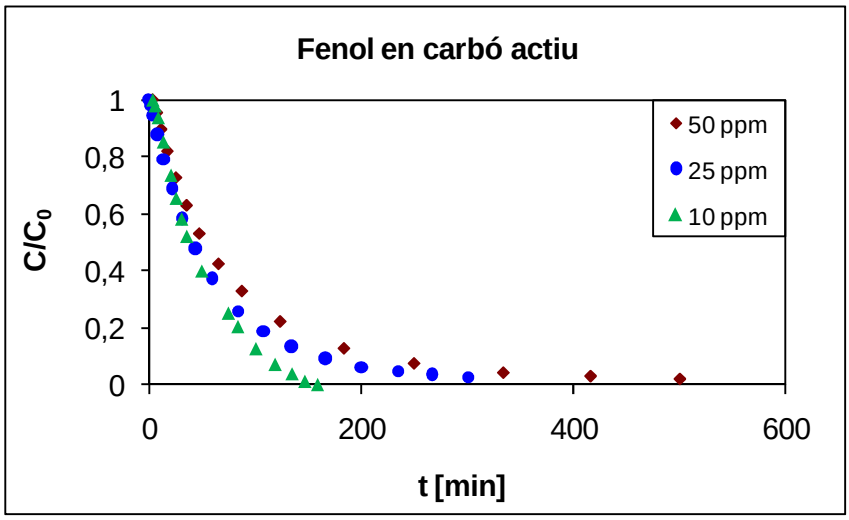

Fig. 5.14 Evolució de la concentració de fenol en funció del temps pel carbó actiu en dissolucions de 10, 25 i 50 mg/L.

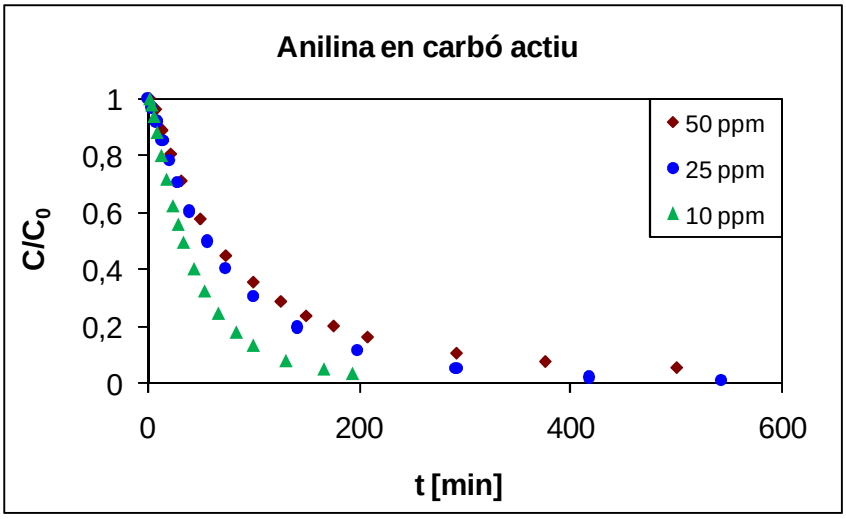

Fig. 5.15 Evolució de la concentració d'anilina en funció del temps pel carbó actiu en dissolucions de 10, 25 i 50 mg/L.

Com s'observa a les figures Figura 5.14 i Figura 5.15 com més petita és la concentració inicial abans s'arriba a l'equilibri que, en aquest cas, ve donat per l'esgotament del contaminant en la dissolució. Per tal de poder comparar analíticament l'evolució de l'adsorció, a la Taula 5.5 s'han usat els valors de temps de vida mitja ($t_{1/2}$), que descriu el temps transcorregut des de l'instant que es posa en contacte la dissolució amb el material adsorbent fins que aquest ha adsorbit el 50% del contaminant, i el percentatge de recuperació de contaminant transcorreguts 150 minuts.

	Fenol		Anilina	
	$t_{1/2}$ [min]	% rec_{150min}	$t_{1/2}$ [min]	% rec_{150min}
C_0 = 50 ppm	53,0	82,0	64,6	76,1
C_0 = 25 ppm	41,6	89,1	56,4	81,1
C_0 = 10 ppm	37,6	99,0	33,7	93,4

Taula 5.5 Temps de vida mitja i percentatge de recuperació de fenol i anilina en carbó actiu per dissolucions de 10, 25 i 50 mg/L.

A la Taula 5.5 es comprova que els valors dels temps de vida mitja pel fenol són menors que per l'anilina, a excepció de la concentració de 10 mg/L fet que, analitzant les dades experimentals, es pot deure a un lleuger retard a l'hora de posar en contacte el material adsorbent amb la dissolució. S'observa també que els percentatges de recuperació transcorreguts 150 minuts són majors pel fenol que per l'anilina i augmenten a mesura que disminuïm la concentració inicial.

5.4.2.2. Cinètica en sistemes monocomponent

Un cop realitzat l'estudi de l'efecte de la concentració inicial s'ha cregut oportú realitzar els experiments cinètics amb concentracions inicials de 50 mg/L. Inicialment s'ha estudiat el procés d'adsorció des d'un punt de vista macroscòpic usant els models de pseudo primer ordre, pseudo segon ordre i Elovich, exposats al *Capítol 4.3.1. Models macroscòpics*.

Com s'observa a la Figura 5.16 l'adsorció del fenol en la resina MN-200 presenta un major pendent a la fase inicial que en el carbó actiu. Tanmateix, transcorreguts 180 minuts la resina MN-200 s'estabilitza en valors d'aproximadament un 70% de recuperació de fenol per un 85% del carbó actiu, que extreu la pràctica totalitat del fenol al cap de 300 minuts.

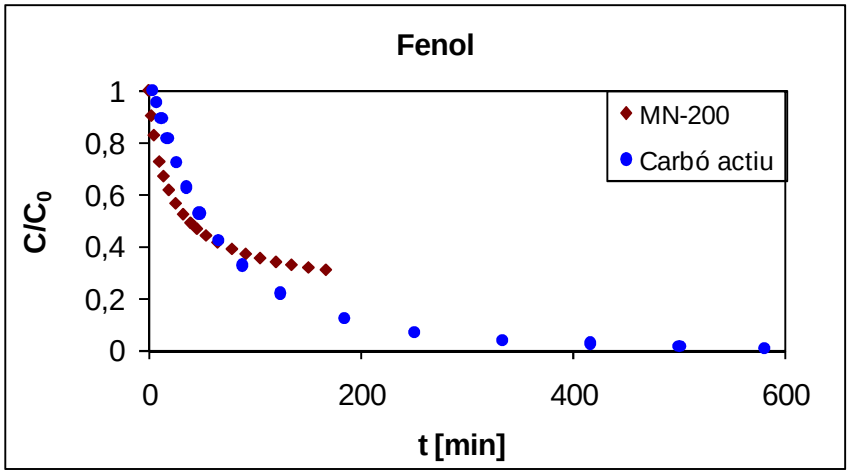

Fig. 5.16 Evolució de la concentració de fenol en funció del temps per la resina MN-200 i el carbó actiu amb 50 mg/L.

Pel que fa a l'adsorció de l'anilina, la Figura 5.17 mostra una comportament similar al fenol, estabilitzant-se els valors de recuperació en 65% per la resina MN-200 i 80% pel carbó actiu transcorreguts 180 minuts.

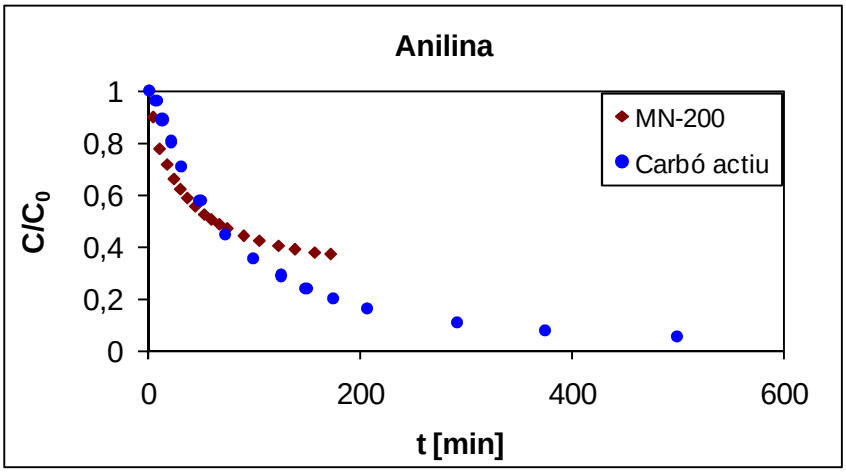

Fig. 5.17 Evolució de la concentració d'anilina en funció del temps per la resina MN-200 i el carbó actiu amb 50 mg/L.

Les dades experimentals s'han ajustat a les formes lineals dels models macroscòpics obtenint els valors dels paràmetres k_1, k_2, α i β mitjançant els valors dels pendents i les ordenades a l'origen. A la Taula 5.6 s'hi mostren els resultats.

