

ESEIAAT

Treball de Fi d'Estudis



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

**Escola Superior d'Enginyeries Industrial,
Aeroespacial i Audiovisual de Terrassa**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

GRAU EN ENGENYERIA QUÍMICA

**Adsorció de Cr mitjançant neumàtics desvulcanitzats
tractats**

Autor:

Pol Romero Sánchez

Director:

Xavier Colom Fajula

Data d'entrega: 22/06/2021

Adsorció de Cr mitjançant neumàtics desvulcanitzats
tractats

Document:

MEMÒRIA

Autor:

Pol Romero Sánchez

Director:

Xavier Colom Fajula

Titulació:

Grau en enginyeria química

Convocatòria:

Primavera

Treball final d'estudis

Resum (Abstract)

La indústria del neumàtic genera una gran quantitat de residus anuals que es dipositen en naus i espais oberts per ser tractats en els millors dels casos. L'única manera de donar-li una segona vida és aplicant-li un procés de recautxutat que no sempre es dona, i aquest residu s'acumula generant problemes d'estancament d'aigües, afavorint l'aparició de mosquits i el risc d'incendis difícils de controlar [1]. S'ha fet un estudi sobre la possible utilització d'aquest residu com a adsorbent de metalls pesants d'aigües contaminades. S'ha analitzat la capacitat d'adsorbència de 4 diferents tipus de GTR segons el seu origen: de cotxe, de camió, cryo i WJ. També s'ha separat mitjançant un tamís que ha fet les següents separacions de diàmetre de partícula: 0-100 micres, 100-250 micres, 250-500 micres i 500-800 micres. Per fer l'estudi s'ha utilitzat un espectrofotòmetre, on s'ha llegit l'absorbència després de passar una dissolució coneguda de crom (vi) a diferents concentracions sobre 1 g de GTR de diferent diàmetre de partícula i de diferent origen. S'ha observat que la capacitat d'adsorció màxima del GTR de camió de 100-250 micres desvulcanitzat (0,810 mg/g) no és molt alta amb comparació d'altres substàncies com la serradura, el carbó o les fibres de la closca del coco (>6,78 mg/g) [2]. S'ha observat que de les isoterms, la que millor s'ajusta als diferents tipus de GTR tant per desvulcanitzat, no desvulcanitzat, de cotxe i de camió, és la isoterma de Langmuir ($R^2=0,9799$), seguit de la isoterma de Freundlich ($R^2=0,9495$).

Summary

The tire industry generates a large amount of annual waste that is deposited in warehouses and open spaces to be treated in the best of cases. The only way to give it a second life is by applying a retreading process that does not always occur, and this waste accumulates causing water stagnation problems, favoring the appearance of mosquitoes and the risk of fires difficult to control [1]. A study has been carried out on the possible use of this waste as a heavy metal adsorbent in contaminated water. The adsorbency of 4 different types of GTR was analyzed according to their origin: car, truck, cryo and WJ. It was also separated by a sieve which made the following particle diameter separations: 0-100 microns, 100-250 microns, 250-500 microns and 500-800 microns. A spectrophotometer was used to perform the study, where the adsorbance was read after passing a known solution of chromium (VI) at different concentrations on 1 g of GTR of different particle diameter and different origin. It has been observed that the maximum adsorption capacity of GTR truck 100-250 micron devulcanized (0,810 mg/g) is not very high compared to other substances such as sawdust, coal or coconut shell fibers (> 6.78 mg / g) [2]. It has been observed that of the isotherms, the one that best fits the different types of GTR for both devulcanized, non-devulcanized, car and truck, is the Langmuir isotherm ($R^2 = 0.9799$), followed by the isotherm of Freundlich ($R^2 = 0.9495$).

ÍNDIX

1. Introducció	9
1.1 Objecte	9
1.2 Abast	9
1.3 Requeriments	9
1.4 Justificació	10
2. Desenvolupament	11
2.1 Antecedents	11
2.2 Metodologia	12
2.3 Plantejament, decisió sobre solucions alternatives i desenvolupament de solucions	16
2.4 Definicions	17
2.5 Vulcanització i desvulcanització	17
3. Resum de resultats	19
3.1 Resum de l'estudi	19
3.1.1 Recta de calibratge	19
3.1.2 GTR truck	21
3.1.3 GTR car	23
3.1.4 GTR cryo	26
3.1.5 GTR WJ	27
3.2 Tractament dels resultats	28
3.2.1 Definició isoterms	28
3.2.1.1 Langmuir	28
3.2.1.2 Freundlich	29
3.2.1.3 Temkin	30
3.2.1.3 Nerst	31
3.2.2 Comparació de resultats	32
3.2.3 Efecte del diàmetre de partícula	38
3.2.4 Efecte del desvulcanitzat	39
4. Conclusions	40
Referències bibliogràfiques	42

ÍNDEX DE TAULES

Taula 1. Condicions òptimes d'adsorció	9
Taula 2. Descripció dels diferents tipus de GTR	10
Taula 3. Resum dels diferents GTR	12
Taula 4. Resultats GTR truck 500-800 micres	19
Taula 5. Resultats GTR truck 500-800 micres D	19
Taula 6. Resultats GTR truck 250-500 micres	19
Taula 7. Resultats GTR truck 100-250 micres	20
Taula 8. GTR truck 100-250 micres D	20
Taula 9. GTR car 500-800 micres	21
Taula 10. GTR car 500-800 micres D	21
Taula 11. GTR car de 250-500 micres	21
Taula 12. GTR car de 250-500 micres D	22
Taula 13. GTR car de 100-250 micres	22
Taula 14. GTR car de 100-250 micres D	22
Taula 15. GTR car de 0-100 micres	23
Taula 16. Resultats GTR cryo	24
Taula 17. Resultats GTR cryo D	24
Taula 18. Resultats GTR WJ	25
Taula 19. Resultats GTR WJ D	25
Taula 20. Resum de resultats 1	30
Taula 21. Resum de resultats 2	30
Taula 22. Capacitats màximes de diferents adsorbents	31
Taula 23. Resum isoterms Langmuir	34
Taula 24. Resum isoterms Freundlich	35
Taula 25. Resum isoterms Temkin	36
Taula 26. Resum isoterms Nernst	37
Taula 27. Percentatge adsorbit diàmetre de partícula	38
Taula 28. Percentatge adsorbit desvulcanització	39

ÍNDIX DE GRÀFICS

Gràfic 1. Recta calibratge 1 _____	17
Gràfic 2. Recta calibratge 2 _____	17
Gràfic 3. Recta calibratge 3 _____	18

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Objecte

A partir d'un residu com és el neumàtic de cotxe i de camió, aquest projecte té com a objectiu saber la capacitat d'adsorció a la qual pot arribar el GTR sobre diferents residus, principalment metalls pesants i més concretament sobre el crom (VI). També es vol saber si aplicar un tractament de desvulcanització sobre el GTR, o el diàmetre de partícula influeix positivament en la seva capacitat d'adsorció.

1.2 Abast

- Realització de la corba de calibratge del crom (VI) a estudiar.
- Estudi i lectura dels diferents articles publicats relacionats.
- Separació i classificació per diàmetre de partícula dels diferents tipus de GTR disponibles.
- Desvulcanització de diferents tipus de GTR.
- Adsorció de crom (VI) a partir de GTR.
- Preparació de dissolucions a diferents concentracions de crom (VI).
- Utilització d'agitadors magnètics per afavorir el contacte entre GTR i el crom de les diferents dissolucions.
- Filtració mitjançant la tècnica de filtratge al buit.
- Dilució de les diferents dissolucions de crom (VI) per poder entrar dins de la recta de calibratge i poder obtenir resultats vàlids.
- Lectura del nivell d'absorbància mitjançant un espectrofotòmetre.
- Ajustar les diferents isoterms d'adsorció i obtenir valors vàlids per fer comparacions d'adsorció amb altres materials adsorbents.
- Interpretació dels resultats obtinguts.

1.3 Requeriments

- Estudi i caracterització de les isoterms de Langmuir.
- Estudi i caracterització de les isoterms de Freundlich.
- Estudi i caracterització de les isoterms de Nernst.
- Estudi i caracterització de les isoterms de Tempkin.

- S'estudiarà quines de les isoterms s'adapten millor a les diferents mostres de GTR disponibles.
- Estudi de funcionament d'un aparell d'espectrofotometria UV.
- Preparació de dilucions i conseqüents rectes de calibratge.
- Adsorció de crom (VI) d'una dissolució aquosa.

1.4 Justificació

Aquest projecte vol saber si un residu abundant com és el neumàtic, es pot fer servir com a adsorbent de metalls pesants, estudiant quines són les condicions de pH, relació de quantitats i quina és la màxima concentració de metall que pots adsorbir una certa quantitat de neumàtic (GTR). S'estudiarà la seva capacitat d'adsorció sobre metalls pesants com el crom (VI). Es mesurarà l'adsorbència mitjançant un equip d'espectrofotometria UV i es lliuraran els resultats en el format de treball de fi de grau.

Anteriorment s'ha estudiat la capacitat d'adsorció del crom (VI) a partir d'un altre residu de queratines, provinent de la indústria animal, més concretament les plomes de pollastre [3].

