

Resum

La base de realització del present projecte es troba al concepte d'Ecologia Industrial. Davant la generació d'una tipologia de residu tan tòxica i nociva com és el crom hexavalent de les aigües residuals i els banys esgotats de recobriment de superfícies, es proposen una sèrie de valoritzacions que permetran tancar el cicle de matèria associat a aquest tipus d'indústria.

Fins ara, els procediments que es porten a terme per a eliminar el crom (VI) han estat, en el cas de les aigües de rentat, la seva dilució en altres aigües residuals i el seu posterior tractament físico-químic a la mateixa indústria, i en el cas dels banys, gestió externa en plantes de tractament físico-químiques.

Mitjançant tota una recerca bibliogràfica sobre les indústries afectades i sobre els mètodes de separació de crom hexavalent amb més aplicabilitat al projecte, s'ha realitzat una aplicació experimental a nivell de laboratori.

Aquestes valoritzacions estan quantificades mitjançant tota una sèrie d'indicadors ambientals que ajudaran a avaluar l'impacte ambiental associat a la realització del projecte i, en última instància, a la conveniència de la seva posterior aplicació industrial.

Els resultats finals mostren que:

- És possible una reutilització del crom hexavalent residu fins a transformar-lo en matèria prima de la indústria de l'adob de pells i cuirs.
- Els resultats obtinguts són un primer pas per la seva posterior aplicació a les indústries d'ambdós sectors.

Cal afegir que la fase experimental del projecte només s'ha aplicat sobre les aigües residuals, ja que el cicle de vida dels banys galvànics és molt alt, i la generació de les aigües de rentat és molt més voluminosa. Tot i així, les conclusions extretes per a les aigües residuals són totalment aplicables i vàlides per als banys esgotats.





Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
1. PREFACI	7
1.1. Motivació del projecte	7
1.2. Col·laboracions.....	7
2. INTRODUCCIÓ	8
2.1. Objectius del projecte.....	8
2.2. Abast del projecte	8
3. ECOLOGIA INDUSTRIAL	9
4. MESVAL	11
4.1. Descripció del problema.....	12
4.2. Objectius	13
4.3. Localització de les activitats.....	13
5. VALORITZACIONS	15
5.1. Valorització de residus proteics i greixos del curtí.....	15
5.1.1. Reutilització de les proteïnes i altres elements químics del procés d'adob de pells i cuirs	15
5.1.2. Fabricació d'hidrolitzats proteics per a us farmacèutic	16
5.2. Valorització de residus tèxtils i de curtí	18
5.3. Valorització de metalls pesats presents en banys galvànics.....	19
6. CROM	20
6.1. Tractament de superfícies: la galvanotècnia	20
6.1.1. Situació de la indústria de la galvanotècnia.....	21
6.1.2. Tipus de recobriments	24
6.1.3. Característiques de l'aplicació de crom dur	25
6.1.4. El procés de la galvanotècnia	25
6.1.5. El procés productiu	26
6.1.6. Problemàtica de la utilització del Cr (VI) a la indústria de la galvanotècnia....	31
6.1.7. Diagrames de flux.....	32
6.2. La indústria del curtí de pells.....	35
6.2.1. Situació de la indústria del curtí de pells	36



6.2.2.	Tipus d'adobaments	37
6.2.3.	El procés del curtit de pells	40
6.2.4.	La utilització del crom en la indústria del curtit de pells	41
6.2.5.	Diagrames de flux.....	43
7.	MÈTODES DE SEPARACIÓ DEL CROM	46
7.1.	Precipitació	47
7.2.	Separació selectiva de metalls mitjançant resines d'intercanvi iònic.....	49
7.2.1.	Resines d'intercanvi catiònic fortes.....	50
7.2.2.	Resines d'intercanvi catiònic febles	51
7.2.3.	Resines quelatants	51
7.2.4.	Resines d'intercanvi aniònic fortes	51
7.2.5.	Resines d'intercanvi aniònic febles	52
7.2.6.	Retard d'àcid.....	53
7.2.7.	Adsorbats.....	53
8.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL I: PRECIPITACIÓ	54
8.1.	Separació del crom hexavalent	56
8.1.1.	Proves preliminars	56
8.1.2.	Determinació de les concentracions òptimes	58
8.2.	Reducció a crom trivalent	61
8.3.	Obtenció de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$	65
9.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL II: RESINES D'INTERCANVI IÒNIC	68
9.1.	Separació del crom hexavalent	68
9.1.1.	Proves en batch.....	68
9.1.2.	Experiment en continu	71
9.2.	Reducció a crom trivalent	79
9.3.	Obtenció de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	80
10.	ANÀLISI DELS RESULTATS FINALS	81
10.1.	Precipitació	81
10.2.	Resines d'intercanvi iònic	84
11.	IMPACTE AMBIENTAL	85
11.1.	Avaluació de l'impacte ambiental qualitativament.....	85
11.2.	Avaluació de l'impacte ambiental quantitativament	89
11.3.	Opcions de minimització de l'impacte ambiental	93
12.	ANÀLISI ECONÒMICA	94



CONCLUSIONS	98
AGRAÏMENTS	99
BIBLIOGRAFIA	100
Referències bibliogràfiques	100
Bibliografia complementària	101



1. Prefaci

1.1. Motivació del projecte

Fins ara, les activitats d'investigació i desenvolupament han dedicat més esforç en el producte resultant que no pas en la reducció o gestió dels residus generats. Actualment, existeix una consciència sobre aquesta generació no desitjada de residus, ja que la degradació de l'entorn és cada cop més incipient a causa de l'augment de l'activitat humana. És per això, que ara existeix una tendència que intenta equilibrar aquesta situació insostenible amb un esforç tecnològic sobre els resultats no desitjats de la producció industrial.