		Fenol		Anilina	
		MN-200	**Carbó actiu**	**MN-200**	**Carbó actiu**
Pseudo 1r ordre	k_1 [min^{-1}]	2,56E-02	9,86E-03	2,60E-02	8,84E-03
	q_e [$mg \cdot g^{-1}$]	12,8	21,5	15,1	19,6
	R^2	0,988	0,992	0,976	0,992
Pseudo 2n ordre	k_2 [$g \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$]	2,99E-03	5,86E-04	1,88E-03	5,97E-04
	q_e [$mg \cdot g^{-1}$]	17,5	27,5	18,0	24,8
	R^2	1,000	0,998	1,000	0,998
Elovich	α [$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$]	2,406	0,852	1,364	0,715
	β [$g \cdot mg^{-1}$]	0,292	0,165	0,261	0,182
	R^2	0,995	0,978	0,996	0,976

Taula 5.6 Paràmetres dels models cinètics calculats a partir de les dades experimentals per una concentració de 50 mg/L per la resina MN-200 i el carbó actiu.

El coeficient de determinació R^2 juntament amb les representacions gràfiques dels diferents models s'han usat de guia a l'hora de determinar quin model macroscòpic descriu millor el procés d'adsorció. Com s'observa a la Taula 5.6, el model de pseudo segon ordre és el que presenta majors valors d'aquest coeficient. Els valors de la constant cinètica k_2 són majors, tant en el cas del fenol com de l'anilina, per la resina MN-200, fet que es reflecteix en un major pendent prèviament esmentat en les fases inicials de les figures Figura 5.16 i Figura 5.17.

En una segona fase de l'estudi cinètic d'adsorció s'ha adoptat un punt de vista molecular, usant el model de difusió de partícula homogènia (HPDM) i el model de nucli sense reaccionar (SPM) per tal de determinar l'etapa limitant del procés.

S'han ajustat les dades dels experiments cinètics de concentració inicial 50 mg/L amb les formes lineals de les diferents etapes dels models HPDM i SPM, obtenint així mitjançant els valors dels pendents i les ordenades a l'origen els paràmetres que es representen a la Taula 5.7.

			Fenol		Anilina	
			MN-200	Carbó actiu	MN-200	Carbó actiu
HPDM	Fase sòlida	D_e [$m^2 \cdot s^{-1}$]	1,17E-12	1,64E-11	1,20E-12	1,43E-11
	$-\ln(1-X^2)$	R^2	0,985	0,999	0,994	0,999
	Fase líquida	D_e [$m^2 \cdot s^{-1}$]	3,55E-08	8,22E-08	3,62E-08	7,37E-08
	$-\ln(1-X)$	R^2	0,988	0,992	0,976	0,992
SPM	Fase líquida	k_m [$m \cdot s^{-1}$]	7,46E-09	1,60E-08	7,35E-09	1,67E-08
	X	R^2	0,731	0,715	0,757	0,702
	Fase sòlida	D_e [$m^2 \cdot s^{-1}$]	1,01E-12	1,27E-11	9,97E-13	1,21E-11
	$3-3(1-X)^{2/3}-2X$	R^2	0,988	0,954	0,998	0,963
	Reacció química	k_s [$m \cdot s^{-1}$]	4,20E-10	8,48E-10	3,95E-10	8,69E-10
	$1-(1-X)^{1/3}$	R^2	0,946	0,921	0,968	0,917

Taula 5.7 Paràmetres cinètics dels models HPDM i SPM calculats a partir de les dades experimentals per una concentració de 50 mg/L per la resina MN-200 i el carbó actiu.

Tal i com reflecteixen els valors de la Taula 5.7, s'ha comprovat que, tant pel fenol com per l'anilina, es poden descartar les etapes de reacció química i de difusió externa a través de la fase líquida com etapes limitants, ja que el comportament que presenten les dades disten força d'un comportament lineal. La difusió a través de la fase sòlida presenta en ambdós models el millor ajust, sent aquesta, per tant, l'etapa limitant.

Pel que fa als valors dels paràmetres de la fase sòlida, s'observa que tant pel model HPDM com pel SPM el valor del coeficient de difusió efectiu és un ordre de magnitud major pel carbó actiu que per la resina MN-200.

D'altra banda, no s'aprecien grans diferències pels valors de D_e entre fenol i anilina per un mateix adsorbent, ni tampoc entre els dos models.

5.4.2.3. Cinètica en un sistema bicomponent fenol/anilina

S'ha analitzat, també, el comportament de la cinètica d'adsorció d'un sistema bicomponent on coexisteixin fenol i anilina amb la mateixa concentració.

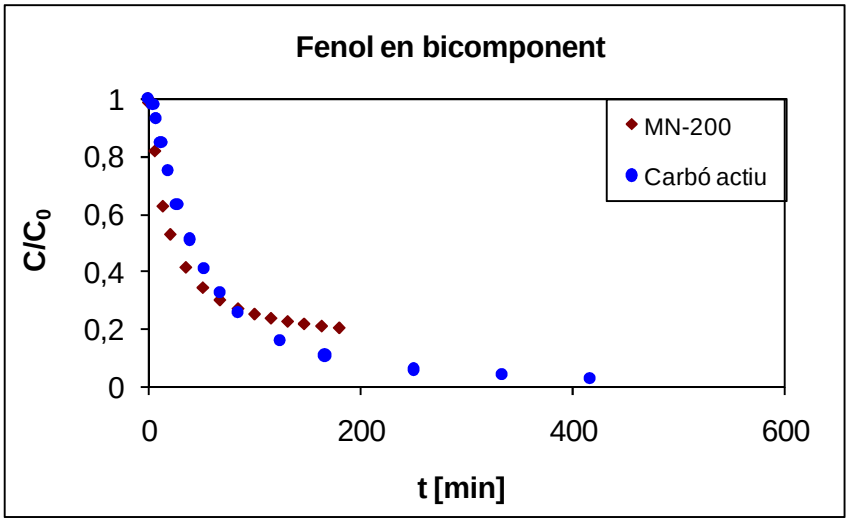

Fig. 5.18 Evolució de la concentració de fenol en funció del temps per la resina MN-200 i el carbó actiu en un sistema bicomponent 50/50 mg/L.

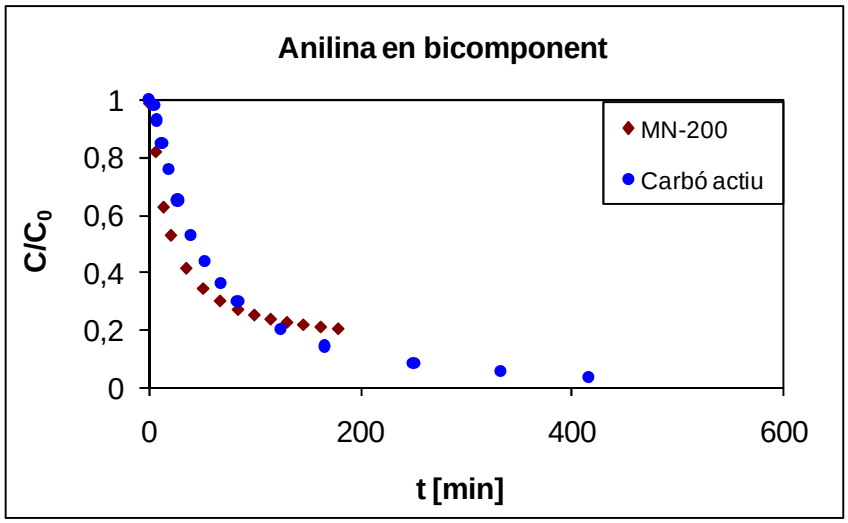

Fig. 5.19 Evolució de la concentració d'anilina en funció del temps per la resina MN-200 i el carbó actiu en un sistema bicomponent 50/50 mg/L.

Com es pot observar a les figures Figura 5.18 i Figura 5.19 els comportaments del fenol i de l'anilina són semblants als dels experiments on no coexistien amb cap altra substància. A més, la disminució de la concentració en la fase inicial de l'experiment és més accentuada per la resina MN-200 que pel carbó actiu. Tanmateix, els percentatges de recuperació de fenol al cap de 180 minuts són del 80% per la resina i del 90% pel carbó actiu, és a dir, un 10% i un 5 % majors que en els experiments cinètics on només hi havia fenol. Pel que fa a l'anilina els percentatges són del 80% per la resina i del 85% pel carbó

actiu, és a dir, un 15% i un 5% majors que en els experiments cinètics on només hi havia anilina.

A les figures Figura 5.20 i Figura 5.21 que es presenten a continuació s'hi pot comprovar la major recuperació de fenol i anilina en els experiments bicomponent, així com el seu comportament.

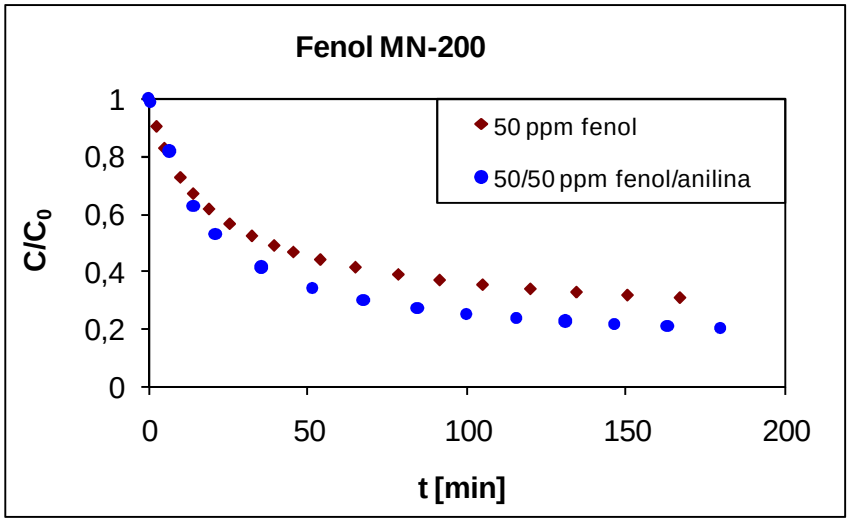

Fig. 5.20 Evolució de la concentració de fenol en funció del temps per la resina MN-200 en una dissolució 50 mg/L i una dissolució bicomponent 50/50 mg/L.