Si resulta que el GTR és un adsorbent de bona qualitat, la gran quantitat de residu que hi ha d'aquest material podria tenir una reutilització útil com és eliminar metalls pesants dels corrents aquosos com d'un riu proper a una fàbrica on s'utilitzin derivats metàl·lics.

2. DESENVOLUPAMENT

2.1 Antecedents

Hi ha un estudi on s'ha estudiat la capacitat d'adsorbència sobre un metall pesant amb residus de queratines provinents de la indústria avícola (les plomes). Aquest estudi es resumeix a l'article "*Aprovechamiento de residuos queratínicos para la sorción de cobre de soluciones acuosas*" [3], on es compara la capacitat d'adsorció de les plomes (CFs) amb els resultats obtinguts per la bentonita comercial (BNT). L'estudi es realitza amb el coure com agent a adsorbir i conclou amb: la isoterma de Langmuir és el model que millor s'adapta al comportament d'adsorció del CFs i que per concentracions baixes de coure (0,2 mM), el CFs l'adsorció és més ràpida, del 94%, però si augmentem la concentració inicial del metall (6 mM), la capacitat d'adsorció disminueix al 15%.

Existeix també un estudi on s'utilitza la serradura com adsorbent i el crom com a metall a ser adsorbit. Aquest article es resumeix sobre el títol de "*Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies*" [2].

D'aquest article obtenim les condicions òptimes de pH, temps de contacte, quantitat d'adsorbent i concentració de les dissolucions de crom per fer que el nostre adsorbent tingui la capacitat màxima d'adsorció. Les condicions es resumeixen en la següent taula.

pH	Temps (min)	Adsorbent (g)	Crom (ppm)
1-6	60	1	50-500

Taula 1. Condicions òptimes d'adsorció

Sobre desvulcanització de GTR, tenim el següent article "*Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time*" [4].

Resumeix la influència de la desvulcanització mitjançant microones sobre els enllaços dels neumàtics triturats, trencant els enllaços del sofre. L'aplicació d'aquest tractament millora les propietats de tracció i la densitat de reticulació dels components de cautxú natural i cautxú de neumàtic rectificat.

Amb aquest projecte podrem saber si la composició dels diferents neumàtics i el tractament de desvulcanització, milloraran la capacitat d'adsorció sobre el crom (VI) o no.

Els diferents GTR que s'utilitzen en el projecte es resumeixen en la següent taula.

GTR camió	Neumàtic de camió fora d'ús, triturat sense cap tractament previ ni posterior. En comparació amb el neumàtic de cotxe, aquest té un major contingut de cautxú natural, cosa que fa canviar les propietats del neumàtic i provoca un efecte diferent quan se'l sotmet al procés de desvulcanització. Contingut del GTR: -28 % Natural rubber -16 % Sintètic (estirè butadiè rubber) -30 % Carbon black -26 % Altres components
GTR cotxe	Neumàtic de cotxe fora d'ús, triturat sense cap tractament previ ni posterior. Contingut del GTR: -14 % Natural Rubber -30 % Sintètic (estirè butadiè rubber) -34 % Carbon black -42 % Altres components
GTR cryo	Provinent d'un procés de mòlta criogènica. Originat a partir de neumàtic de camió fora d'ús. El seu contingut en Si és superior al GTR WJ, determinat mitjançant espectroscòpia fotoelectrònica de rajos X (XPS). El contingut de cautxú natural és similar al del GTR camió, és a dir, superior al de cotxe.
GTR water jet (WJ)	Provinent d'un procés de water jet sense tractament posterior. Contingut inferior de Si en comparació amb el GTR cryo. Prové de neumàtic de camió fora d'ús. El contingut de cautxú natural és similar al del GTR camió, és a dir, superior al de cotxe.

Taula 2. Descripció dels diferents tipus de GTR

2.2 Metodologia

Per aconseguir els objectius plantejats s'ha de seguir una metodologia precisa.

Primerament s'han de classificar els diferents tipus de GTR que podem utilitzar per realitzar l'estudi i treure les conclusions adients. Per fer això, s'apliquen dos tractaments diferents.

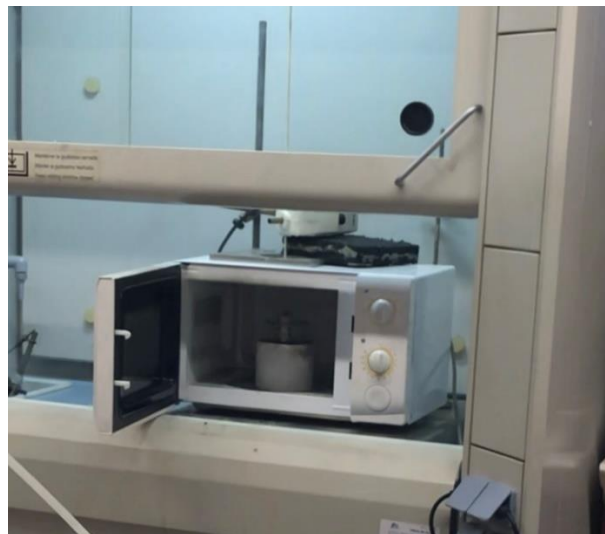
A partir de quatre mostres de GTR,

- GTR cotxe
- GTR camió
- GTR cryo
- GTR WJ

passarem cada mostra per un tamís i separarem cada tipus de GTR per diferent diàmetre de partícula. Aquest procés es fa ajustant capes de diferent mida que deixen passar les partícules més petites i retenint les més grans. Inicialment es posa tota la mostra al nivell amb diàmetre més gran, i després d'uns minuts amb vibració constant dels plats, obtindrem la separació per diàmetre.



Seguidament, agafarem una part de cada mostra de diferent diàmetre i la desvulcanitzarem mitjançant un microones amb agitació constant. D'aquesta manera aconseguim trencar els enllaços de sofre continguts als diferents GTR i podrem analitzar el seu efecte sobre la capacitat d'adsorció.



Microones per fer la desvulcanització

Un cop fet aquests tractaments, classifiquem els diferents tipus de GTR en la següent taula:

GTR							
Car		Truck		Cryo		WJ	
Desvulc	No Desv.	Desvulc	No Desv.	Desvulc.	No Desv.	Desvulc.	No Desv.
500-800 micres	500-800 micres	500-800 micres	500-800 micres	500-800 micres	500-800 micres	500-800 micres	500-800 micres
250-500 micres	250-500 micres	-	250-500 micres	-	-	-	-
100-250 micres	100-250 micres	100-250 micres	100-250 micres	-	-	-	-
0-100 micres	-	-	-	-	-	-	-

Taula 3. Resum dels diferents GTR

En el cas del GTR cryo i el GTR WJ, no és possible separar per diàmetre de partícula a causa de no tenir suficient material. Tampoc tenim suficient GTR truck de 250-500 micres per desvulcanitzar, i el diàmetre de partícula del GTR truck és superior a 100 micres, per la qual cosa el tenim entre 0-100 micres.

Un cop tenim els adsorbents preparats, es fa un estudi sobre com podem llegir la quantitat de crom que hi ha a una dissolució [5]. Llegirem la concentració del crom (VI) mitjançant espectrofotòmetre UV-Vis, concretament al laboratori amb un Shimadzu UV 1280.



Espectrofotòmetre UV-Vis Shimadzu UV 1280

Així doncs, hem de crear una recta de calibratge del crom (VI) amb l'espectrofotòmetre que estigui entre 0 i 1,5 ppm de crom (VI), ja que si augmentem aquesta concentració de crom, no podem llegir l'adsorbència del ultraviolat visible i no podem saber la quantitat de crom que té una dissolució.

Perquè l'adsorció entre el GTR i el crom sigui màxima, el pH ha de ser àcid. Es per això que les dissolucions de crom es preparen amb àcid clorhídric al 0,01 M que equival a un pH de 2.

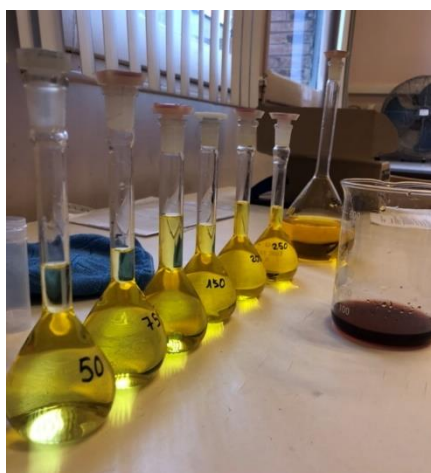
$$pH = -\log[H^+] \quad -\log[0,01] = 2$$

Preparem una recta de calibratge a partir de dicromat potàssic ($K_2Cr_2O_7$). Primer farem una dissolució de 500 ppm de crom pesant 1,4146 g de dicromat potàssic per cada litre d'àcid clorhídric.

$$500 \frac{mg Cr}{L} \cdot \frac{1 g}{1000 mg} \cdot \frac{294,185 g K_2Cr_2O_7}{51,99 \cdot 2 g Cr} = 1,4146 g \frac{g K_2Cr_2O_7}{L}$$

Després es dilueix aquesta dissolució de 500 ppm a diferents proporcions per arribar a obtenir una recta de calibratge de:

- 0,125 ppm
- 0,25 ppm
- 0,5 ppm
- 0,75 ppm
- 1 ppm
- 1,25 ppm



Recta de calibratge

Un cop tenim la recta, preparem les diferents dissolucions amb les quals es faran les adsorcions amb les diferents mostres de GTR. Prepararem unes dissolucions de:

- 50 ppm
- 100 ppm
- 200 ppm
- 300 ppm
- 400 ppm
- 800 ppm

Pesarem un gram de GTR i el posarem amb 10 ml de dissolució de crom. Afegirem un imant i deixarem una hora en agitació constant en un agitador magnètic.