El present projecte forma part de l'anomenat projecte europeu MESVAL, el qual pretén portar a terme la recerca de noves vies de valorització de residus industrials en àmbits regionals.

1.2. Col·laboracions

Per tal de poder assolir els objectius del projecte definits al capítol 2, aquest ha estat dividit en dues fases: la fase de recerca bibliogràfica i la fase d'experimentació. Aquesta última fase ha estat realitzada en col·laboració amb l'Associació d'Investigació de les Indústries del Curtit i Annexes (AIICA) i el Centre Tecnològic de Manresa (CTM).



2. Introducció

2.1. Objectius del projecte

L'objectiu d'aquest projecte consisteix en el disseny d'un procés químic que permeti reciclar o valoritzar el crom (VI) contingut en els banys galvanics residuals i en les aigües residuals de procés, per a la seva aplicació en adoberies com a agent curtent. La consecució d'aquest objectiu presenta múltiples avantatges respecte la gestió finalista en abocadors que generalment es dona als banys residuals de la galvanotècnia, residus difícilment reutilitzables, ja que aborda la transformació d'un residu en recurs. Això implica un important estalvi de recursos naturals, ja que actualment no hi ha producció nacional de minerals de crom, i contribueix a deslligar el creixement econòmic respecte la utilització de recursos. De la mateixa forma, existeix també un important estalvi econòmic pels sectors industrials que es veuen involucrats, ja que els costos de gestió ambiental es veuen disminuïts. A tot això s'ha d'afegir que el crom presenta una elevada toxicitat, per tant, totes les vies que minimitzin la seva incorporació en abocadors ajuden a evitar la seva dispersió en el medi.

2.2. Abast del projecte

Els principals beneficiaris dels avenços del projecte seran les empreses de galvanotècnia així com les d'adoberia. L'empresa col·laboradora del sector de galvanotècnia ha estat "*Cromo Duro Botifoll S.L.*", la qual ens ha facilitat les mostres d'aigües residuals a tractar de manera experimental.

Aquest projecte es pot situar, doncs, dins de l'àmbit de l'ecologia industrial. L'aplicació de noves tecnologies per a la valorització de residus o subproductes permetrà trobar un camí que combini l'ecoeficiència i la rendibilitat.

Tal com s'ha comentat al Resum, l'aplicació experimental ha estat estudiada sobre les aigües de rentat, ja que el cicle de vida dels banys és molt gran i les aigües es generen a cada aplicació del procés galvanotècnic.



3. Ecologia industrial

L'Ecologia Industrial (EI) és una eina per a la sostenibilitat a la indústria. Es pot definir com una “temàtica interdisciplinària que intenta assimilar el funcionament dels ecosistemes industrials als dels naturals, amb una interrelació entre indústries, el medi social i natural que tendeix a tancar el cicle de matèria”. [1]

Abans de que el concepte d'EI sorgís com a tal, els ecologistes defensaven una manera de protegir el medi ambient on la indústria i les activitats humanes quedaven fora del seu camp de recerca. En canvi, l'EI pretén tot el contrari: el sistema industrial vist com un ecosistema natural on l'activitat industrial està relacionada amb tot i on s'entén per sistema industrial totes les activitats humanes: agricultura, transport, producció, etc. També té en compte l'activitat econòmica i és una important eina de planificació. Segons això, es pot veure, doncs, com el concepte d'EI entronca completament amb el de Desenvolupament Sostenible, ja que inclou els àmbits mediambientals, econòmics i socials.

Cal distingir l'EI de l'anomenat Metabolisme Industrial. El Metabolisme Industrial és el mètode que descriu els fluxos materials i energètics dins d'un sistema industrial, d'una manera analítica i descriptiva. En canvi, l'EI no només vol descriure els fluxos, sinó comprendre com funciona el sistema i quines són les seves relacions amb la biosfera per arribar a fer compatibles les activitats humanes (industrials) amb les funcions dels ecosistemes naturals [2]. És a dir, el que es pretén és arribar a sistemes industrials compatibles amb la biosfera.

Per tal d'arribar a assolir aquest objectiu de l'EI, els reptes plantejats es basen en les següents idees:

- Construir xarxes simbiòtiques de reciclatge: tenint en compte que cal incloure la valorització.
- Dissenyar els productes per a una disminució de la dispersió dels contaminants (dissolvents, fertilitzants, pesticides, etc.).
- Desmaterialitzar l'economia: obtenir el màxim servei amb la mínima quantitat de matèria.



- Energia basada cada cop menys en fonts d'energia fòssils.

Tal com s'ha comentat a la Introducció, aquest projecte es pot situar dins de l'àmbit de l'EI. La valorització dels metalls pesats presents en els banys galvànics i les seves aigües residuals permet una gestió i integració de residus de forma que no només representa un intercanvi de subproductes, sinó un camí cap a una sostenibilitat mediambiental. De les quatre idees que s'han exposat anteriorment, el projecte que es desenvolupa tot seguit n'ha adoptat tres. Per una banda, i essent la idea principal en la que es basa tot el projecte, s'establirà la integració dels residus principals i majoritaris de la indústria de la galvanotècnia: els banys esgotats i les aigües residuals. S'estudiarà la forma en què cal tractar aquests efluents per tal d'obtenir un nou producte que sigui capaç de ser aprofitat com a matèria prima d'una altra indústria, el curtí de pells. Per altra banda, es contemplarà el possible aprofitament dels residus generats en aquesta integració de residus cap a un altre tipus d'indústria.

Per altra banda, aquesta integració i valorització suposarà, tal com s'ha exposat a l'apartat 1, un estalvi econòmic molt important per a les indústries implicades; d'aquesta forma es desmaterialitza l'economia.