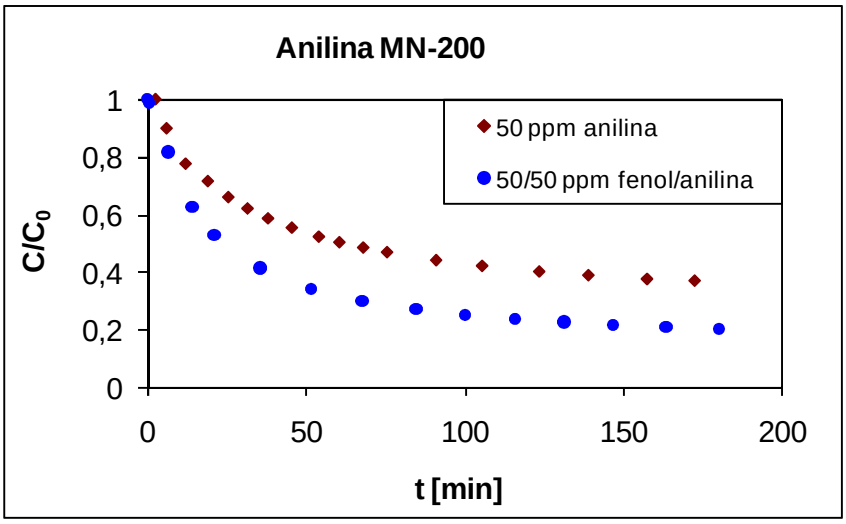

Fig. 5.21 Evolució de la concentració d'anilina en funció del temps per la resina MN-200 en una dissolució 50 mg/L i una dissolució bicomponent 50/50 mg/L.

Les dades experimentals s'han ajustat a les formes lineals dels models macroscòpics obtenint els valors dels paràmetres que es presenten a la Taula 5.8.

		Fenol bicomp.		Anilina bicomp.	
		MN-200	**Carbó actiu**	**MN-200**	**Carbó actiu**
Pseudo 1r ordre	k_1 [min^{-1}]	2,75E-02	1,37E-02	2,75E-02	1,18E-02
	q_e [$mg \cdot g^{-1}$]	15,6	21,4	13,3	18,8
	R^2	0,990	0,991	0,990	0,988
Pseudo 2n ordre	k_2 [$g \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$]	2,46E-03	7,86E-04	2,90E-03	7,91E-04
	q_e [$mg \cdot g^{-1}$]	20,6	27,1	17,5	24,3
	R^2	0,999	0,997	0,999	0,998
Elovich	α [$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$]	2,429	1,165	2,061	1,001
	β [$g \cdot mg^{-1}$]	0,238	0,169	0,281	0,192
	R^2	0,970	0,977	0,970	0,984

Taula 5.8 Paràmetres dels models cinètics calculats a partir de les dades experimentals pels sistemes bicomponent de 50/50 mg/L per la resina MN-200 i el carbó actiu.

De la mateixa manera que en el cas dels sistemes monocomponent, el model de pseudo segon ordre es presenta com el model que millor ajusta les dades experimentals. Comparant els valors de la Taula 5.8 amb els de la Taula 5.6 s'observa que els valors de q_e pel carbó actiu són semblants mentre que amb la resina MN-200 pel fenol augmenta lleugerament i per l'anilina, en canvi, disminueix. Pel que fa a la constant cinètica k_2 en el cas del carbó actiu augmenta tant pel fenol com per l'anilina en aproximadament $2 \cdot 10^{-4}$ g/min/mg mentre que amb la resina MN-200 pel fenol disminueix lleugerament i per l'anilina augmenta.

Pel que fa a l'estudi cinètic d'adsorció des del punt de vista molecular es presenta a continuació la Taula 5.9 amb els valors dels paràmetres cinètics dels models HPDM i SPM.

			Fenol bicomp.		Anilina bicomp.	
			MN-200	Carbó actiu	MN-200	Carbó actiu
HPDM	Fase sòlida	D_e [$m^2 \cdot s^{-1}$]	1,26E-12	2,23E-11	1,26E-12	1,87E-11
	$-\ln(1-X^2)$	R^2	0,989	0,998	0,989	0,999
	Fase líquida	D_e [$m^2 \cdot s^{-1}$]	3,82E-08	1,14E-07	3,82E-08	9,83E-08
	$-\ln(1-X)$	R^2	0,990	0,991	0,990	0,988
SPM	Fase líquida	k_m [$m \cdot s^{-1}$]	7,60E-09	2,52E-08	7,49E-09	2,48E-08
	X	R^2	0,722	0,698	0,722	0,720
	Fase sòlida	D_e [$m^2 \cdot s^{-1}$]	9,95E-13	1,83E-11	9,95E-13	1,68E-11
	$3-3(1-X)^{2/3}-2X$	R^2	0,975	0,960	0,974	0,974
	Reacció química	k_s [$m \cdot s^{-1}$]	4,30E-10	1,24E-09	4,98E-10	1,27E-09
	$1-(1-X)^{1/3}$	R^2	0,936	0,915	0,936	0,920

Taula 5.9 Paràmetres cinètics dels models HPDM i SPM calculats a partir de les dades experimentals pels sistemes bicomponent de 50/50 mg/L per la resina MN-200 i el carbó actiu.

De la mateixa manera que en els sistemes monocomponent, a la Taula 5.9 es comprova que la difusió a través de la fase sòlida presenta el millor ajust i és, per tant, l'etapa limitant. Pel que fa als valors dels coeficients de difusió efectiu, s'observa que en el cas del carbó actiu aquests són un ordre de magnitud major que per la resina MN-200, reproduint-se així el mateix comportament que en els sistemes monocomponent. D'altra banda, mentre que els valors de D_e per la resina MN-200 són molt semblants als dels sistemes monocomponent, en el cas del carbó actiu presenten un lleuger increment tant pel fenol com per l'anilina.

5.4.3. Adsorció en columna

Com s'ha comentat amb anterioritat, el temps de contacte entre l'aigua a tractar i el material adsorbent és clau en el procés d'adsorció. Així doncs, inicialment s'ha realitzat un estudi amb fenol i la resina MN-200 a diferents cabals per tal de decidir-ne l'òptim de cara a realitzar els experiments.

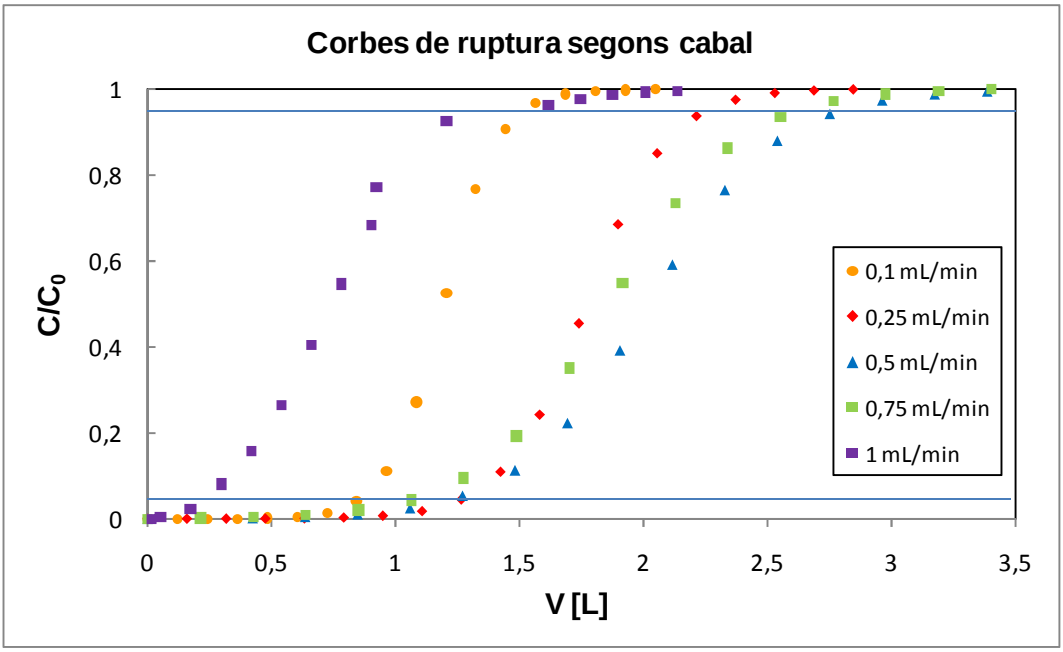

Fig. 5.22 Corbes de ruptura pel fenol amb la resina MN-200 a diferents cabals.