Passada l'hora, farem una filtració al buit amb un embut Büchner amb un matràs kitasato per separar el GTR de la dissolució de crom. D'aquesta manera obtindrem una dissolució de la qual no coneixem la quantitat de crom i que passarem per l'espectrofotòmetre per fer la diferència i saber la quantitat de crom que ha adsorbit el GTR. Per tal de recuperar al màxim el crom que hi ha al matràs, es fa una passada amb àcid clorhídric al 0,01 M i es dilueixen els 10 ml de la primera dissolució que s'han

recuperat, amb 90 ml de l'àcid clorhídric. D'aquesta manera, la dissolució que si no hi hagués adsorbit res el GTR tindria 400 ppm, passarà a tenir 40 ppm, ja que l'hem diluït 10 cops.

Un cop fet tots els filtratges, tindrem unes mostres de les quals no sabem la seva concentració, però si sabem la concentració màxima que poden tenir (en el cas de la de 800 ppm, si no hi hagués adsorbit res, es tindrien 80 ppm).

Ara doncs, diluïm les mostres fins que la concentració màxima possible estigui dins de la recta de calibratge (1,25 ppm màxim) i mesurarem la seva concentració amb l'espectrofotòmetre.

Per fer la mesura amb l'espectrofotòmetre, primer s'ha de preparar una dissolució que consta en dissoldre 0,25 grams de difenilcarbazida en 50 ml d'acetona. La difenilcarbazida en contacte amb el crom (VI) crea un complex de color rosenc que l'espectrofotòmetre llegeix a una longitud d'ona de 543 nm. S'han d'agafar 10 ml de la mostra de crom (VI), afegir 1 ml de difenilcarbazida i deixar actuar durant 25 minuts [6].

2.3 Plantejament, decisió sobre solucions alternatives i desenvolupament de solucions

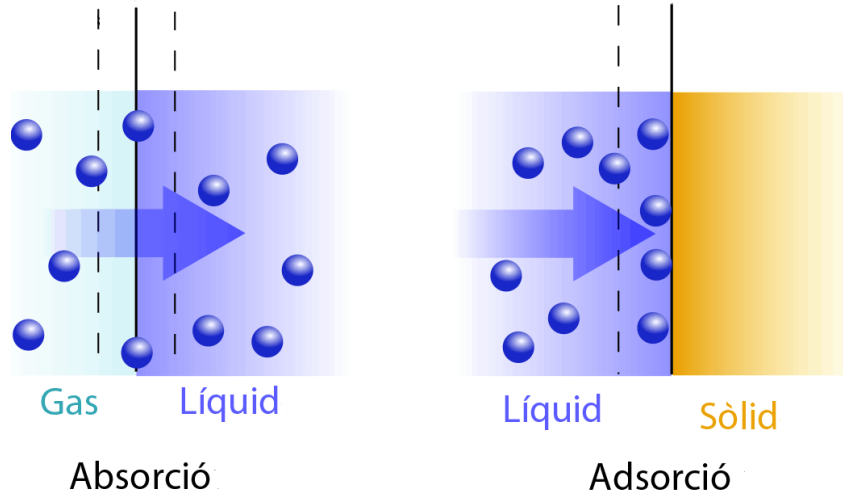
Es planteja realitzar la metodologia descrita estrictament. Durant el transcurs del projecte s'ha fet els següents canvis:

- Inicialment es realitzava l'adsorció amb solucions de crom de 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm i 400 ppm. Observant els resultats obtinguts, s'ha canviat la solució de 300 ppm per una de 800 ppm, així afegim directament més informació per veure com es comporta el GTR quan la quantitat de crom és molt alta.
- Per la mostra de GTR WJ en comptes de posar 1 g, s'ha posat 0,44 grams en contacte amb 10 ml de dissolució de crom (VI). Això s'ha fet per falta de material, però a l'hora de fer els càlculs s'ha tingut en compte i es pot comparar amb els altres casos, ja que els resultats es donen en forma de crom adsorbit per grams d'adsorbent.
- S'ha realitzat una mostra patró per cada mesura amb l'espectrofotòmetre per evitar desviacions i/o errades a l'hora de mesurar l'adsorbència amb l'espectrofotòmetre.

2.4 Definicions

Definició de paraules clau:

- *Adsorbat*: Substància que s'adsorbeix sobre la superfície de l'adsorbent.
- *Adsorbent*: Superfície sobre la qual s'adsorbeix l'adsorbent.
- *Adsorció*: Adhesió d'un gas, líquid o sòlid que queda retingut sobre la superfície d'un líquid.
- *Absorció*: Difusió d'una massa en la qual un o més components d'una mescla en estat gasós es dissolen en un líquid [7].



Imatge diferència entre absorció i adsorció

- *Desvulcanitzat*: Procés al qual se li sotmès al cautxú en el qual es trenquen els enllaços sofre-sofre i carboni-sofre mantenint l'estructura bàsica de les cadenes carboni-hidrogen. D'aquesta manera, s'obtenen les característiques tècniques de la matèria original [8].
- *Vulcanització*: procés al qual és sotmès el cautxú en el qual es barreja amb sofre i se li dona calor, obtenint així més duresa i resistència, per poder utilitzar-lo com neumàtics o qualsevol aplicació [8].

2.5 Vulcanització i desvulcanització

La vulcanització és un procés al qual és sotmès el cautxú per millorar les propietats de la duresa i resistència, mitjançant la un procés d'escalfament en presència de sofre. Durant la vulcanització, les cadenes de polímer lineals paral·leles formen ponts d'entrecruament entre elles. Això dona com a resultat un material molt més estable, més resistent a atacs químics i també transforma la superfície enganxifosa en una superfície suau que no s'enganxa a altres materials. Aquest procés se li aplica comunament a neumàtics [9].

Tot i que aquest procés és relativament nou, s'ha estat estudiant la reversió de la vulcanització, per poder reciclar el material que està en desús, que ocupa i comporta problemes greus com són les muntanyes de neumàtics, que porten estancament d'aigües i alhora creixement de mosquits i microorganismes patògens. També, aquestes

montanyes comporten un risc d'incendi molt difícil de controlar que emet gasos tòxics i nocius per la salut. Per evitar aquest problema ha sorgit la desvulcanització, procés que reverteix la vulcanització trencant els enllaços de sofre que s'han creat durant la vulcanització, intentant deixar el cautxú tractat el més semblant al seu origen possible. Així es podria reutilitzar i donar una segona vida a un residu problemàtic actualment.

Existeix un estudi on s'analitza el procés de desvulcanització mitjançant les microones. L'estudi "*Assessment of the devulcanization process of EPDM waste from roofing systems by combined thermomechanical/microwave procedures*" [10]. Aquest estudi confirma que combinant mètodes termodinàmics i de microones es poden aconseguir resultats de desvulcanitzat molt intensos. A l'estudi també es confirma que aquest procés de desvulcanització actua d'una forma més selectiva sobre els enllaços disulfur i respecta la cadena principal del polímer.

3. RESUM DE RESULTATS

3.1 Resum de l'estudi

Els resultats obtinguts es resumeixen en les següents taules:

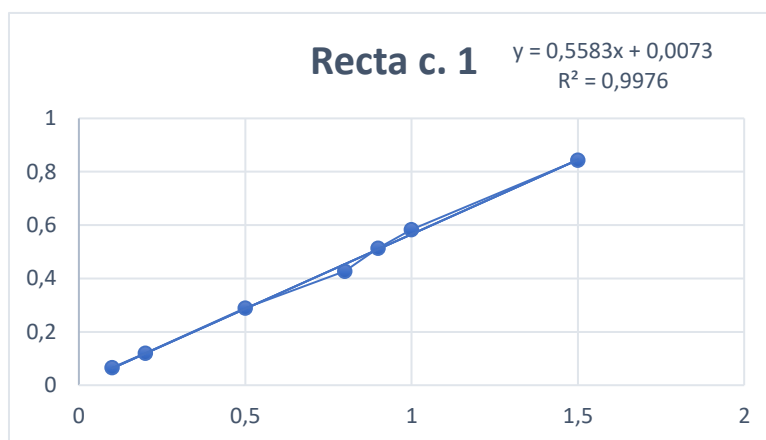
3.1.1 RECTA DE CALIBRATGE

S'han realitzat tres rectes de calibratge, de les quals s'ha utilitzat, per fer les mesures de les mostres, la recta que té una R^2 més propera a 1.