I per últim, i també comentat en l'apartat 2, l'aprofitament dels banys esgotats i les aigües residuals implicaria una reutilització de crom, de forma que cada cop s'utilitzarien menys energies no renovables.

D'aquesta manera és possible la continuïtat d'una estructura productiva que és necessari basar en la innovació i la sostenibilitat de l'activitat industrial.



4. MESVAL

Tal com s'ha comentat en els apartats 1, 2 i 3, aquest projecte es situa dins de l'àmbit de l'ecologia industrial. Per tal de poder col·laborar en projectes d'ecologia industrial en l'àrea mediterrània, s'ha creat una xarxa de centres tecnològics. Aquesta xarxa és composta per quatre centres tecnològics a Catalunya (Espanya), un a la Toscana (Itàlia) i un a Peloponnesus (Grècia). Aquesta xarxa està coordinada pel Centre Tecnològic CTM a Catalunya.

L'organització que dona suport al MESVAL és el European Interreg IIC Ecosind (Ecosistemes Industrials a l'àrea Mediterrània) de la Unió Europea.

El projecte MESVAL pretén proposar i desenvolupar algunes estratègies de valorització de residus dins de l'àmbit de l'ecologia industrial. És a dir, es pretén reintroduir els residus valoritzats com a matèria prima en processos productius d'altres empreses i d'aquesta manera tancar el cicle de la matèria.

El projecte MESVAL està centrat en tres aspectes:

- Valoritzacions i assajos experimentals;
- Indicadors;
- Sistema d'informació i xarxa d'entitats.

Valoritzacions i assajos experimentals:

Els diferents centres tecnològics estan desenvolupant els següents assajos de valorització :

1. Valorització de subproductes de proteïnes i greixos del procés del curtit de pells. L'aplicació estarà centrada en la lubricació metalmeccànica i de hidrolitzats proteics per a usos farmacèutics;
2. Valorització de subproductes tèxtils i del curtit com a components principals de plafons per a aïllament acústic i tèrmic ;
3. Valorització de metalls pesats dels banys esgotats del procés galvanotècnic com components de pintura i del procés del curtit.



Indicadors:

El projecte planteja un sistema de monitorització, mitjançant una bateria d'indicadors ambientals, socials i econòmics, a nivell micro i macroscòpic. Els indicadors ajuden a decidir quina tecnologia i valorització és més adequada aplicar per a cada residu, dins de l'estratègia de l'ecologia industrial. Aquest sistema d'indicadors s'establirà amb l'ajuda del diagrama de flux de matèries de cada procés estudiat.

De la mateixa manera, aquest diagrama de flux contribuirà al descobriment de noves valoritzacions a desenvolupar per a facilitar l'ús òptim de residus i matèries primes.

Els ecosistemes industrials on es situen les valoritzacions escollides s'analitzaran des de diferents perspectives:

1. Des de l'ecoeficiència i l'impacte ambiental de l'ecosistema productiu.
2. Des de les repercussions socials de l'anomenat sistema i el grau en el que l'ecosistema industrial interactua amb l'entorn social.
3. Des de la perspectiva econòmica i de generació de riquesa.
4. Des de les tecnologies fetes servir en els processos de valorització de residus.

Sistema d'informació i xarxa d'entitats:

Es desenvolupa un sistema de comunicació entre els centres tecnològics que permet compartir informació sobre les tecnologies aplicades, els coneixements sobre les diferents valoritzacions de residus, els indicadors utilitzats, etc.

Els resultats final contribuiran al disseny d'estratègies d'ecologia industrial regionals, així com a per a planejar la gestió cooperativa del malgastament regional.

4.1. Descripció del problema

A Catalunya, el teixit industrial genera al voltant de 6 milions de tones anuals de residus, als que s'hi han d'afegir els 3,5 milions d'urbans, 1,5 de construcció i 19 de ramaderia. A la Toscana, el teixit industrial genera al voltant de 6,2 milions de tones anuals de residus industrials, als que s'hi han d'afegir 2 milions més d'urbans i al voltant de 0,7 de



construcció. A Catalunya, la valorització de tots aquests residus és aproximadament d'un 64,7 % (32,6 % declarats com a subproductes) segons dades oficials del 2001, i es planteja com a objectiu arribar a un 70 % de reciclatge a l'any 2006. Els residus generats a Catalunya per alguns sectors industrials d'interès en el projecte MESVAL són: 1.218.000 t/any el sector metal·lúrgic, 63.000 t/any el sector de curtit de cuir i pell, més de 100.000 t/any el sector tèxtil i de la confecció, i casi 190.000 t/any tant per al sector dels plàstics i farmacèutic. [3]

A Catalunya i altres regions europees, existeixen bosses de subproductes que potencien l'intercanvi de residus entre empreses, però fins ara aquest tasca s'ha realitzat sense sotmetre a aquests residus a cap transformació. Per tal de portar a terme actualment aquesta transformació, cal una valorització basada en una innovació tecnològica.

4.2. Objectius

Els objectius generals del projecte MESVAL es poden resumir en els següents:

1. Fomentar la sostenibilitat de teixits industrials a través de la valorització de residus i/o subproductes.
2. Potenciar la innovació tecnològica en el camp de la valorització de residus i avançar en la posta en funcionament de noves tecnologies de valorització.
3. Enfortir i consolidar la xarxa de centres tecnològics i empreses implicades en el projecte.
4. Contribuir a la introducció d'estratègies d'ecologia industrial a nivell regional.

4.3. Localització de les activitats

Els àmbits d'actuació són Catalunya, la Toscana i el Peloponesus.

Pel que es refereix a Catalunya, els centres participants corresponen a comarques ubicades en zones on hi ha un important teixit industrial i una important generació de residus: àrea pròxima a Barcelona i a Catalunya Central.