Com s'observa a la Figura 5.22 l'experiment que arriba més tard al punt de ruptura, si es considera que el punt de ruptura es dona quan es supera el 5% de la concentració inicial, és el de cabal 0,5 mL/min. Si afegim el fet que el mateix cabal és el que arriba més tard al punt de saturació, si es considera que el punt de saturació es dona quan es supera el 95% de la concentració inicial, fa que el cabal de 0,5 mL/min es presenti com el cabal òptim sota les condicions experimentals definides.

Un cop decidit el cabal de treball s'ha analitzat el comportament d'adsorció pel fenol i l'anilina en columnes que contenen 1,5 g de material adsorbent alimentades de forma continua a raó de 0,5 mL/min d'una dissolució de concentració 50 mg/L. Les corbes de ruptura es mostren a les figures Figura 5.23 i Figura 5.24.

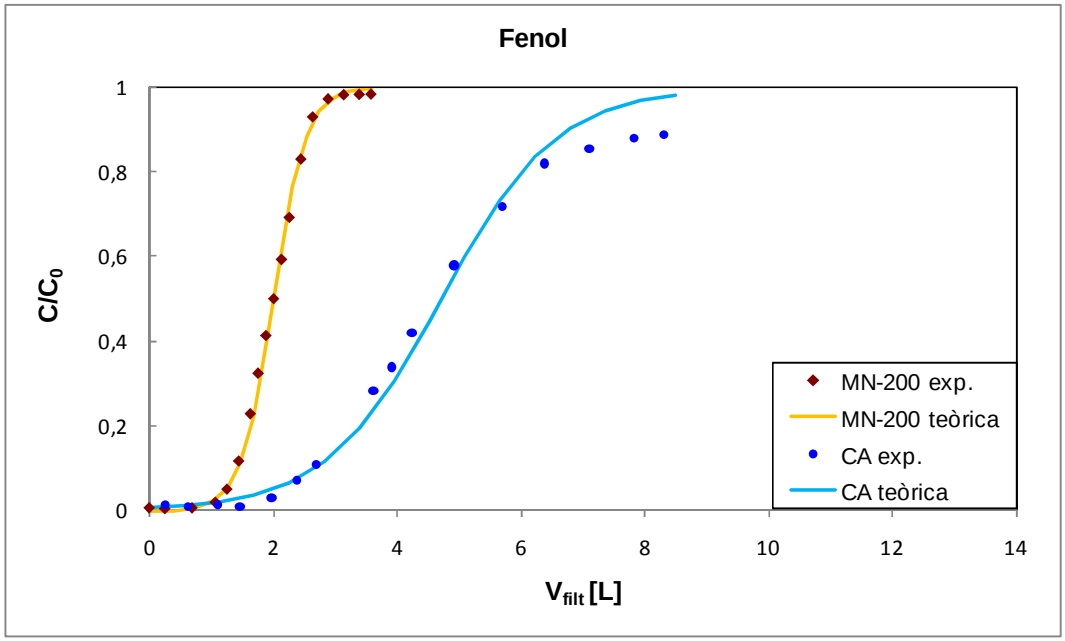

Fig. 5.23 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes pel fenol amb la resina MN-200 i el carbó actiu.

Tal i com mostra la Figura 5.23 s'observa una notable diferència entre l'adsorció de fenol en la resina MN-200 i el carbó actiu. S'aprecia que la zona entre el punt de ruptura i el punt de saturació, és molt més àmplia en el cas del carbó actiu, 5,46 L, que en la resina MN-200, 1,54 L. De la mateixa manera, tant el punt de ruptura, 1,99 L pel CA i 1,25 L per la MN-200, com el punt de saturació, 7,46 L pel CA i 2,79 L per la MN-200, són més grans en el cas del carbó actiu. Així doncs, un cop s'ha arribat al punt de saturació el carbó actiu ha adsorbit un total de 240,4 mg de fenol respecte els 100,7 mg de la resina MN-200.

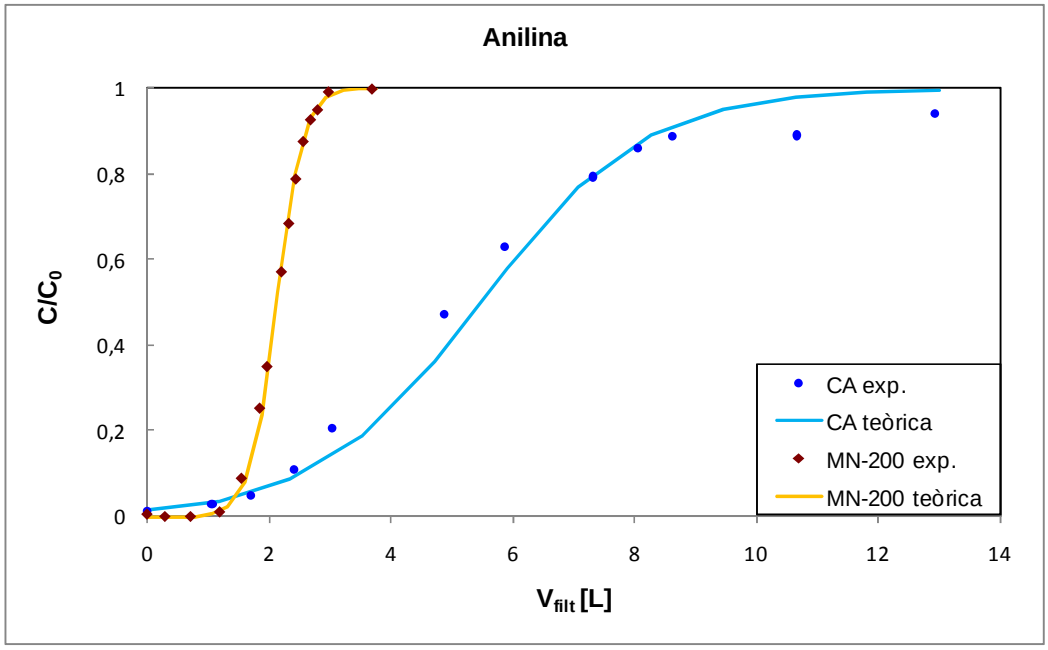

Fig. 5.24 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes per l'anilina amb la resina MN-200 i el carbó actiu.

Pel que fa a l'anilina s'observa un comportament similar al fenol, on el carbó actiu presenta major capacitat d'adsorció que la resina. En aquest cas, la diferència de les zones entre el punt de ruptura i el punt de saturació encara és més accentuada, sent de 7,85 L pel carbó actiu i de 1,24 L per la resina MN-200. Pel que fa als punts de ruptura, ambdós materials presenten valors similars, sent de 1,55 L pel CA i 1,50 L per la MN-200. El punt de saturació de l'anilina en carbó actiu ha augmentat fins els 9,40 L, un increment considerable si es compara amb el del fenol. El de la resina MN-200, en canvi, es troba als 2,74 L, un valor similar al del fenol. L'adsorció d'anilina en arribar a la saturació és de 278,1 mg pel carbó actiu i de 105,9 mg la resina MN-200.

A la Taula 5.10 es mostren els valors dels paràmetres dels 3 models usats, el de Thomas, el BDST i el de Yoon-Nelson. Per tal d'analitzar l'ajust dels models a les dades experimentals s'han usat els paràmetres khi quadrat (χ^2) i la desviació estàndard (*SD*), calculats de forma anàloga a les expressions mostrades a les equacions Eq. 5.5 i Eq. 5.6. Cal esmentar que tots tres models són matemàticament equivalents i que, per tant, els valors de khi quadrat i desviació estàndard seran els mateixos en tots tres models.

		Fenol		Anilina	
		MN-200	**Carbó actiu**	**MN-200**	**Carbó actiu**
Thomas	K_{Th} [mL/mg/min]	3,83E-02	1,08E-02	4,74E-02	7,50E-03
	q_0 [mg/g]	67,4	157,5	70,8	182,6
	χ^2	3,01E-02	2,68E-02	6,76E-02	2,97E-02
	SD	9,10E-02	9,12E-02	1,59E-01	9,83E-02
BDST	K_{BDST} [mL/mg/min]	3,83E-02	1,08E-02	4,74E-02	7,50E-03
	N_0 [mg/L]	21445	75202	22524	87186
	χ^2	3,01E-02	2,68E-02	6,76E-02	2,97E-02
	SD	9,10E-02	9,12E-02	1,59E-01	9,83E-02
Yoon - Nelson	K_{YN} [min^{-1}]	1,91E-03	5,39E-04	2,37E-03	3,75E-04
	τ [min]	4042	9450	4246	10956
	χ^2	3,01E-02	2,68E-02	6,76E-02	2,97E-02
	SD	9,10E-02	9,12E-02	1,59E-01	9,83E-02

Taula 5.10 Paràmetres dels models de l'adsorció en columna pel fenol i l'anilina en la resina MN-200 i el carbó actiu.

Com s'observa a la Taula 5.10 el model de Thomas presenta un valor de q_0 pel fenol de 157,5 mg/g pel carbó actiu, superant en més del doble el valor de 67,4 mg/g per la resina MN-200. En el cas de l'anilina, el valor de q_0 per la resina MN-200 és de 70,8 mg/g, força semblant al del fenol. Pel carbó actiu, en canvi, aquest valor augmenta fins els 182,6 mg/g. Pel que fa als valors de la constant de Thomas, K_{Th}, són inferiors pel carbó actiu que per la MN-200, aquest fet es pot constatar observant la forma de les corbes de ruptura representades a les figures Figura 5.23 i Figura 5.24, on els pendents de la zona entre el punt de ruptura i el punt de saturació són menors pel carbó actiu.