Recta de calibratge 1

Crom (ppm)	Adsorbància
0,1	0,066
0,2	0,12
0,5	0,289
0,8	0,427
0,9	0,514
1	0,583
1,5	0,844

Taula 4. Recta de calibratge 1



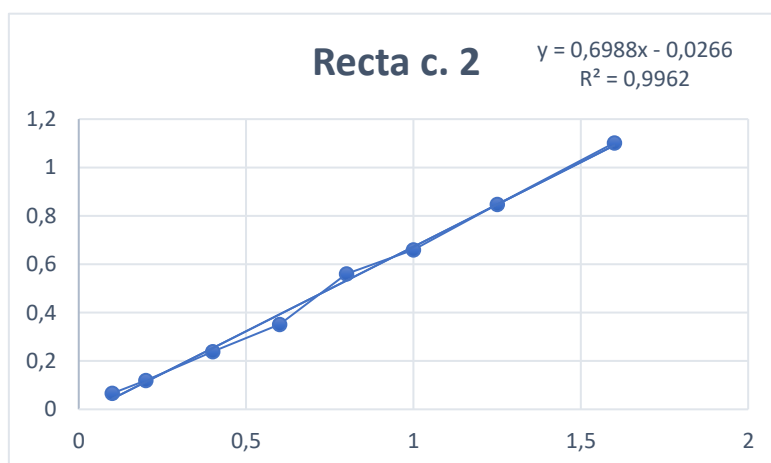
Gràfic 1. Recta calibratge 1

$R^2 = 0,9976$

Recta de calibratge 2

Crom (ppm)	Adsorbància
0,1	0,066
0,2	0,12
0,4	0,239
0,6	0,351
0,8	0,56
1	0,66
1,25	0,847
1,6	1,102

Taula 5. Recta de calibratge 2



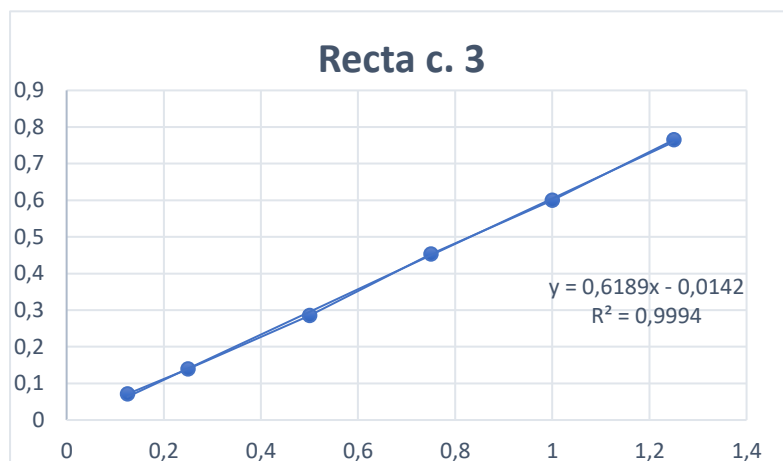
Gràfic 2. Recta calibratge 2

$R^2 = 0,9962$

Recta de calibratge 3

Crom (ppm)	Adsorbància
0,125	0,071
0,25	0,139
0,5	0,285
0,75	0,453
1	0,6
1,25	0,765

Taula 6. Recta de calibratge 3



Gràfic 3. Recta calibratge 3

$R^2 = 0,9994$

Els càlculs dels ppm continguts en les dissolucions estan fetes utilitzant la recta de calibratge 3, seguint la següent funció:

$$Abs = 0,6189 \cdot ppm - 0,0142$$

$$ppm = \frac{Abs + 0,0142}{0,6189}$$

3.1.2 GTR TRUCK

GTR truck 500-800 micres

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	0,5 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	0,4 ppm
Adsorbància	0,260	0,522	0,540	0,543	0,222
Ppm recta	0,4526 ppm	0,9219 ppm	0,9541 ppm	0,9595 ppm	0,3816 ppm
Ppm finals	45,26 ppm	92,19 ppm	190,82 ppm	383,8 ppm	763,2 ppm
Total adsorbit	4,74 ppm	7,81 ppm	9,18 ppm	16,2 ppm	36,8 ppm

*Patró (1ppm) ads: 0,595

Taula 4. Resultats GTR truck 500-800 micres

GTR truck 500-800 micres DESVULCANITZAT

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,543	0,531	0,554	0,575	0,582
Ppm recta	0,9003 ppm	0,8809 ppm	0,9181 ppm	0,9521 ppm	0,9633 ppm
Ppm finals	45,02 ppm	88,09 ppm	183,62 ppm	380,84 ppm	770,64 ppm
Total adsorbit	4,98 ppm	11,91 ppm	16,38 ppm	19,16 ppm	29,36 ppm

*Patró: (1ppm) ads: 0,596

Taula 5. Resultats GTR truck 500-800 micres D

GTR truck de 250-500 micres

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
Dilució (ppm màxims)	0,5 ppm	1 ppm	1 ppm	1,5 ppm	0,8 ppm
Adsorbància	0,168	0,451	0,490	0,818	0,414
Ppm recta	0,3017 ppm	0,819 ppm	0,8708 ppm	1,3621 ppm	0,7365 ppm
Ppm finals	30,0 ppm	81,9 ppm	174,16 ppm	272,48 ppm	368,25 ppm
Total adsorbit	20 ppm	18,1 ppm	25,84 ppm	27,57 ppm	31,75 ppm

*Patró (1 ppm) ads: 0,594

Taula 6. Resultats GTR truck 250-500 micres

GTR truck 100-250 micres

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	0,5 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,188	0,499	0,541	0,534	0,565
Ppm recta	0,3267 ppm	0,8292 ppm	0,8971 ppm	0,8858 ppm	0,9359 ppm
Ppm finals	32,67 ppm	82,92 ppm	179,42 ppm	354,32 ppm	748,72 ppm
Total adsorbit	17,33 ppm	17,08 ppm	20,58 ppm	45,68 ppm	51,28 ppm

*Patrò: (1ppm) ads: 0,589

Taula 7. Resultats GTR truck 100-250 micres

GTR truck 100-250 micres DESVULCANITZAT

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,344	0,450	0,508	0,552	0,548
Ppm recta	0,5788 ppm	0,7500 ppm	0,8438 ppm	0,9148 ppm	0,9084 ppm
Ppm finals	28,94 ppm	75 ppm	168,76 ppm	365,92 ppm	726,72 ppm
Total adsorbit	21,06 ppm	25 ppm	31,24ppm	34,08 ppm	73,28 ppm

*Patrò: (0,5ppm) ads: 0,274

Taula 8. Resultats GTR truck 100-250 micres D

3.1.3 GTR CAR

GTR car 500-800 micres

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,527	0,521	0,557	0,567	0,588
Ppm recta	0,8745 ppm	0,8648 ppm	0,9229 ppm	0,9391 ppm	0,9730 ppm
Ppm finals	43,725 ppm	86,48 ppm	184,58 ppm	375,64 ppm	778,4 ppm
Total adsorbit	6,27 ppm	13,52 ppm	15,42 ppm	24,36 ppm	21,6 ppm

*Patrò: (1ppm) ads: 0,603

Taula 9. Resultats GTR car 500-800 micres

GTR car 500-800 micres DESVULCANITZAT

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,412	0,492	0,531	0,573	0,579
Ppm recta	0,6886 ppm	0,8179 ppm	0,8809 ppm	0,9488 ppm	0,9585 ppm
Ppm finals	34,43 ppm	81,79 ppm	176,18 ppm	379,52 ppm	766,8 ppm
Total adsorbit	15,57 ppm	18,21 ppm	23,82 ppm	20,48 ppm	33,2 ppm

*Patrò: (1ppm) ads: 0,602

Taula 10. Resultats GTR car 500-800 micres D

GTR car de 250-500 micres

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1,5 ppm	0,8 ppm
Adsorbància	0,474	0,491	0,527	0,806	0,435
Ppm recta	0,8359 ppm	0,8664 ppm	0,9309 ppm	1,4306 ppm	0,7661 ppm
Ppm finals	41,79 ppm	86,64 ppm	186,18 ppm	286,12 ppm	383,05 ppm
Total adsorbit	8,21 ppm	13,36 ppm	13,82 ppm	13,88 ppm	16,95 ppm

*Patrò (1 ppm) ads: 0,598

Taula 11. Resultats GTR car de 250-500 micres

GTR car de 250-500 micres DESVULCANITZAT

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
Dilució (ppm màxims)	0,5 ppm	1 ppm	1 ppm	1,5 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,240	0,506	0,553	0,802	0,556
Ppm recta	0,4168 ppm	0,8932 ppm	0,9774 ppm	1,4234 ppm	0,9828 ppm
Ppm finals	41,68 ppm	89,32 ppm	195,48 ppm	284,68 ppm	393,12 ppm
Total adsorbit	8,32 ppm	10,68 ppm	4,52 ppm	15,32 ppm	6,88 ppm