A continuació s'indiquen les entitats participants i entre parèntesis, la comarca on estan ubicades: AIICA (Anoia), CETEMMSA (Maresme), CINME (Barcelonès), CTM (Bages), IUCT (Vallès Oriental), Càtedra UNESCO-UPC (CU) (Vallès Occidental).

Pel que es refereix a la Toscana, les entitats que participen en el projecte són la Universitat de Pisa i Ecosistemi SRL.

La Cambra de Comerç de Kalamata és l'entitat del Peloponesus que participa en el projecte.

Tal com s'ha esmentat anteriorment, el projecte MESVAL s'ajusta als objectius de ECOSIND. És a dir, que a través del foment de noves valoritzacions, es contribuirà a la disminució de residus industrials que vagin als abocadors. Els residus, un cop valoritzats, tornen als processos productius com a matèria prima; això comporta una disminució en la utilització de recursos naturals, una disminució en les emissions de CO₂ i la contribució al tancament dels cicles de matèria.



5. Valoritzacions

Així doncs, i tal com s'ha esmentat al capítol 4, es realitzen diferents tipus de valoritzacions de residus per tal de portar a terme els objectius del projecte MESVAL.

Les línies d'investigació prioritàries seran assajades a escala de laboratori per a comprovar la seva viabilitat inicial. En cada cas, el centre tecnològic més proper a la font original de residus portarà a terme les modificacions necessàries per a adaptar el material a la utilització proposada, amb la col·laboració del centre que piloti l'aplicació final. Aquesta aplicació final, serà avaluada en cada cas pel centre més especialitzat en la tecnologia del sector industrial usuari, mitjançant la utilització a l'escala més preliminar possible i el posterior assaig de paràmetres de qualitat en el producte. S'executarà el treball experimental i de modelització i tractament de dades per a cada una de les línies d'investigació proposades, que proporcionin informació sobre els aspectes més significatius de la transformació dels residus i la seva nova utilització. Les proves pràctiques que el projecte MESVAL vol desenvolupar s'exposen a continuació.

5.1. Valorització de residus proteics i greixos del curtit

L'objectiu consisteix en la utilització d'aquests residus per a la obtenció de greixos per a la lubricació metalmeccànica i de hidrolitzats proteics per a us farmacèutic. El procés té com a finalitat la separació de les proteïnes i dels greixos i la definició precisa de l'aplicabilitat dels productes, ja que el potencial d'aplicabilitat és molt ampli. Del total de residus d'aquesta tipologia generats a Catalunya i la Toscana (38.800 t/any), s'estima que es pot valoritzar fins a un 90 %, i el 10 % restant continuaria essent destinat a abocador (actualment el 100% va a abocador).

5.1.1. Reutilització de les proteïnes i altres elements químics del procés d'adob de pells i cuirs

Les aplicacions de la reutilització de les proteïnes i altres compostos químics del procés d'adob de pells i cuirs són, per una banda, el desenvolupament de proteïnes basades en sensors analítics i, per una altra banda, la recuperació de les sals de crom (III) del procés d'adob per a la seva reutilització.



Pel que fa al desenvolupament de proteïnes basades en sensors analítics, cal dir que es va realitzar l'estudi de la possibilitat de fer servir els residus de les proteïnes, com el col·lagen o la gelatina, provenint de la indústria de l'adob, com a sensors analítics.

Per tal de portar a terme aquest estudi s'han seguit dues línies:

- L'estudi de la interacció molecular entre els flavonoïds i el col·lagen a escala molecular. El (2R,3S,4R)-(+)-3,3',4,4',7-Flavopentol (FLA) es va escollir entre els flavonoïds perquè és el precursor dels adobs condensats. Un cop estudiades les interaccions, tot tenint en compte les diferents conformacions que pot adoptar el FLA, es pot confirmar que les resultats espectroscòpics obtinguts posen de manifest que les interaccions fan possible el desenvolupament del col·lagen com a un sensor analític per als flavonoïds de l'adob.
- L'estudi de la possibilitat d'introduir materials proteics a fibres tèxtils per tal d'obtenir així un material amb bones propietats mecàniques. Aquest estudi depèn de la classe de solvent que es faci servir i de la concentració inicial de l'agent reticul·lant. El solvent escollit va ser DMSO i l'agent per a obtenir la reticul·lació va ser el 1,6-Diisocianatohexà. Es va provar la reticul·lació en cotó, PP i PET. A mida que s'augmenta el residu d'aigua a la extracció de les mostres reticul·lades es disminueix la capacitat d'inflar-se.

Pel que fa a la recuperació de sals de crom (III) del procés d'adob per a la seva reutilització, es va realitzar un nou procés basat en el mètode de l'electrofloculació. Es van fer servir OH-com a agents precipitants i una membrana aniònica com a suport del procés. A la superfície d'aquesta membrana es dipositen els ions orgànics i els col·loïds continguts al bany esgotat com a complexos de crom (III), com a conseqüència de les interaccions amb els grups carregats positivament fixats a la membrana. La utilització d'un polímer anti-fouling a la superfície de la membrana permet reduir dràsticament l'efecte de fouling. Els resultats obtinguts mostren que més del 90% del crom inicial contingut va ser recuperat a la dissolució concentrada. El crom dissolt romanent representa més del 90% del volum inicial i conté aproximadament el 80% del contingut orgànic inicial. Hauria d'estudiar-se la possibilitat de poder fer servir aquest crom dissolt a la fase de pickling de l'adob.

5.1.2. Fabricació d'hidrolitzats proteïcs per a us farmacèutic

En concret, l'aplicació farmacèutica que es realitzarà serà la de fabricació de cosmètics de col·lagen a partir dels subproductes del procés d'adob de pells i cuirs. El contingut en col·lagen és d'un 5%. En total s'han proposat 8 formulacions i 5 aplicacions cosmètiques.