Un cop saturades les columnes s'ha procedit als respectius processos d'elució per tal de recuperar-ne el fenol o l'anilina adsorbits.

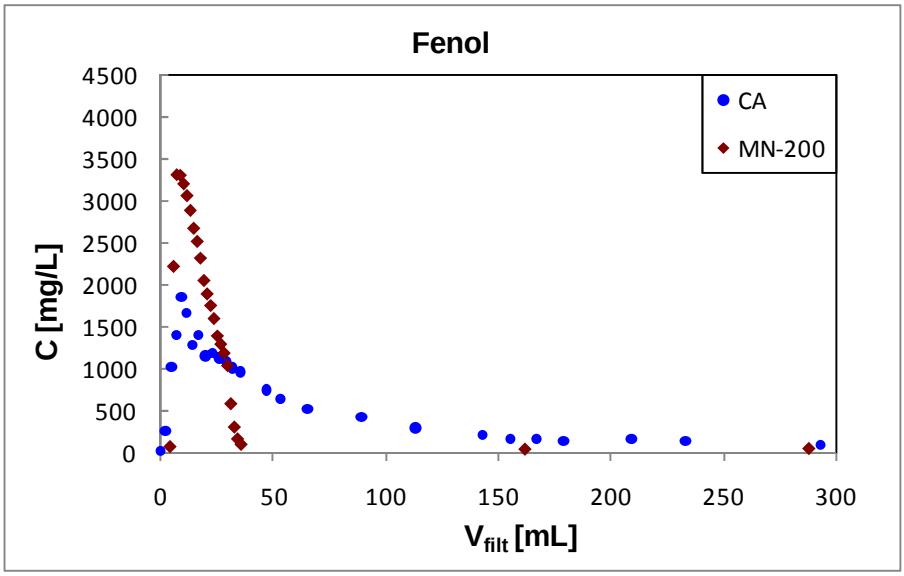

Fig. 5.25 Dades experimentals de l'elució de fenol per la resina MN-200 i el carbó actiu.

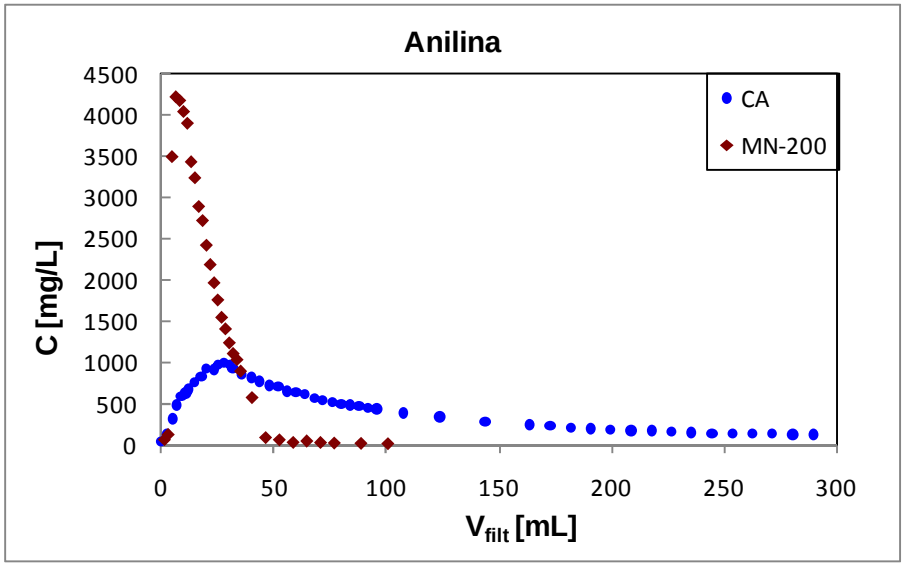

Fig. 5.26 Dades experimentals de l'elució de l'anilina per la resina MN-200 i el carbó actiu.

A les figures Figura 5.25 i Figura 5.26 es pot observar que la major recuperació de fenol i anilina es produeix en la fase inicial del procés d'elució. En el cas de la resina MN-200 prop del 65% del total de fenol recuperat en l'elució es produeix en els primers 35 mL. Pel que fa al carbó actiu, tot i que també presenta un pic inicial, el procés d'elució és més atenuat en la fase inicial.

S'ha calculat l'àrea inferior delimitada pels punts experimentals mitjançant la teoria de la integració de Riemann, obtenint així els valors de les quantitats d'adsorbat recuperades en cada procés d'elució. L'equació utilitzada és la següent:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(V_{filt,i+1}-V_{filt,i}\right).\frac{\left(C_{i+1}+C_{i}\right)}{2} \qquad \textit{(Eq. 5.7)}$$

On:

V_{filt} és el volum d'efluent filtrat (mL);

C és la concentració de solut a la fase líquida (mg/L).

Els resultats es mostren a la Taula 5.11.

	Fenol		Anilina	
	MN-200	**Carbó actiu**	**MN-200**	**Carbó actiu**
Massa adsorbida [mg]	100,7	240,4	105,9	278,1
Massa recuperada [mg]	90,9	117,8	88,1	146,1
% Recuperació	90,2%	49,0%	83,2%	52,5%

Taula 5.11 Resultats de les elucions de fenol i anilina per la resina MN-200 i pel carbó actiu.

S'observa a la Taula 5.11 que el percentatge de fenol recuperat en l'elució és del 90,2% per la resina MN-200 mentre que pel carbó actiu tan sols s'arriba al 49%. Anàlogament, el percentatge d'anilina recuperat de la resina MN-200 és un 83,2% envers el 52,5% del carbó actiu.

5.4.3.1. Adsorció en columna d'un sistema bicomponent fenol/anilina

De la mateixa manera que en l'apartat de l'equilibri i el de la cinètica, s'ha realitzat l'estudi d'adsorció en columna per la resina MN-200 i el carbó actiu, alimentant-se d'una dissolució bicomponent on coexisteixin fenol i anilina amb la mateixa concentració, en aquest cas de 50/50 mg/L.

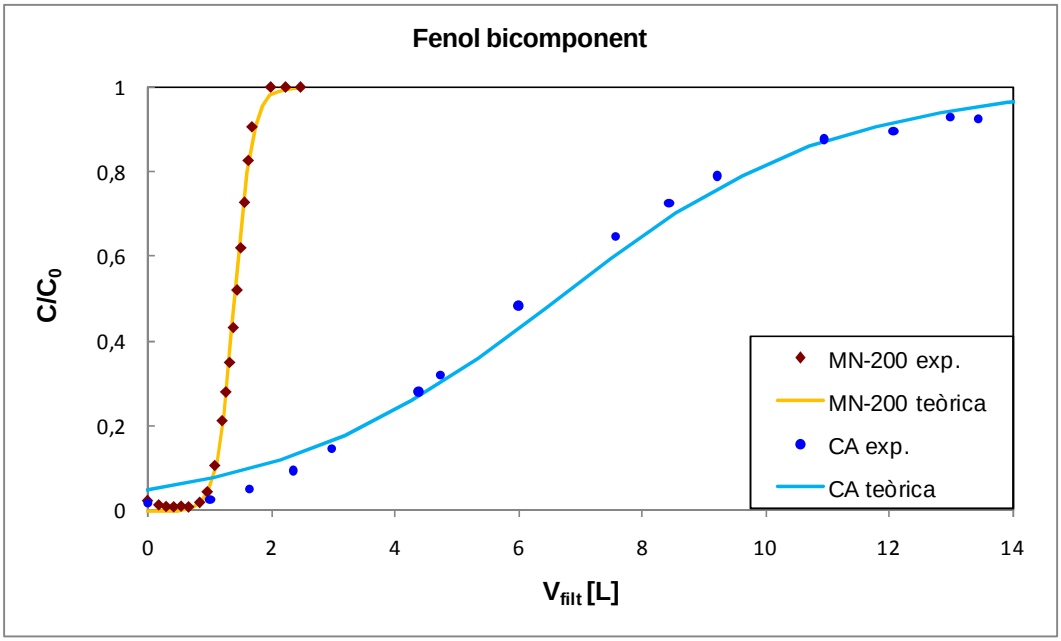

Fig. 5.27 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes pel fenol d'un sistema bicomponent amb la resina MN-200 i el carbó actiu.

Els resultats de l'adsorció de fenol d'una dissolució bicomponent es presenten a la Figura 5.27, on s'observa una gran diferència entre ambdós materials adsorbents. Mentre que el carbó actiu presenta una major capacitat d'adsorció abans d'arribar al punt de saturació, 13,28 L respecte els 1,85 L de la resina MN-200, els valors pel punt de ruptura presenten una diferència menor. La resina MN-200 arriba al punt de ruptura al cap de 1,00 L, en el cas del carbó actiu, en canvi, no es produeix fins arribar als 1,65 L. Els valors de fenol adsorbits en arribar al punt de saturació són de 328,9 mg pel carbó actiu, que ha augmentat en comparació amb els 240,4 mg de la dissolució monocomponent, i de 70,8 mg per la resina MN-200, que ha disminuït respecte els 100,7 mg de la dissolució monocomponent.