*Patró (1 ppm) ads: 0,595

Taula 12. Resultats GTR car de 250-500 micres D

GTR car de 100-250 micres

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1,5 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,550	0,560	0,548	0,805	0,551
Ppm recta	0,9721	0,9900	0,9685	1,4288	0,9738
Ppm finals	48,6 ppm	99,00ppm	193,7 ppm	285,76 ppm	389,52 ppm
Total adsorbit	3,4 ppm	1 ppm	6,3 ppm	14,24 ppm	10,48 ppm

*Patró (1 ppm) ads: 0,600

Taula 13. Resultats GTR car de 100-250 micres

GTR car de 100-250 micres DESVULCANITZAT

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1,5 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,531	0,558	0,561	0,839	0,537
Ppm recta	0,9380 ppm	0,9864 ppm	0,9918 ppm	1,4897 ppm	0,9488 ppm
Ppm finals	46,9 ppm	98,64 ppm	198,36 ppm	297,94 ppm	379,52 ppm
Total adsorbit	3,1 ppm	1,36 ppm	1,64 ppm	2,06 ppm	20,48 ppm

*Patró (1 ppm) ads: 0,597

Taula 14. Resultats GTR car de 100-250 micres D

GTR car de 0-100 micres

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
Dilució (ppm màxims)	0,5 ppm	1 ppm	1 ppm	1,5 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,210	0,495	0,520	0,793	0,550
Ppm recta	0,3631 ppm	0,8735 ppm	0,9183 ppm	1,4073 ppm	0,9721 ppm
Ppm finals	36,31 ppm	87,35 ppm	183,66 ppm	281,46 ppm	388,84 ppm
Total adsorbit	13,69 ppm	12,65 ppm	16,34 ppm	18,54 ppm	11,16 ppm

*Patró (1 ppm) ads: 0,599

Taula 15. Resultats GTR car de 0-100 micres

3.1.4 GTR CRYO

GTR cryo

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,430	0,413	0,485	0,532	0,555
Ppm recta	0,7177 ppm	0,6903 ppm	0,8066 ppm	0,8825 ppm	0,9197 ppm
Ppm finals	35,88 ppm	69,03 ppm	161,32 ppm	353 ppm	735,76 ppm
Total adsorbit	14,12 ppm	30,97 ppm	38,68 ppm	47 ppm	64,24 ppm

*Patrò (1 ppm) ads:0,588

Taula 16. Resultats GTR cryo

GTR cryo DESVULCANITZAT

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,406	0,467	0,525	0,568	0,569
Ppm recta	0,6789 ppm	0,7775 ppm	0,8712 ppm	0,9407 ppm	0,9423 ppm
Ppm finals	33,95 ppm	77,75 ppm	174,24 ppm	376,28 ppm	753,84 ppm
Total adsorbit	16,05 ppm	22,25 ppm	25,76 ppm	23,72 ppm	46,16 ppm

*Patrò: (1 ppm) ads: 0,601

Taula 17. Resultats GTR cryo D

3.1.5 GTR WJ

GTR WJ

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,468	0,551	0,586	0,591	0,596
Ppm recta	0,7791 ppm	0,9132 ppm	0,9698 ppm	0,9779 ppm	0,9859 ppm
Ppm finals	38,95 ppm	91,32 ppm	193,96 ppm	391,16 ppm	788,72 ppm
Total adsorbit	11,05 ppm	8,68 ppm	6,04 ppm	8,84 ppm	11,28 ppm

*Patró (1 ppm) ads: 0,589

Taula 18. Resultats GTR WJ

GTR WJ DESVULCANITZAT

Inicial	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	800 ppm
Dilució (ppm màxims)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Adsorbància	0,459	0,539	0,550	0,587	0,594
Ppm recta	0,7646 ppm	0,8938 ppm	0,9116 ppm	0,9714 ppm	0,9827 ppm
Ppm finals	38,23 ppm	89,38 ppm	182,32 ppm	388,56 ppm	786,16 ppm
Total adsorbit	11,77 ppm	10,62 ppm	17,68 ppm	11,44 ppm	13,84 ppm

*Patró (1 ppm) ads: 0,598

Taula 19. Resultats GTR WJ D

3.2 Tractament dels resultats

3.2.1 Definició isoterme

Un cop obtinguts i resumits els resultats d'adsorció dels diferents tipus de GTR, hem d'ajustar les isoterme d'adsorció. Les isoterme d'adsorció són representacions gràfiques del comportament d'una partícula adsorbida sobre la superfície d'un sòlid o líquid, a mesura que va augmentant la seva concentració [19]. Existeixen molts tipus d'isoterme d'adsorció, les més conegudes són les de Langmuir i la de Freundlich, però per poder obtenir resultats amb major precisió, compararem i ajustarem quatre isoterme d'adsorció diferents i mirarem quina és la que millor s'ajusta.

3.2.1.1 Langmuir

La isoterma de Langmuir és una de les més utilitzades per adsorció de metalls pesants, ja que s'aplica per casos on l'adsorció es dona en la capa monomolecular. Aquesta isoterma suposa una adsorció homogènia, és a dir, que tots els llocs d'adsorció tenen la mateixa afinitat amb l'adsorbat [2]. Així doncs, aquesta isoterma suposa una capacitat d'adsorció màxima que succeeix quan les monocapes de tota la quantitat d'adsorbent estan completes [10]. L'expressió d'aquesta isoterma és definida per la següent expressió:

$$\theta = \frac{q_e}{Q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

On:

- b o també expressada com K_L , és la constant d'equilibri d'adsorció (L/mg) relacionada amb l'energia aparent d'adsorció
- Q_m és la quantitat d'adsorbat necessària per formar una sola monocapa sobre la massa unitària de l'adsorbent (mg d'adsorbat / g d'adsorbent)
- q_e és la quantitat adsorbida sobre la massa unitària de l'adsorbent (mg/g)
- C_e és la concentració d'equilibri (mg/L).

Ordenant aquesta expressió, podem obtenir la forma lineal:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \left(\frac{1}{Q_m} \right) C_e$$

La qual cosa demostra que un diagrama de (C_e/q_e) vs C_e hauria de donar una línia recta si l'equació de Langmuir es segueix per l'equilibri d'adsorció. El pendent i la intersecció d'aquesta línia donen els valors de les constants Q_m i b respectivament. Existeix el paràmetre K_L que fa referència a la constant de Langmuir, que relaciona l'afinitat del solut amb l'adsorbent. L'expressió que relaciona aquestes constants és:

$$b = \frac{K_L}{Q_m}$$

3.2.1.2 Freundlich

La isoterma de Freundlich és una isoterma empírica, que es basa que la proporció entre la quantitat de solut adsorbit i una determinada massa d'adsorbent a la concentració del solut en solució, no és constant a concentracions diferents. És a dir, que en aquesta isoterma no es suposa un recobriment complet de la capa monomolecular, sinó que no hi ha recobriment límit i l'adsorció és multimolecular [12]. La calor d'adsorció disminueix amb l'augment de l'extensió d'adsorció [2] [11]. L'expressió de la isoterma de Freundlich té la següent forma:

$$q_e = K_f C_e^{n_F}$$

On, K_f (mg/g) és la constant de Freundlich, que indica la capacitat d'adsorció relativa de l'adsorbent relacionada amb l'energia d'enllaç, i n_F és el factor d'heterogeneïtat que representa la desviació de la linealitat d'adsorció i també es coneix com a coeficient Freundlich. Es poden determinar els coeficients de Freundlich a partir de la gràfica de $\log(q_e)$ vs $\log(C_e)$ sobre la base de la forma lineal de l'equació anterior:

$$\log q_e = \log K_f + n_F \log C_e$$

En la representació gràfica, el valor de n_F serà definit pel pendent de la gràfica, a partir d'aquí obtindrem el valor de K_f .

3.2.1.3 Temkin

La isoterma de Temkin és una isoterma empírica que va crear Temkin el 1940, veient experimentalment que en les condicions d'adsorció, la calor d'adsorció disminuïa mentre augmenta el recobriment de l'adsorbent [13]. És a dir, la calor d'adsorció disminueix linealment amb la cobertura a causa de les interaccions entre l'adsorbent i l'adsorbat, i per tant l'adsorció es caracteritza per una distribució uniforme de les energies d'enllaç, amb un límit que és l'energia d'enllaç màxima [14]. És per això que Temkin va crear un model amb el qual es tindria en conta aquesta variació de la calor d'adsorció i va introduir el paràmetre " θ ".

Aquesta isoterma es representa amb la següent expressió:

$$\theta = A \cdot \ln(B \cdot P)$$

On A i B són constants empíriques. Desenvolupant obtenim la següent expressió:

$$\theta = A \cdot \ln(B) + A \cdot \ln(P)$$

En el nostre cas, tenim [3]:

$$A = \frac{R \cdot T}{bt}$$

$$B = At$$

$$P = Ce$$

On:

- R és la constant universal dels gasos (8,314 J/mol*K).
- T és la temperatura (K).
- bt és la constant de Temkin.
- At és la constant de la isoterma de Temkin (L/g).