Les formulacions proposades són ,per una banda, la crema de llet, formada per una emulsió d'oli en aigua, d'aigua en oli o d'aigua en silicona. S'han fet servir dos emulsificants. Per una altra banda, la fabricació de xampú, on s'han fet servir dos gelificants.

El col·lagen hidrolitzat que es fa servir per a la preparació dels cosmètics és la matèria prima derivada del procés d'adob de pells. Té un alt contingut en calci i una riquesa del 24%.

A part de realitzar la fabricació d'aquests productes farmacèutics es realitzarà un altre experiment consistent en la interacció del producte amb altres ingredients actius.

Pel que fa a la crema, s'han realitzat 12 proves experimentals, 3 per a cada producte fabricat de cada tipus d'emulsió (una emulsió és un sistema heterogeni consistent en un líquid immiscible dispers en un altre. És un sistema termodinàmicament inestable que requereix la presència d'energia mecànica i d'emulgents; l'emulsió d'oli en aigua ha resultat en una crema hidratant, on s'han fet servir dos emulsificants; l'emulsió d'aigua en oli, en una crema anti-arrugues i l'emulsió d'aigua en silicona en crema after sun.

Pel que fa als gels, s'ha realitzat tres proves amb cada producte generat, els quals han estat: un gel anti estries fabricada a partir de dos gelificants (els gels són sistemes dispersos obtinguts a partir de substàncies de naturalesa coloidal i d'un solvent): polímer acrílic i polímer acrílic modificat (també tres proves); i una crema gelificada de contorn d'ulls (gel al qual se li emulsiona una fase lipídica o greixosa fluïda).

I finalment, pel que fa al xampú, també s'han realitzat tres proves. Els xampús estan formats per tensioactius amb poder detergent i permeten conservar les propietats fisiològiques (pH) i morfològiques de la pell, cabell i cuir cabellut.

Com a última prova s'ha realitzat un test d'estabilitat amb unes condicions de temperatura (40°C), humitat (75% d'humitat relativa) i en dos moments determinats (inicialment i un cop passats 7 dies). Els paràmetres que es varen controlar van ser el pH, les propietats organolèptiques (color, fase de separació i aparença), l'estabilitat mecànica en centrifugar i la viscositat.



5.2. Valorització de residus tèxtils i de curtí

Es dissenyen vies de valorització d'aquests materials per a la seva utilització com a materials aïllants tèrmics i acústics, el que evita la disposició a abocador dels residus. Les proves tenen com a objectiu l'obtenció i caracterització física de materials aglomerats. Un 95 % dels residus de curtí generats a Catalunya i la Toscana (4.200 tn/any) són valoritzables mitjançant la fabricació de plafons aïllants. Això pot implicar que només un 5 % d'aquests residus es destini a abocador, en comparació amb el 100 % actual.

Les substàncies que s'han provat per a crear els panells aïllants han estat la gelatina per una banda, que és obtinguda a partir d'una hidròlisi parcial del col·lagen extret de les pells, cartílags, lligaments, etc. Presenta estat fluid amb l'aplicació de calor i torna a solidificar quan es refreda. Barrejat amb aigua forma un gel coloidal semisòlid. I per una altra banda s'ha estudiat el plaster, el qual proporciona un aïllament molt eficaç i resulta en pesos més baixos i edificacions més consistents.

En un primer pas es va procedir a homogeneïtzar els retalls a causa de la seva mida diferent, tot triturant-los fins a mides molt petites. Arribat aquest punt cal dir que, tal i com s'explica a l'apartat 5.1, s'obtenen dos tipus de residus en l'adob de pells, els cromats i els vegetals.

La gelatina es va provar en els residus vegetals. És un agent sòlid que necessita ser humidificat abans de la seva utilització. Quan es barreja la gelatina amb aigua es genera una dissolució que amb la temperatura esdevé sòlida i s'aconsegueix la consistència del vidre si no ha estat barrejada amb cap element sòlid, com ara pols.

En canvi, el plaster es va provar amb els residus cromats que s'obtenen en el procés d'adob de pells. El plaster, es va juntament amb els residus de crom, i aigua es varen barrejar bé i es va deixar durant 2 dies en repòs. Posteriorment, el precipitat obtingut es va assecar a l'estufa a 100 °C.

Els resultats obtinguts, pel que fa a la gelatina, va ser un material resistent que podria ser útil com a material de construcció per a panells. Pel que fa al plaster, el material obtingut podria ser útil a la construcció si es pogués comprimir amb una maquinària adequada.



5.3. Valorització de metalls pesats presents en banys galvànics

Els banys galvànics contenen concentracions importants de metalls pesats, especialment de Cr, que generalment són inertitzats i destinats a disposició en abocador. A causa de la gran utilització del Cr en la indústria del curtí, s'ha de dissenyar un procés que permeti separar el Cr de la resta de metalls i produir un producte que es pugui fer servir en el curtí de pells. La realització del projecte pot implicar una disminució del 75 % en costos de la gestió dels banys galvànics residuals, i una disminució dels costos del sulfat bàsic de crom de més del 40 % a les empreses del curtí. A les regions que participen en el projecte es generen de l'ordre de 15.000 tn/any d'aquests residus. La gran majoria són especials, i són destinats a inertització i posterior disposició en abocador. Amb la tecnologia proposada s'estima que un 50 % dels residus podrien ser valoritzats.

Aquesta és la valorització en la que es centra el present projecte. Per tal de poder establir quin és el millor mètode per a portar a terme aquesta valorització s'ha realitzat, en primer lloc, un estudi de les indústries implicades en els processos productius, és a dir, de les indústries del curtí de pells i de la galvanotècnia. A partir d'aquests estudis s'ha elaborat un diagrama de flux quantitatiu i un de qualitatiu per a cada empresa. Posteriorment, s'han estudiat els millors mètodes per a la separació de Cr (VI). De tots aquests mètodes s'han escollit dos per tal de estudiar-los a escala experimental (precipitació i bescanvi iònic). I d'aquests dos, s'obté el millor mètode a partir del qual es realitzarà la valorització.