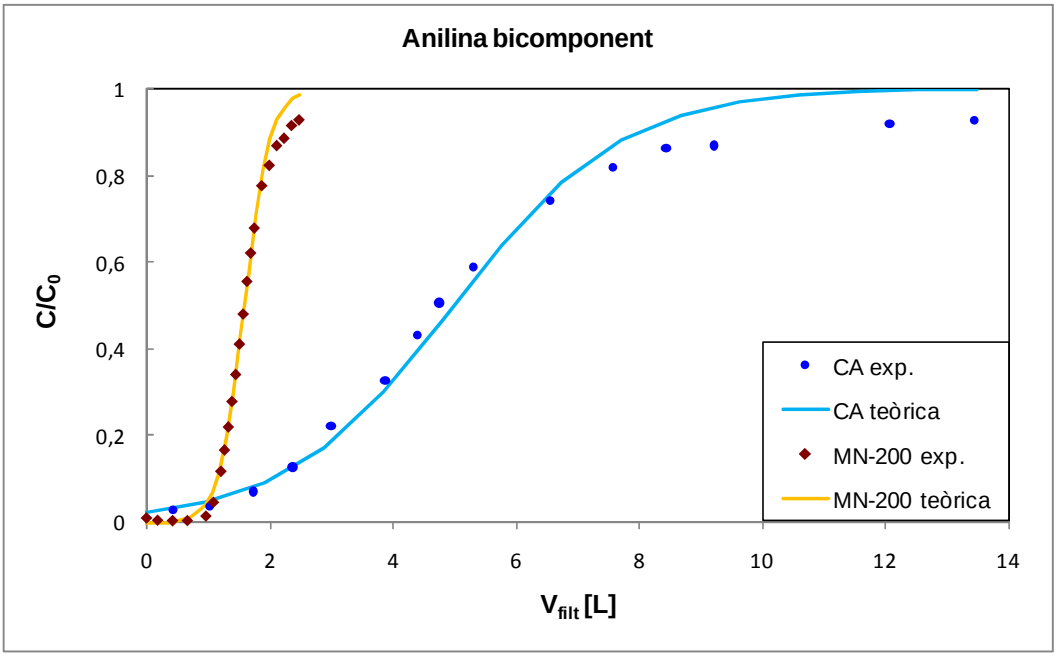

Fig. 5.28 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes per l'anilina d'un sistema bicomponent amb la resina MN-200 i el carbó actiu.

En el cas de l'anilina els valors d'adsorció en arribar als punts de saturació són menors en ambdós casos als obtinguts en els experiments monocomponent. Mentre amb el carbó actiu s'han adsorbit 271,8 mg d'anilina respecte els 278,1 mg en monocomponent, amb la resina MN-200 s'han adsorbit 82,2 mg respecte els 105,9 mg. Pel que fa als valors del punt de ruptura i del punt de saturació són de 1,01 L i 9,01 L en el cas del carbó actiu, i de 1,00 L i 2,21 L per la resina MN-200.

A la Taula 5.12 s'hi mostren els paràmetres dels models estudiats pel sistema bicomponent tant per la resina MN-200 com pel carbó actiu.

		Fenol bicomp.		Anilina bicomp.	
		MN-200	Carbó actiu	MN-200	Carbó actiu
Thomas	K_{Th} [mL/mg/min]	6,97E-02	4,44E-03	4,88E-02	7,36E-03
	q_0 [mg/g]	47,5	221,4	53,5	166,9
	χ^2	3,82E-02	3,86E-02	4,63E-02	4,46E-02
	SD	1,35E-01	7,98E-02	1,16E-01	1,54E-01
BDST	K_{BDST} [mL/mg/min]	6,97E-02	4,44E-03	4,88E-02	7,36E-03
	N_0 [mg/L]	15112	105704	17024	79699
	χ^2	3,82E-02	3,86E-02	4,63E-02	4,46E-02
	SD	1,35E-01	7,98E-02	1,16E-01	1,54E-01
Yoon - Nelson	K_{YN} [min^{-1}]	3,48E-03	2,22E-04	2,44E-03	3,68E-04
	τ [min]	2849	13283	3209	10015
	χ^2	3,82E-02	3,86E-02	4,63E-02	4,46E-02
	SD	1,35E-01	7,98E-02	1,16E-01	1,54E-01

Taula 5.12 Paràmetres dels models de l'adsorció en columna pel fenol i l'anilina d'un sistema bicomponent en la resina MN-200 i el carbó actiu.

A les figures Figura 5.29 i Figura 5.30 es poden observar les corbes de ruptura del fenol i l'anilina, respectivament, en un sistema monocomponent i en un de bicomponent amb la resina MN-200. Es comprova que l'adsorció és menor en el cas del sistema bicomponent degut a la competència entre components.

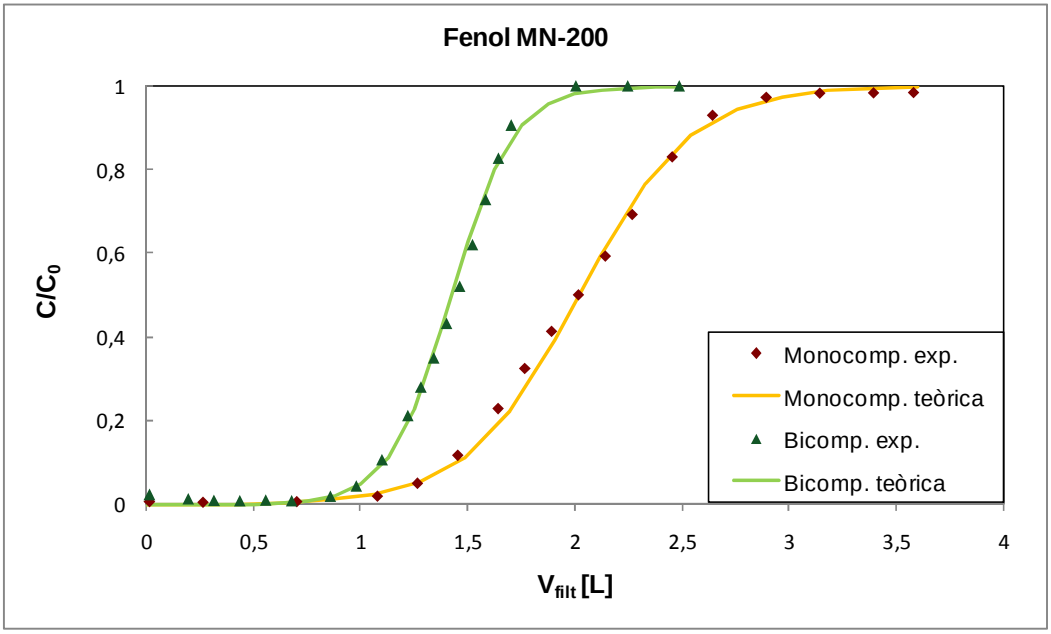

Fig. 5.29 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes pel fenol en un sistema monocomponent i un de bicomponent amb la resina MN-200 i el carbó actiu.

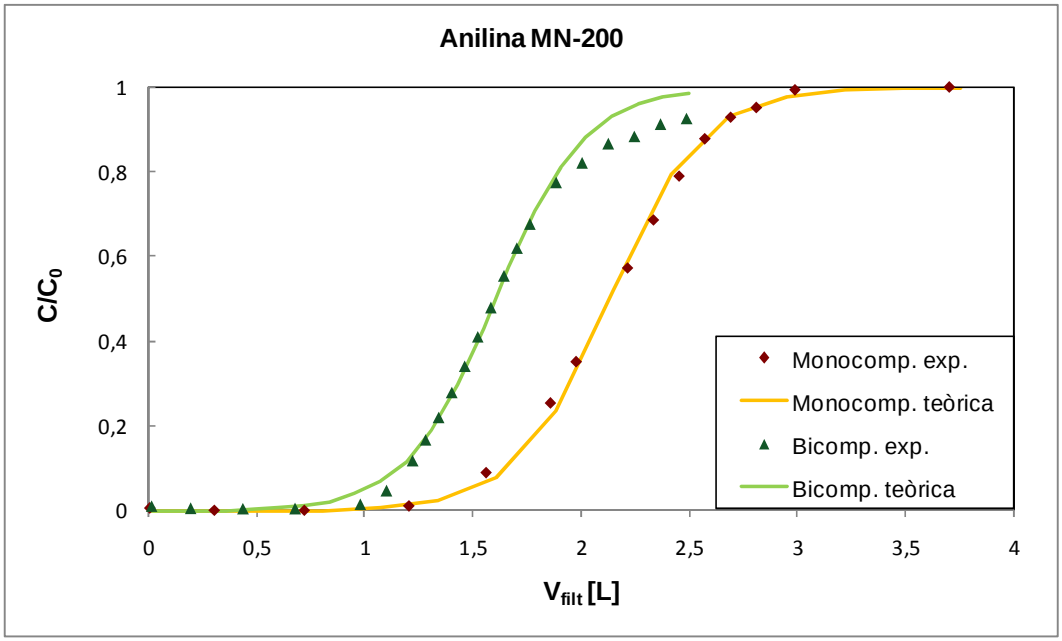

Fig. 5.30 Corbes de ruptura experimental i teòrica obtingudes per l'anilina en un sistema monocomponent i un de bicomponent amb la resina MN-200 i el carbó actiu.