3.2.1.3 Nernst

La isoterma de Nernst és un cas especial de la isoterma de Freundlich, però en la de Nernst la concentració de l'adsorbat està restringida quan s'arriben a nivells alts de solubilitat. En aquesta isoterma, es manté constant el pendent a mesura que augmenta la concentració de l'adsorbat, mentre que el pendent disminueix si augmenta la temperatura [15]. Això és degut al fet que un augment de la temperatura augmenta la solubilitat, i com aquesta isoterma té en compte la solubilitat, el pendent es veu afectat.

La forma lineal d'aquesta isoterma és molt simple:

$$q_e = K_N \cdot C_e$$

On:

- q_e és la quantitat adsorbida d'adsorbat sobre la massa unitària de l'adsorbent (mg adsorbat / g adsorbent).
- K_N és la constant de Nernst (adimensional).
- C_e és la concentració de l'adsorbat a l'equilibri (mg adsorbat / g adsorbent).

3.2.2 Comparació de resultats

Un cop obtinguts tots els resultats, només s'analitzaran les isoterms que s'ajustin a la linealitat amb una R^2 superior a 0,7. Per tant, en la següent taula, només s'observen resultats ajustats.

Els resultats s'han extret de les taules i gràfiques adjuntes en els annexos.

GTR		K_L (L/g) (Langmuir)	K_F (mg/g) (Freundlich)	A_T (L/g) (Temkin)	K_N (Nernst)
TRUCK	500-800	0,0008	0,0033	0,0231	0,0004
	500-800 D.	0,0014	0,0075	0,0439	0,0003
	250-500	0,0068	0,0909	1,2119	0,0004
	100-250	0,0030	0,0351	0,0727	0,0005
	100-250 D.	0,0037	0,0592	-	0,0007
CAR	500-800	0,0028	0,0163	0,0931	-
	500-800 D.	0,0037	0,0733	0,6097	0,0002
	250-500	0,0037	0,0338	0,4390	0,0002
	250-500 D.	0,0205	-	-	-
	100-250	-	-	-	-
	100-250 D.	-	-	-	-
	0-100	0,0052	-	-	-
Cryo	No D.	0,0051	0,0365	0,0835	0,0006
	D.	0,0033	0,0609	0,185	0,0004
WJ	No D.	0,0007	-	-	-
	D.	0,0121	0,0981	-	-

Taula 20. Resum de resultats 1

GTR		Q_m (mg/g) (Langmuir)	n (Freundlich)	b_T (Temkin)
TRUCK	500-800	-	1,469	0,0231
	500-800 D.	0,380	1,783	0,0439
	250-500	0,345	5,018	1,2119
	100-250	0,653	2,508	0,0727
	100-250 D.	0,810	2,929	-
CAR	500-800	0,250	2,371	0,0931
	500-800 D.	0,341	4,778	0,6097
	250-500	0,179	3,740	0,4390
	250-500 D.	-	-	-
	100-250	-	-	-
	100-250 D.	-	-	-
	0-100	0,122	-	-
Cryo	No D.	0,746	2,250	0,0835
	D.	0,482	3,609	0,185
WJ	No D.	0,052	-	-
	D.	0,137	19,27	-

Taula 21. Resum de resultats 2

Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir mostra el paràmetre Q_m que és la capacitat màxima d'adsorció que té l'adsorbent. De les quatre isoterms realitzades, aquesta és la que més s'ajusta en la gran majoria dels casos, de tal manera podem afirmar que en l'adsorció de crom a partir de GTR, es genera una sola monocapa de l'adsorbat al voltant de l'adsorbent.

El paràmetre K_L , anomenada constant de Langmuir, fa referència a l'afinitat de l'adsorbat amb l'adsorbent. S'ha trobat que els adsorbents que han estat desvulcanitzats, presenten valor de K_L major, és a dir, tenen més afinitat amb el crom (VI). Amb això demostrem que l'energia d'enllaç de l'adsorbent és un paràmetre important a l'hora de fer una adsorció, i que concretament en reduir aquesta energia d'enllaç el que fem és augmentar aquesta afinitat i afavorir la retenció i formació de la monocapa de crom.

Aquesta isoterma, permet fer una comparació amb altres estudis ja fets sobre l'adsorbència. Per comparar el valor de les afinitats amb altres adsorbents estudiats anteriorment, l'article "*Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies*" presenta una taula resum amb tots els adsorbents estudiats, els seus valors de Q_m i les condicions de pH òptimes de cada material per fer l'adsorció. La taula és la següent:

Adsorbent	Capacitat màxima d'adsorció (mg/g)	pH òptim
Activated neem leaves	62,97	2,0
Activated carbon	57,7	-
Benronite clay	49,75	3,0
Sawdust	41,52	1,0
Activated tamarind seeds	29,7	2,0
Coconut husk fiber	29	2,05
Leaf mould	25,9	2,5
Pine needles	21,5	2,0
Coconut Shell based activated carbon	20	2,5
Sugar beet pulp	17,2	2,0
Palm pressed-fibers	15	2,0
Maize cob	13,8	1,5
Sugar cane bagasse	13,4	2,0
Activated charcoal	12,87	2,0
Almond	10	2,0
Maple sawdust	8,2	4,0
Activated alumina	7,44	2,0
Cactus	7,08	2,0
Coal	6,78	2,0
Biomass residual slurry	5,87	2,0
Distillery sludge	5,7	2,5
Calcined bauxite	2,02	3,8
Fly ash impregnated with aluminum	1,8	2,8
Walnut Shell	1,33	-
Agricultural waste biomass	0,82	2,0
GTR camió 250-500 micres Desvulcanitzat	0,810	2,0
Rice husks	0,60	-
Soya cake	0,28	1,0
River bed sand	0,15	2,5

Taula 22. Capacitats màximes de diferents adsorbents

Observem que la capacitat màxima d'adsorció que tenen tots els GTR no supera el 0,810 mg/g en el millor dels casos (GTR de camió 100-250 micres desvulcanitzat). Comparant els resultats obtinguts amb aquesta taula, situem el GTR de les últimes posicions. Així doncs, podem afirmar que en nivells de capacitat d'adsorbència el GTR encara està per sota d'altres materials residuals com són les fibres de la closca de coco, la serradura o el mateix blat de moro que sí que tenen una bona capacitat d'adsorció i es poden utilitzar com adsorbents. Tot i això, es podria ajustar les condicions experimentals per millorar l'adsorció i no descartar-lo com a possible adsorbent.

Actualment, els neumàtics tant de camió com de cotxe que estan en desús i no és viable la seva reutilització, s'utilitzen per a diferents usos com [16]:

- Triturats per posar als camps de futbol de gespa artificial, amb un sol neumàtic es pot utilitzar per a un metre quadrat gespa artificial.
- Principalment, per asfaltatge de carreteres. Es barreja el cautxú amb diferents substàncies i es pot obtenir asfalt reciclat. Es diu que les carreteres reciclades tenen una capacitat d'insonorització major que les no reciclades, reduint així la contaminació acústica.
- Alguns ajuntaments utilitzen un paviment de cautxú reciclat per fer les superfícies d'alguns dels seus parcs infantils. És una bona opció, ja que aquest terra no és tan dur com el paviment i redueixen el risc a què els nens es facin mal.
- Una aplicació que utilitzen moltes marques últimament i que està en auge és la utilització de neumàtic triturat per fer soles de sabates amb les quals reduir l'impacte ambiental alhora que protegeix el nostre salut reduint l'impacte quan caminem. Un exemple d'una marca que utilitza soles de neumàtic reciclat és 303andGo [17].

GTR	Mida de partícula (micres)	R² Langmuir
TRUCK	500-800	0,4469
	500-800 Desvulcanitzat	0,9456
	250-500	0,9729
	100-250	0,8691
	100-250 Desvulcanitzat	0,7216
CAR	500-800	0,9728
	500-800 Desvulcanitzat	0,9126
	250-500	0,9715
	250-500 Desvulcanitzat	0,6603
	100-250	0,0472
	100-250 Desvulcanitzat	0,0352
	0-100	0,8900
Cryo	500-800	0,9794
	500-800 Desvulcanitzat	0,8110
WJ	500-800	0,9405
	500-800 Desvulcanitzat	0,9799

Taula 23. Resum isoterms Langmuir

Isoterma de Freundlich

En la isoterma de Freundlich, s'ha calculat el valor de K_F i de n . El valor de K_F és un paràmetre que només té en compte la capacitat d'adsorció del material (grams d'adsorbat/ grams d'adsorbent), i per tant permet fer una estimació de l'eficàcia del material adsorbent. En aquest cas, el valor màxim de capacitat d'adsorció és pel GTR de camió de 250-500 micres de diàmetre amb un valor de 0,0909 mg de crom / g d'adsorbent.

Aquesta isoterma suposa que la superfície de l'adsorbent és heterogènia i que es crea una multicapa al voltant de l'adsorbent. També considera que l'adsorbent, en cada punt de la seva superfície té diferent afinitat, és a dir, que primer adsorbeix els punts amb més afinitat creant enllaços més forts, aquest fenomen és el que es produeix més ràpidament, i després amb el temps, els llocs amb menys afinitat s'aniran adherint la resta d'adsorbat i crearan enllaços no tan forts. Aquests últims comporten un temps més elevat i són més propensos a desenganxar-se.