6. Crom

Tal com s'ha comentat al capítol 5, la valorització que es desenvolupa en el present projecte és la corresponent a la recuperació de Cr (VI) de les aigües residuals de galvanotècnia per a la seva posterior transformació i aprofitament com a matèria prima al curtint de pells i cuirs.

Els banys de cromat esgotats i les aigües de rentat de les indústries de tractaments de superfícies, s'han de tractar de la forma adequada per tal que no representin cap problema de seguretat.

Aquests residus, considerats perillosos, fins ara s'han tractat químicament per tal de reduir la seva toxicitat i poder disposar-los adequadament.

Per tal d'obtenir el sal sulfatada de curtint de pells a partir de les aigües es faran servir dos mètodes entre tots els existents.

Abans, però, de passar a exposar els diferents mètodes generals de separació del crom, es realitza una explicació de les dues indústries involucrades en el projecte. Pel que fa a la indústria de la galvanotècnia s'ha realitzat un estudi molt més profund que no pas en el cas de la indústria del curtint, ja que aquesta última actua com a receptora dels subproductes transformats de la primera, i és amb la de galvanotècnia que es treballen i transformen els residus.

6.1. Tractament de superfícies: la galvanotècnia

La indústria de tractament de superfícies realitza recobriments mitjançant un procés electrolític on els metalls d'ús més freqüent són la plata, el níquel, crom i coure per a fins decoratius, essent el cromat el revestiment més extès a causa de la seva duració així com de la seva resistència a l'abasió i a l'entelat. En aplicacions industrials especials on es requereix una protecció major, els revestiments més corrents poden ser de zinc, cadmi i estany, però la seva aplicació està sent restringida pel fort impacte ambiental d'aquests elements.



El crom dur és un procés que permet aplicar un recobriments de crom dur en materials com l'acer, fundició, alumini, coure, llautó i acer inoxidable.

L'objectiu de la galvanotècnia és millorar les propietats del material base. Això és possible gràcies a les propietats del crom dur: elevada duresa, resistència al desgast, baix coeficient de fricció i bona resistència a la corrosió. L'espessor que s'aplica és diferent segons les necessitats.

6.1.1. Situació de la indústria de la galvanotècnia

El sector de tractament de superfícies està format per un subconjunt d'empreses, principalment petites i mitjanes, dedicades a modificar l'estructura inicial d'una superfície (metàlica o no) per oferir-li unes condicions de resistència als agents externs, d'acabat final decoratiu, etc. La utilització de gran varietat de compostos químics, molts dels quals poden ser altament tòxics i contaminants, és una altra de les característiques del sector.

A Catalunya, amb un nombre aproximat d'unes 650 empreses, es troben preferentment empreses petites, o molt petites (< 5 persones), amb una mitjana de treballadors al voltant dels vuit per empresa. Es tracta, fonamentalment, de tallers amb un nivell mitjà-baix de tecnificació, per terme mitjà.

La major activitat del sector es troba a la província de Barcelona (80%), sobretot a les comarques que envolten la ciutat de Barcelona; destaca en primer lloc la comarca del Baix Llobregat, amb un 56% del total, seguit pel Vallès Occidental amb un 32%. Les causes que justifiquen aquesta major implantació al voltant de Barcelona les trobem, sobretot, pel fet de situar-se prop dels seus clients, és a dir, d'empreses que els proporcionen les peces per fer-ne el tractament de superfície i, evidentment, al voltant de Barcelona ciutat és on es troba aquesta major concentració industrial.

Un fet important a tenir en compte és la diferent normativa, en matèria mediambiental, entre les diverses comarques, en funció de la destinació final de les aigües residuals abocades per l'empresa. Això produeix una situació heterogènia dins de Catalunya: hi ha comarques (i, fins i tot, municipis dins de la mateixa comarca) amb normatives ambientals diferents i amb diferents graus d'exigència ambiental. No és el mateix, per exemple, abocar directament o indirectament a mar o a riu, com és el cas de certs municipis del Baix Llobregat (com L'Hospitalet de Llobregat, Cornellà de Llobregat, el Prat de Llobregat, entre d'altres), en els quals la normativa aplicable en matèria d'aigües residuals és la Ley de



Aguas i el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que abocar a una estació depuradora d'aigües residuals gestionada per l'entitat del Medi Ambient de l'Àrea Metropolitana de Barcelona o pel Consorci per a la Defensa de la Conca del riu Besòs, ja que els límits aplicables, per exemple, poden duplicar-se o, fins i tot, superar aquest factor. A la taula 6.1, s'adjunten uns exemples representatius per al sector de tractaments de superfície amb diferents valors límits, en funció de la destinació final de l'abocament d'aigües residuals i de l'organisme competent en aquesta matèria ("Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies" Capítol 1, 2002) [4]:

Límits d'abocament segons l'organisme competent				
Paràmetres	Unitats	Agència Catalana de l'Aigua (Taula III de RDPH)	Entitat del Medi Ambient	Consorci Defensa Conca Besòs
pH	-	5,5 - 9,5	5 - 11	6-10,0
Conductivitat	μ S/cm	no legislat	6000	5000
crom hexavalent	mg/l	0,2	1	0,5
crom total	mg/l	no legislat	10	5
cianurs totals	mg/l	0,5	10	5
Níquel	mg/l	2	10	5
Coure	mg/l	0,2	5	3
Zenc	mg/l	3	10	10
Ferro	mg/l	2	20	20
Alumini	mg/l	1	30	20

Taula 6.1 Límits d'abocament segons l'organisme competent [4]



A continuació es mostra la taula 6.2 en la que es pot veure la distribució de la indústria de la galvanotècnia de crom a la resta de l'Estat. S'ha realitzat una divisió entre el que és el crom decoratiu, el crom dur i el crom negre.