A les figures Figura 5.31 i Figura 5.32 s'hi poden observar els comportaments de les elucions realitzades dels sistemes bicomponent. Es pot apreciar que tant pels casos de la resina MN-200 com del carbó actiu els pics d'elució presenten valors menors que en els sistemes monocomponent.

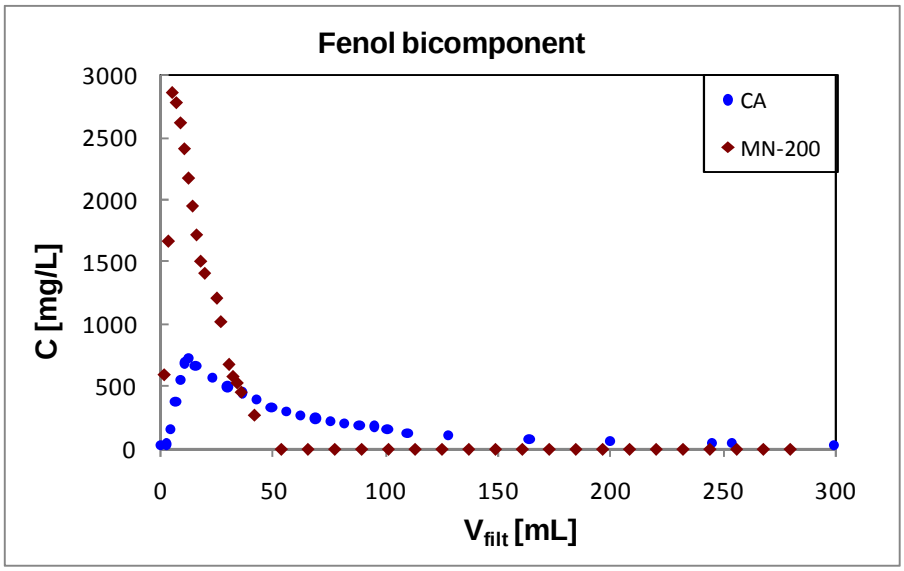

Fig. 5.31 Dades experimentals de l'elució de fenol d'un sistema bicomponent per la resina MN-200 i el carbó actiu.

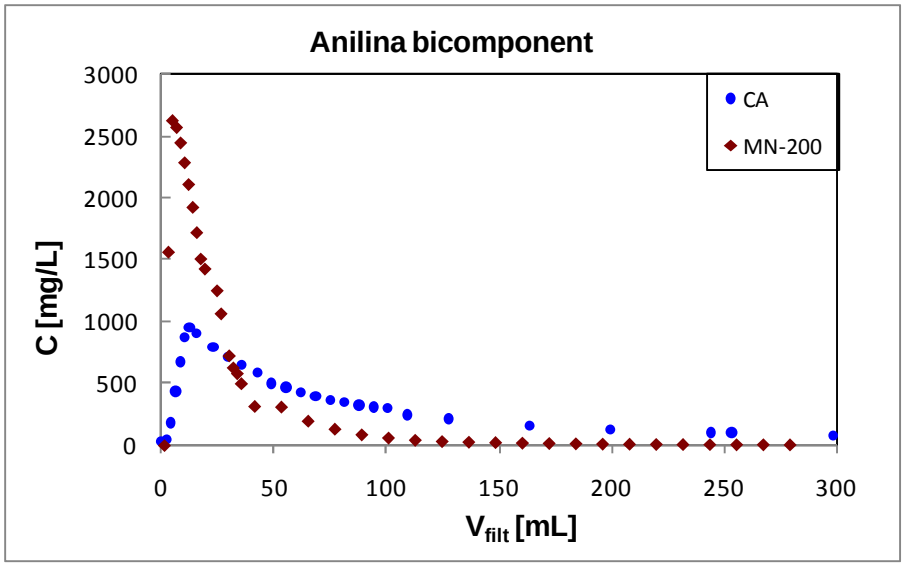

Fig. 5.32 Dades experimentals de l'elució d'anilina d'un sistema bicomponent per la resina MN-200 i el carbó actiu.

El fet que les elucions presentin pics de menor magnitud es veu traduït en una disminució general dels percentatges de recuperació d'adsorbat tal i com es mostra a la Taula 5.13. Aquesta disminució es presenta més accentuada en els experiments amb carbó actiu on en els sistemes monocomponent es recuperava de l'ordre d'un 50%. La resina MN-200, en canvi, presenta disminucions relativament menors, passant del 90,2% de recuperació de fenol a un 79,8% i d'un 83,2% de l'anilina a un 82,1%.

	Fenol bicomp.		Anilina bicomp.	
	MN-200	Carbó actiu	MN-200	Carbó actiu
Massa adsorbida [mg]	70,8	328,9	82,2	271,8
Massa recuperada [mg]	56,5	52,7	67,5	98,4
% Recuperació	79,8%	16,0%	82,1%	36,2%

Taula 5.13 Resultats de les elucions de fenol i anilina d'un sistema bicomponent per la resina MN-200 i pel carbó actiu.

6. ESTUDI ECONÒMIC

En aquest capítol es detallen quins han estat els diferents costos associats al projecte, desglossant-los en tres grans grups: costos dels recursos humans, costos de la part experimental i altres costos. A continuació es presenta un anàlisi detallat de cada un d'ells.

RECURSOS HUMANS			
CONCEPTE	QUANTITAT [h]	COST UNITÀRI [€/h]	COST TOTAL [€]
Recerca i estudi bibliogràfic	125	30	3.750
Treball experimental	400	25	10.000
Anàlisi de les dades	215	30	6.450
Redacció de la memòria	100	25	2.500
COST TOTAL RECURSOS HUMANS			22.700

Taula 6.1 Costos dels recursos humans.

PART EXPERIMENTAL			
REACTIUS			
CONCEPTE	QUANTITAT	COST UNITÀRI [€/unitat]	COST TOTAL [€]
Resina Macronet	100 g	Mostra gratuïta	Mostra gratuïta

MN-200			
Carbó actiu Chemviron F400	100 g	Mostra gratuïta	Mostra gratuïta
Fenol (Ampolla de 25 g)	1	55,5	55,5
Anilina (Ampolla de 1 L)	1	50	50
Metanol (Ampolla de 1 L)	5	35	175
Llana de vidre	10 g	Mostra gratuïta	Mostra gratuïta
COST SUBTOTAL REACTIUS			280,5
EQUIPS DE LABORATORI			
CONCEPTE	QUANTITAT	COST UNITÀRI [€/unitat]	COST TOTAL [€]
Balança electrònica de precisió	1	1.100	1.100
Tubs de vidre amb taps de rosca	50	10	500
Vasos precipitats	5	5	25
Agitador rotatori	1	300	300
Bomba peristàltica Gilson Minipuls-3	1	2.000	2.000
Tubs connexió bomba peristàltica	30	2,2	66

Tubs de tefló de 1,65 mm (rotlle de 10 m)	1	10	10
pH-metre	1	200	200
Recol·lector de fraccions GILSON FC 204	1	5.205	5.205
Capçal de 8 canals GILSON Minipuls-3	1	1.276	1.276
Tubs connexió Pharmed GILSON	1	140	140
Agitador HEIDOLPH Hei-Mix	2	433	866
Ampolla circular VIDRAFOC 1 litre	4	3	12
Imans per agitador magnètic PTFE	8	4	32
Targeta NI + Accessoris connectivitat	1	350	350
Columnes OMNIFIT + joc connectors	4	185	740
Electrovàlvules NResearch PNLBT032	8	79.50	636
Drivers + cable connectivitat GILSON	1	1.035	1.035
Ordinador	1	720	720

SAI Back UPS-500 CS	1	110	110
Altres materials de laboratori	-	-	200
COST SUBTOTAL EQUIPS DE LABORATORI			15.523
ESPECTROFOTÒMETRE			
CONCEPTE	QUANTITAT [h]	COST UNITÀRI [€/h]	COST TOTAL [€]
Anàlisi UV-VIS	50	15	750
COST SUBTOTAL ESPECTROFOTÒMETRE			750
COST TOTAL PART EXPERIMENTAL			16.553,5

Taula 6.2 Costos de la part experimental.

ALTRES	
CONCEPTE	COST TOTAL [€]
Material d'oficina	50
Material informàtic i suport tècnic	300
Despeses generals (llum, aigua, etc.)	500
COST TOTAL ALTRES	850

Taula 6.3 Altres costos

PRESSUPOST DEL PROJECTE	
CONCEPTE	COST TOTAL [€]
Recursos humans	22.700
Part experimental	16.553,5
Altres	850
SUBTOTAL 1	40.103,5
Partida alçada per imprevistos (5%)	2.005,2
SUBTOTAL 2	42.108,7
IVA (16%)	6.737,4
TOTAL PRESSUPOST PROJECTE	48.846,1

Taula 6.4 Pressupost del projecte.

7. IMPACTE AMBIENTAL

El projecte realitzat pretén aportar una alternativa que comporti una millora en l'impacte ambiental del procés d'eliminació de contaminants orgànics fenòlics mitjançant processos d'adsorció a través de l'aprofitament i valorització dels compostos recuperats en el procés de regeneració.