El valor de n en la isoterma de Freundlich, és un valor adimensional que es relaciona amb la velocitat d'adsorció de l'adsorbent, tenint així un valor més alt pels adsorbents que arriben abans a la capacitat d'adsorció màxima. Els valors observats en els diferents casos tenen valors molt similars els uns amb altres, tot i això podríem destacar el cas del GTR de camió de 250-500 micres sense tractament de desvulcanització que té un valor de 5,018. En aquest cas seguint la isoterma de Freundlich, l'adsorció s'assoleix en la meitat de temps que tots els altres casos. També en el cas del GTR water jet amb el tractament de desvulcanització, el valor de n és molt més alt, però en tenir una adsorció relativament baixa, no la tenim en compte, ja que la quantitat d'adsorbat que hi ha adsorbit en ser tan poca, ho assoleix molt ràpidament.

GTR	Mida de partícula (micres)	R ² Freundlich
TRUCK	500-800	0,9445
	500-800 Desvulcanitzat	0,9091
	250-500	0,7508
	100-250	0,8135
	100-250 Desvulcanitzat	0,8211
CAR	500-800	0,8161
	500-800 Desvulcanitzat	0,7886
	250-500	0,8080
	250-500 Desvulcanitzat	0,0025
	100-250	0,0025
	100-250 Desvulcanitzat	0,1910
	0-100	0,0112
Cryo	500-800	0,8929
	500-800 Desvulcanitzat	0,7887
WJ	500-800	0,0000
	500-800 Desvulcanitzat	0,0924

Taula 24. Resum isotermes Freundlich

Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin és una de les que menys s'ha ajustat als casos experimentals realitzats al laboratori. Aquest desajust de les isoterms on hi ha casos que la R^2 no supera ni el 0,10, pot ser degut al fet que el crom hexavalent no genera un canvi de temperatura significatiu que provoqui un canvi en la capacitat d'adsorció en els materials els quals està sent adsorbit. En ser el neumàtic un material compost per Natural Rubber (NR) no genera un canvi d'entalpia en entrar en contacte amb el crom.

Tot i això, hi ha casos on sí que s'ajusta la isoterma, i donen suficient informació per a treure conclusions.

Tots els experiments es van dur a terme a temperatura ambient, de manera que no s'ha estudiat si un canvi en la temperatura per un mateix tipus de GTR afecta significativament a la capacitat d'adsorció del crom. El model d'isoterma de Temkin es caracteritza per la distribució uniforme de l'energia d'unió, fins a un límit que és on es troba la màxima energia d'unió. També incorpora constants com la b_T que depenen de la calor d'adsorció inicial que suposa la disminució lineal un cop es va recobrint la capa de l'adsorbent [18].

Així podem dir que els casos on més influeix la calor d'adsorció inicial és en el cas del GTR de camió entre 100 i 250 micres, mentre que aquest mateix GTR, però de 500 a 800 micres ha estat amb el valor de b_T més baix.

GTR	Mida de partícula (micres)	R^2 Temkin
TRUCK	500-800	0,7795
	500-800 Desvulcanitzat	0,9588
	250-500	0,7659
	100-250	0,7955
	100-250 Desvulcanitzat	0,6893
CAR	500-800	0,8468
	500-800 Desvulcanitzat	0,7389
	250-500	0,8255
	250-500 Desvulcanitzat	0,0029
	100-250	0,6316
	100-250 Desvulcanitzat	0,2786
	0-100	0,0277
Cryo	500-800	0,9656
	500-800 Desvulcanitzat	0,7064
WJ	500-800	0,0000
	500-800 Desvulcanitzat	0,0739

Taula 25. Resum isoterms Temkin

Isoterma de Nernst

La isoterma de Nernst és la més senzilla a nivell d'equacions, però en concepte té un punt molt important, i és la solubilitat en el corrent aquós. Tot i no tenir molta informació sobre aquesta isoterma, podem comparar els valors de K_N per cada cas de GTR.

Més o menys, en tots els casos el valor de la constant de Nernst és similar en ordre de magnitud, així que una petita desviació en aquesta constant pot marcar la diferència. Observem que pel GTR amb un valor de 0,0007 és el punt més alt de tots els casos. Molts altres punts no s'ha pogut calcular aquesta K_N perquè la isoterma no s'ajustava suficient per a poder obtenir resultats sòlids i amb validesa.

En general, com s'ajusta molt poc a la isoterma de Nernst a l'experiment realitzat al laboratori, podem dir que l'adsorció de crom mitjançant el GTR no segueix aquesta isoterma i que per tant la solubilitat en aquest cas no té una gran influència.

GTR	Mida de partícula (micres)	R ² Nernst	K _N Nernst
TRUCK	500-800	0,9793	0,0004
	500-800 Desvulcanitzat	0,9057	0,0003
	250-500	0,9105	0,0004
	100-250	0,8450	0,0005
	100-250 Desvulcanitzat	0,9340	0,0007
CAR	500-800	0,5660	-
	500-800 Desvulcanitzat	0,8300	0,0002
	250-500	0,7238	0,0002
	250-500 Desvulcanitzat	0,0008	-
	100-250	0,6796	-
	100-250 Desvulcanitzat	0,4776	-
	0-100	0,0000	-
Cryo	500-800	0,9639	0,0006
	500-800 Desvulcanitzat	0,8720	0,0004
WJ	500-800	0,1329	-
	500-800 Desvulcanitzat	0,0248	-

Taula 26. Resultats isoterma de Nernst

Podríem dir que en els casos de tenir diàmetre de partícula superior a 500 micres, la solubilitat comença a tenir un paper important, però a diàmetres més petits, la isoterma no s'ajusta i per tant no influeix tant.

3.2.3 Efecte del diàmetre de partícula

El diàmetre de partícula és un paràmetre a tenir en compte a l'hora d'estudiar l'adsorbència d'un material. En aquest cas, amb el material disponible al laboratori hem decidit fer les següents separacions i aquests són els resultats en tant per cent de crom adsorbit per cada mostra.

	500-800 micres	250-500 micres	100-250 micres	0-100 micres
Truck	6,11 %	17,63 %	15,97 %	-
Truck Desvulcanitzat	7,70 %	-	20,08 %	-
Car	8,51 %	9,11 %	3,66 %	11,43 %
Car Desvulcanitzat	14,11 %	7,28 %	2,84 %	-

Taula 27. Percentatge adsorbit diàmetre de partícula

Com podem observar, pel cas del neumàtic de camió, a mesura que disminuïm el diàmetre de partícula, la capacitat d'adsorbència augmenta però amb un punt òptim. Aquest punt es troba entre les 250-500 micres, amb un 17,63 % de capacitat d'adsorció. Si seguim disminuint el diàmetre, la capacitat baixa, però no significativament, per tant podem afirmar que si tenim un neumàtic amb més contingut de cautxú natural, la disminució del diàmetre de partícula afecta positivament a l'adsorció. En el cas del neumàtic de camió desvulcanitzat, trobem el que confirmàvem anteriorment, a menys diàmetre, més capacitat d'adsorció, passant d'un 7,70 % a un 20,08 %, el valor més alt de totes les mostres.

Pel cas del neumàtic de cotxe, el contingut de cautxú natural és inferior, per tant el comportament en canviar el diàmetre de partícula també es veu afectat, però d'una manera diferent. Trobem una anomalia en el cas dels 100-250 micres, que no té un comportament que podríem esperar. Aquesta desviació descartem que sigui una errada en el procés experimental, perquè en el cas del desvulcanitzat també s'observa. Així que es pensa que pot ser deguda a la presència d'un compost no identificat de diàmetre de partícula entre 100 i 250 micres que perjudica la capacitat d'adsorció de crom.

El cautxú natural fa que quan apliquem el tractament de desvulcanització, millori la capacitat d'adsorció, ja que pel GTR de camió, la disminució del diàmetre fa augmentar el percentatge de crom adsorbit, mentrestant el GTR de cotxe que conté menys cautxú natural, té un comportament totalment contrari, disminuint la capacitat d'adsorció a mesura que disminuïm el diàmetre de partícula.

3.2.4 Efecte del desvulcanitzat

Mirant els resultats obtinguts, observem que els neumàtics que s'han sotmès a un procés de desvulcanització, presenten millores en la seva capacitat d'adsorció.

Això pot ser degut al fet que el tractament de desvulcanització el que fa és trencar els enllaços sofre-sofre i sofre-carboni, de tal manera que es redueix l'energia d'enllaç del neumàtic i dona millors propietats per aquesta aplicació com és l'adsorbència de crom.