INDÚSTRIA DE LA GALVANOTÈCNIA A ESPANYA (AIAS)

CROM DECORATIU		
Comunitats autònomes	Número d'indústries	%
Catalunya	35	76
València	2	4,3
País Basc	5	11
Madrid	2	4,3
Altres	2	4,3

CROM DUR		
Comunitats autònomes	Número d'indústries	%
Catalunya	18	75
País Basc	3	12,5
Altres	3	12,5



CROM NEGRE		
Comunitats autònomes	Número d'indústries	%
Catalunya	10	77
Altres	3	23

Taula 6.2 Indústria de la galvanotècnia a Espanya [4]

6.1.2. Tipus de recobriments

El cromat és un tipus de recobriment que té molta utilització, tant com a acabat de superfície decoratiu (crom decoratiu) com a capa funcional (cromat dur) a causa de les seves propietats d'alta resistència de duresa i ús. És també àmpliament utilitzat en aplicacions d'envasament.

Pel que fa a la branca de la decoració, anomenat **crom decoratiu**, normalment s'aplica com una capa fina per tal de prevenir la corrosió de nivell i de superfícies brillants generades per l'aplicació de níquel. L'espessor de la capa aplicada està compresa normalment en el rang d'entre 0,1 a 0,4 μm amb un temps de tractament d'entre 2 a 13 minuts. L'acabat presenta el color característic de la plata brillant i una alta resistència a desenllustrar.

El crom decoratiu es pot obtenir tant a partir de l'electròlisi de crom hexavalent com trivalent.

L'aplicació de **crom dur** consisteix en dipòsits pesats aplicats en components particulars (arbres de transmissió, cilindres hidràulics, agulles de cap de trens d'aterratge d'aeronaus, vàlvules, etc.) per tal de proporcionar una alta resistència als danys mecànics i de utilització. A diferència del crom decoratiu, el crom dur només es pot aplicar a partir d'electròlisi de crom hexavalent.



L'anomenada aplicació de **crom negre** es fa servir per tal d'aconseguir un acabat per a les peces negres decoratives i als mateixos substrats pel que fa al cromat brillant. Es xapen també en una capa de níquel. Normalment es tracten en emulsions per aconseguir un acabat decoratiu després del procés de xapat.

6.1.3. Característiques de l'aplicació de crom dur

- DURESA. És la propietat principal d'aquest tractament.
- BAIX COEFICIENT DE FRICCIÓ. Ideal per a aplicacions on la fricció i el lliscament siguin importants.
- GRAN RESISTENCIA AL DESGAST. Indicat per a augmentar la vida de les peces exposades a fatiga per abrasió.
- ESPESSORS. La possibilitat d'aplicar espessors grans fa que es puguin recuperar peces fora de tolerància.
- RESISTÈNCIA A LA CORROSIÓ. El caràcter inoxidable conminat amb una aplicació adequada millora la resistència a les toleràncies desitjades.

6.1.4. El procés de la galvanotècnia

En aquest procés, l'objecte a cobrir es col·loca en una dissolució (bany) d'una sal del metall recobridor, i es connecta a un terminal negatiu d'una font d'electricitat externa. Un altre conductor, compost sovint pel metall recobridor, es connecta a un terminal positiu de la font d'electricitat. Pel procés és necessari un corrent continu de baix voltatge, normalment de 1 a 6 V. Quan es passa el corrent a través de la dissolució, els àtoms del metall recobridor es dipositen en el càtode o electrode negatiu. Aquests àtoms són substituïts en el bany pels de l'ànode (electrode positiu), si està compost pel mateix metall, com és el cas del coure i la plata. Si no és així, es substiueixen addicionant al bany periòdicament la sal corresponent, com és el cas de l'or i el crom. En qualsevol cas, es manté un equilibri entre el metall que surt i el metall que entra en la dissolució fins que l'objecte és galvanitzat.

Per tal de poder assegurar una cohesió estreta entre l'objecte a ser recobert i el material recobridor, s'ha de netejar l'objecte a fons, bé submergint-lo en una dissolució àcida o càustica, bé utilitzant-lo com a ànode en un bany netejador durant un instant. Per a eliminar



irregularitats en les depressions de la placa i assegurar que la textura de la seva superfície és de bona qualitat i propícia per al refinat, s'ha de controlar amb cura la densitat de la intensitat de corrent (amperis per metre quadrat de superfície de càtode) i la temperatura. Amb freqüència s'addicionen al bany certs coloides o compostos especials per a millorar la uniformitat de la superfície de la placa.

Alguns metalls, en concret el crom, tenen poc poder desprendedor, és a dir, tendeixen a recobrir excessivament les protuberàncies i deixen les esquerdes de l'ànode completament nues.

6.1.5. El procés productiu

Tal com s'ha explicat abans, en tot procés de tractament de superfícies, abans de procedir al recobriment superficial de la peça, es requereix un tractament previ de preparació de la superfície per tal d'eliminar els dipòsits que contingui, bàsicament, restes de greix i d'òxids. La peça també pot rebre un poliment mecànic per tal de millorar el seu estat superficial. En funció del material de base i de la naturalesa de les restes a eliminar, hi ha diferents sistemes de preparació:

- pretractament mecànic,
- decapatge mecànic,
- desgreixatge químic,
- desgreixatge amb ultrasons,
- desgreixatge electrolític i,
- activat àcid / decapatge

Pretractament mecànic

El pretractament és la preparació de les peces per al seu posterior procés galvànic. Habitualment, el pretractament es classifica en dos grups: preliminar i final.