D'altra banda, l'experimentació que ha implicat la realització d'aquest projecte ha comportat la producció de residus donada la utilització de reactius. Per això, s'ha fet una gestió dels residus líquids i sòlids seguint el protocol següent.

De la classificació general de residus de laboratori: àcid, base, orgànic clorats, orgànic no clorats, residus metàl·lics; en aquest cas només s'han produït residus orgànics no clorats. Aquests s'han emmagatzemat en contenidors de plàstic de 100 L, els quals es recollien setmanalment pel responsable de laboratori i eren portats a un punt central de recollida i tractament de residus.

Els materials adsorbents utilitzats s'han emmagatzemat en contenidors de plàstic amb l'etiquetatge adequat per tal de ser utilitzats en futurs experiments, si es requereix, o ser tractats com residus sòlids urbans, ja que la seva composició no suposava cap perill.

CONCLUSIONS

L'objectiu principal del present projecte ha estat avaluar la resina polimèrica Macronet MN-200 com a material adsorbent de compostos orgànics fenòlics presents en efluents industrials.

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

- Pel que fa a l'estudi de l'equilibri d'adsorció:

  a. Els models que ajusten millor les dades experimentals són el de Temkin, en dissolucions monocomponent, i el modificat i ampliat de Langmuir, en dissolucions bicomponent.

  b. Tant la resina MN-200 com el carbó actiu presenten capacitats d'adsorció elevades tant pel fenol com per l'anilina. Sent aquestes lleugerament superiors en el carbó actiu per ambdós compostos.

  c. En sistemes bicomponent, les capacitats d'adsorció per cada substància es veuen reduïdes notablement respecte els sistemes monocomponent.

- Pel que fa a l'estudi de la cinètica d'adsorció

  d. El model que millor ajusta les dades experimentals és el de pseudo segon ordre. No obstant això, tant el model de pseudo primer ordre com el d'Elovich presenten també bons ajusts.

  e. L'estudi cinètic des del punt de vista molecular mostra que l'etapa limitant, tant pel carbó actiu com per la resina MN-200 en anilina i fenol, és la difusió a través de la fase sòlida. Sent el coeficient de difusió un ordre de magnitud menor per la resina MN-200 que pel carbó actiu.

  f. La cinètica d'adsorció és més ràpida com més petita és la concentració inicial de la dissolució

  g. La resina MN-200 presenta una cinètica més lenta que el carbó actiu a l'hora d'adsorbir tant el fenol com l'anilina.

  h. En sistemes bicomponent, les cinètiques presenten una adsorció més ràpida que en sistemes monocomponent per cada substància.

- Pel que fa a l'estudi de l'adsorció en columna:

  i. El cabal que presenta millors resultats d'adsorció, afavorint així un adequat temps de contacte entre la dissolució d'alimentació i el material adsorbent, és de 0,5 mL/min.

  j. Tant el fenol com l'anilina presenten una major adsorció per part del carbó actiu que no pas per la resina MN-200, arribant a filtrar-se entre 2,5 i 3,5 vegades més de volum abans no s'arriba al punt de saturació.

  k. Les elucions de les columnes saturades presenten valors de recuperació significativament majors per la resina MN-200 que pel carbó actiu, amb percentatges de recuperació propers al 90% la resina i del 50% el carbó.

  l. En sistemes bicomponent, l'adsorció de fenol i anilina per la resina MN-200 són un 30% i un 22% menors, respectivament, que en els sistemes monocomponent. D'altra banda, la recuperació en les elucions es situa en valors propers al 80%.

- Així doncs, tot i que el carbó actiu presenta un millor comportament en el procés d'adsorció que la resina MN-200, els alts percentatges de recuperació en la regeneració d'aquesta última la converteixen en una possible alternativa al carbó actiu.

AGRAÏMENTS

En primer lloc, voldria agrair als meus directors de projecte Dra. Adriana Farran i Dr. César Valderrama haver-me ofert l'oportunitat de realitzar el projecte al Departament d'Enginyeria Química de la UPC. Així com també el suport, l'ajuda i la dedicació mostrada durant tots aquests mesos.

Agrair al Dr. José Luis Cortina l'ajuda i interès mostrats al llarg del projecte, així com l'oportunitat brindada d'assistir a les *Barcelona Tech Summer Sessions 09.*

A la Norma, per la seva col·laboració en la part experimental.

Per últim, vull agrair a la meva família i amics tot el suport moral i comprensió proporcionats durant aquests mesos de projecte.

BIBLIOGRAFIA

Referències bibliogràfiques

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY. *Anilina*. [http://www.atsdr.cdc.gov, 5 de juny de 2009].

CAETANO, M.L. *Application of adsorption process based on polymeric resins for organic micropolutants removal from industrial wastewaters*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2008.

CHOY, K.K.H.; PORTER, J.F.; McKAY, G. *Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon*. Journal of Chemical & Engineering Data 45, 2000.

CORTINA, J.L.; WARSHAWSKY, A.; KAHANA, N.; KAMPEL, V.; SAMPAIO, C. H.; KAUTZMANN, R. M. *Kinetics of goldcyanide extraction using ion-exchange resins containing piperazine functionality*. Reactive & Functional Polymers 54, 2003.

DUONG D. DO. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.* Department of Chemical Engineering. University of Queensland. Imperial College Press. Singapore, 1998.

FREUNDLICH, H.; HELLER, W. *On adsorption in solution*. Journal of the American Chemical Society 61, 1939.

HELFFERICH, F. *Ion Exchange*. McGraw-Hill. New York, 1962.

HUTCHINS, R.A.; *New simplified design of activated carbon system*. Am. J. Chem. Eng. 80, 1973.

INSHT - INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO. *Ficha Internacional de Seguridad Química. Fenol*. [http://www.insht.es, 2 de juny de 2009].

LANGMUIR, I. *Chemical reactions at low temperatures.* Journal of the American Chemical Society 37, 1915.

LEVENSPIEL, O; *Ingeniería de las reacciones químicas*. Editorial Reverté. Barcelona, 1986.

LOZANO, A.M.; ROVIRA, T. *Evaluación a escala laboratorio de procesos de eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en suelos y aguaas subterráneas: Integración*

de procesos de adsorción. Projecte de final de carrera. Universitat Politècnica de Catalunya, 2003.

MARGENAU, H. *Van der Waals forces*. Reviews of Modern Physics 11, 1939.

MARIJUAN DE SANTIAGO, L. *Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo*. Editorial de la Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 1988.

McKAY, G.; AL-DURI, B. *Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations.* The Chemical Engineering Journal 41, 1989.

METCALF, L.; EDDY, H. *Ingenieria de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización.* McGraw-Hill,1998.

MORI, A.; MAKSIMOV, I.L. *On the Temkin model of solid-liquid interface.* Journal of Crystal Growth 200, 1999.

PUROLITE – THE PUROLITE COMPANY. *Macronet MN-200. Technical Data.* Novembre 2002. [http://www.purolite.com, 7 de juliol de 2009].

SERAROLS FONT, J. *Adsorció d'or i zinc amb resines impregnades XAD-2. Superfície d'Equilibri, un nou concepte per a l'adsorció*. Tesi Doctoral. Universitat de Girona, 2001.

TEXTOS CIENTÍFICOS. *Química – Carbono – Carbón activo.* [http://www.textoscientificos.com, 1 de juliol de 2009].

THOMAS, H.C.; *Heterogeneous ion exchange in a flowing system.* Journal of the American Chemical Society 66, 1944.

UNESCO - ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA EDUCACIÓN, LA CIENCIA Y LA CULTURA. PROGRAMA MUNDIAL DE EVALUACIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS DE LAS NACIONES UNIDAS (WWAP). *Water a shared responsability. The United Nations World Water Development Report 2.* Ediciones UNESCO, 2006.

VALDERRAMA, C.; CORTINA, J.L.; FARRAN, A.; GAMISANS, X.; LAO, C. *Sorption kinetics of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hypercrosslinked polymers (MN200).* Journal of Colloid and Interface Science 310, 2007.

WEBER, W.J.Jr. *Control de la Calidad del Agua. Procesos Físicoquímicos*. Editorial Reverté. Barcelona, 1979.

WHO. *Envieronmental Health Criteria 93, Chlorophenols other than pentachlorophenol.* World Health Organization. Ginebra, 1989.

YOON, Y.H.; NELSON, J.H.; *Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time.* American Industrial Hygiene Association Journal 45, 1984.

ZHANG, W.M.; ZHANG, Q.J.; PAN, B.C.; PAN, LV, L.;B.J.; XU, Z.W.; ZHANG, Q.X.; ZHAO, X.S.; DU, W.; ZHANG, Q.R. *Modeling synergistic adsorption of phenol/aniline mixtures in the aqueous phase onto porous polymer adsorbents*. Journal of Colloid and Interface Science 306, 2007.

Bibliografia complementària

ARTIGAS, C. i LLENAS, L. *Eliminació de microcontaminants orgànics d'aigües residuals mitjançant processos de sorció*. Projecte de final de carrera. Universitat Politècnica de Catalunya, 2007.

BARCA, P. i MATA, R. *Disseny, muntatge i avaluació d'un sistema automàtic en continu per a la determinació de la cinètica d'absorció de contaminants en suports polimèrics impregnats*. Projecte de final de carrera. Universitat Politècnica de Catalunya, 2007.