Podem veure millor la capacitat d'adsorció amb la següent taula on es comparen els percentatges de crom adsorbits per cada tipus de GTR:

	Mida de partícula (micres)	No Desvulcanitzat	Desvulcanitzat
TRUCK	500-800	6,11 %	7,70 %
	250-500	17,63 %	-
	100-250	15,97 %	20,08 %
	0-100	-	-
CAR	500-800	8,51 %	14,11 %
	250-500	9,11 %	7,28 %
	100-250	3,66 %	2,84 %
	0-100	11,43 %	-
Cryo		19,67 %	15,79 %
WJ		7,48 %	9,52 %

Taula 28. Percentatge adsorbit desvulcanització

En general, el procés de desvulcanització presenta una millora en la capacitat d'adsorció que com he dit abans, pot ser deguda a la reducció de l'energia d'enllaç del neumàtic en trencar els enllaços sofre-sofre i sofre-carboni. No obstant això, hi ha dos casos que aquest augment no es dona:

- GTR car 100-250: Com he dit a l'apartat anterior, aquest cas no presenta resultats coherents amb la resta del desenvolupament del projecte, i pot ser degut a la presència d'un element no identificat que provoca unes condicions en ser desvulcanitzat que disminueix la capacitat d'adsorció de la mostra. També abans de ser desvulcanitzat s'observa que no té un gran percentatge d'adsorció, cosa que pot ser indicatiu de la presència d'un nou element desconegut i de diàmetre de partícula entre 100 i 250 micres.
- GTR cryo: Aquest tipus de neumàtic té composició diferent dels altres tres, però està fet a partir de neumàtic de camió, així que conté una quantitat similar de silici al GTR de camió. La capacitat d'adsorció del GTR cryo comparat amb les altres mostres és molt bona, ja que tant pel vulcanitzat com pel desvulcanitzat el percentatge d'adsorció supera el 15 %. Tot i això, el percentatge de crom adsorbit després de la desvulcanització disminueix una mica. Es coneix que aquest tipus de GTR conté una quantitat superior de silici al GTR WJ, la qual cosa pot ser responsable d'aquesta petita disminució de la capacitat d'adsorció.

Així doncs, podem dir que el contingut present dins de cada neumàtic afecta d'una manera diferent en desvulcanitzar-lo. En general, la desvulcanització afavoreix la capacitat d'adsorció del GTR excepte si el contingut de silici és alt, que farà disminuir la capacitat d'adsorció de crom.

4. CONCLUSIONS

En definitiva, s'ha realitzat tota la part experimental correctament, per poder fer el posterior estudi de les isoterms i veure com es comporta el procés d'adsorció en diferents tipus de GTR. També s'ha fet l'estudi de com influeix el diàmetre de partícula i el procés de desvulcanització per tots els casos de neumàtics que tenim.

Els models estudiats tracten d'isoterms, de manera que la temperatura té influència en els resultats que s'han obtingut experimentalment. No obstant això, amb tots els casos s'ha treballat al mateix laboratori durant els mesos de febrer, març i abril a la mateixa temperatura ambient per tal de minimitzar la desviació en els resultats deguda a la temperatura.

En general, les isoterms que més s'han ajustat al mecanisme físic o químic que es dona en l'adsorció, han sigut les que es basen en un model empíric, mentre que la de Nernst ha sigut la isoterma que menys s'han ajustat. La isoterma que més s'ha ajustat als casos reals és la isoterma de Langmuir, amb una R^2 molt propera a 1 en pràcticament tots els materials estudiats. Aquesta isoterma té en compte que el fenomen d'adsorció és químic, i crea enllaços entre el crom i el neumàtic formant una monocapa. Aquesta força d'enllaç entre l'adsorbat i l'adsorbent, l'hem modificat al desvulcanitzar el neumàtic per veure si afecta la capacitat d'adsorció, i hem vist que afecta positivament. Això pot ser degut al fet que el tractament de desvulcanització redueix l'energia d'enllaç del neumàtic i dona millors resultats quan el que volem fer és una adsorció d'un metall pesant.

A partir dels percentatges d'adsorció s'ha demostrat que el millor material adsorbent és el GTR de camió entre 100 i 250 micres desvulcanitzat, deixant clar que no hi ha una tendència lineal a una millora de l'adsorció, sinó que hi ha un punt o aquesta adsorció és òptima. En cap cas el percentatge d'adsorció dels materials ha estat del 100%, la qual cosa indica que no es podria eliminar tot el contingut de crom d'un corrent aquós. Es necessitaria passar el mateix corrent aquós varies vegades per GTR i anar-lo canviant a mesura que adsorbeix el crom.

Es podria estudiar el procés de desorció del GTR per veure si aquest es podria tornar a utilitzar com a adsorbent, així reaprofitar-lo tants cops com sigui possible per tal de reduir l'impacte ambiental. Tot i això seria més convenient fer l'estudi d'un altre material com la serradura que s'ha demostrat que té major capacitat d'adsorció, així el procés de neteges d'aigües de crom hexavalent seria molt més efectiu que amb el GTR que té una màxima capacitat d'adsorció del 20%.

En resum, tots els resultats obtinguts tenen coherència, podríem tenir les excepcions del GTR de cotxe entre 100 i 250 micres que com ja s'ha comentat pot ser degut a un altre element no reconegut que ha fet desviar els resultats i obtenir isoterms desajustades. Tots els fenòmens químics i físics que descriuen el procés d'adsorció depenen de les especificacions dels materials adsorbents, cosa que no es coneixen al 100% a causa dels diferents orígens de cada neumàtic, i les diferències entre les substàncies estudiades tenen conseqüències en els resultats obtinguts.

REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- [1]: Hervás, L. (12 de abril de 2021). Los neumáticos fuera de uso. http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/educacion_ambiental/EducamIV/publicaciones/rua09.pdf
- [2]: Suresh Gupta, B.V. Babu (02 de març de 2021). Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal* <150file:///C:/Users/promer/OneDrive/Escritorio/TFG/Articles/2009%20Absorciio%20Cr%20amb%20Sandwust.pdf>
- [3]: Casadesús M., Álvarez M. D., Macanás J., Colom X., Cañavate J., Garrido N., Molins G. (2019). Aprovechamiento de residuos queratínicos para la sorción de cobre de soluciones acuosas. <2019 AFINIDAD 76 588 CFs.pdf>
- [4]: Colom X., Marín-Genescà M., Mujal R., Formela K. y Cañavate J. (2018). Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time. *Journal of composite materials*. <2018 JCMstructural and physico mechanical.pdf>
- [5]: Nubia E., Valencia, Jesús S., Jose D. (2007). REMOCIÓN DE CROMO VI DE SOLUCIONES ACUOSAS POR ADSORCIÓN SOBRE CARBONES ACTIVADOS MODIFICADOS. *Revista colombiana de química*. <https://www.redalyc.org/pdf/3090/309026673001.pdf>
- [6]: Doria G., Paz P., i Hormaza A. (2013). Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente. *Producción + Limpia*. <Dialnet-EstandarizacionDeLaDifenilcarbazidaComoIndicadorYA-5012126.pdf>
- [7]: Significados. (consulta 15/05/2021) <https://www.significados.com/absorcion>
- [8]: Rubberlink (consulta 16/06/2021) <https://rubberlink.pt/desculcanizacion/?lang=es>
- [9]: Bolívar, Gabriel. (26 de mayo de 2020). Isotermas de adsorción: concepto, tipos, ejemplos. *Lifeder*. Recuperado de <https://www.lifeder.com/isotermas-de-adsorcion/>
- [10]: Sandoval-Ibarra F., López J., i Garcia J. (octubre 2015) Langmuir's Equation for simple liquids and surfactants. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2015000400307
- [11]: Lazo J., Navarro A., Sun-Kou M. i Llanos B. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v74n4/a02v74n1.pdf>
- [12]: Administración de Manuales y documentos de la Facultad de Química. Unidad 3. Fenómenos de superficie adsorción (consulta el 15/05/2021) http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf
- [13]: Artigas Tomàs, C.; Llenas Argelaguet, L. Eliminació de microcontaminants orgànics d'aigües residuals mitjançant processos de sorció. Projecte/Treball Final de Carrera, UPC, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química, 2007. <http://hdl.handle.net/2099.1/4308>.

- [14]: Murillo Martínez, C.; Gómez Rodríguez, O.; Ortiz Cancino, O.; Muñoz Navarro, S. Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de shale y su impacto en el cálculo de reservas. *Revista Fuentes E/ Reventón Energético* Vol. 13 N°2 de 2015 – Jul/Dic – paginas 131/140.
- [15]: Cegarra J., Puente P., Valldeperas J. (1981). Cinética de colorantes naturales. http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/meiq/perez_l_oa/capitulo2.pdf
- [16]: Delgado A. (19 de maig de 2020). Los neumáticos usados todavía sirven. <https://revista.dgt.es/es/motor/noticias/2020/05MAYO/0519-Reciclaje-Neumaticos.shtml>
- [17]: 303andGo (consulta 10/06/2021). ECO – SOSTENIBILIDAD Y CUIDADO DEL MEDIO AMBIENTE <https://zapatillaskaters.com/eco-sostenibilidad/>
- [18]: Figueroa D., Moreno A. i Hormaza A. (12 de desembre de 2014). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v14n26/v14n26a08.pdf>
- [19]: Publicación Rubber World. Revista del caucho. Tecnología en Elastómeros - Grupo Hulero Mexicano A. C. (9 de gener de 2012) <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/01/vulcanizacion.html>