El pretractament preliminar consisteix a eliminar mecànicament elements bruts i residuals presents a la superfície de les peces, com restes de pastes de polir, pols, greix, gotes d'olis,



clapes d'òxid, etc. Encara que aquesta fase pot formar part del propi procés productiu, normalment es considera previ a aquest.

El pretractament final elimina amb mitjans mecànics només les últimes restes grosses d'olis i greix, i condiona la peça per al procés galvànic pròpiament dit.

En qualsevol cicle de pretractament en el qual les peces a tractar presenten tant restes d'olis com d'òxid, és una bona pràctica eliminar mecànicament aquests contaminants, abans d'introduir les peces directament en la línia de procés, ja que facilitarà l'eliminació més uniforme d'olis i òxids, posteriorment.

Decapatge mecànic

Consisteix a projectar a gran velocitat un material agressiu en estat sòlid (sorra de sílice, escòries, granalla d'acer, etc.) sobre la superfície a rentar mitjançant aire comprimit. Amb aquest sistema, es van eliminant les capes d'impureses que es troben adherides a la superfície a tractar. El material agressiu que s'utilitza depèn de diferents factors com són el rendiment del producte, la possibilitat de recuperació, l'aspecte desitjat de l'acabat i del material de base de la peça.

Desgreixatge químic

En aquest cas, es procedeix a la immersió de la superfície a tractar en una solució química, durant un temps prefixat, emprant dissolvents, detergents o per electròlisi.

En el desgreixatge amb dissolvents, aquests són utilitzats tant en fase vapor com en fred. Eliminen els greixos, les pintures i els vernissos.

En fase vapor, s'utilitzen normalment dissolvents clorats, els quals es fan evaporar en el bany per produir els vapors dissolvents. Els dissolvents que actualment s'utilitzen més són:

- tricloroetà, tricloroetilè i percloroetilè,
- clorur de metilè,
- triclorofluoroetà,
- cloroform, com a bàsics.



En el cas d'utilització del desgreixatge amb dissolvents en fred, es fan servir els mateixos compostos, però s'apliquen per immersió.

En el desgreixatge químic amb detergents (comercials), s'aconsegueix eliminar qualsevol tipus de greix gràcies a la presència d'elements tensoactius que disminueixen la tensió superficial del bany i que s'afegeixen a una solució alcalina. Es tracta d'un sistema molt emprat a Catalunya.

Els medis alcalins utilitzats per desgreixar les peces presenten la següent formulació:

- sosa càustica.....40 g/l
- carbonat sòdic.....25 g/l
- fosfat trisòdic $12\cdot\text{H}_2\text{O}$10 g/l
- metasilicat sòdic $5\cdot\text{H}_2\text{O}$10 g/l
- humectants.....2-5 g/l
- complexants metàl·lics.....variable

En aquest medi, les condicions òptimes de treball són les que a continuació s'indiquen:

- pH.....12-14
- temperatura.....60-90 °C

Per altra banda, per afavorir l'efecte mecànic de la neteja, normalment s'utilitza algun mecanisme d'agitació del medi, com l'aire, per exemple.

Desgreixatge per ultrasons

Aquest sistema consisteix en un medi químic com l'anterior, al qual s'afegeix un mecanisme generador d'ultrasons que crea un efecte d'impacte sobre la superfície de la peça i col·labora en la seva neteja mecànica.

Desgreixatge electrolític



És també un dels sistemes més utilitzats a Catalunya i consisteix a sotmetre les peces, actuant com a càtodes, a l'acció d'una solució alcalina. Els greixos saponificables són atacats i saponificats per l'acció de la solució alcalina, i l'hidrogen originat en l'electròlisi sobre el càtode afavoreix l'alliberament dels greixos de la peça. Amb aquest sistema, també es desprenen els òxids metàl·lics per la seva reducció a través de l'hidrogen.

La formulació bàsica és la següent:

- sosa càustica.....50-60 g/l
- fosfat trisòdic.....10-20 g/l
- gluconat sòdic.....10-30 g/l

En aquest cas, les condicions de treball més freqüents són les següents:

- pH.....12-14
- temperatura.....80 °C
- denstat de corrent.....5-10 Amp/dm²

Activitat àcid/decapatge

En aquesta operació s'eliminen sobretot els òxids metàl·lics de la superfície a recobrir. Segons el tipus d'òxid a eliminar, s'utilitzen banys àcids en fred o en calent.

Entre els principals compostos que s'utilitzen es poden destacar:

- àcid clorhídric,
- àcid sulfúric,
- agents inhibidors.

També es fa servir la utilització d'ambdós àcids barrejats, encara que alguns activadors especials de metalls utilitzen el bifluorur amònic (F₂HNH₄) com a substància d'activació.



Després del decapatge, la superfície conté productes químics que es generen per l'acció dels àcids sobre els òxids. A continuació, per tant, s'eliminen aquests productes mitjançant la seva neutralització i posterior rentatge amb aigua corrent.

Després de la preparació de la superfície, se sotmet la peça al procés galvànic per obtenir la deposició dels diferents metalls a sobre de l'esmentada peça. Aquest procés és regulat per variació de la intensitat de corrent emprat, per la composició del bany i pel temps que dura el procés.

Com a passos intermedis per evitar la contaminació dels diferents banys galvànics, les operacions de rentatge són etapes fonamentals. Un dels factors que més influeixen en la determinació del cabal de rentatge és l'arrossegament de producte: en treure una peça d'un dipòsit de recobriment, tant la peça com el seu suport s'emporten part de la solució aquosa on eren immersits. Per evitar contaminacions creuades entre dipòsits de processament, cal rentar la peça i el seu suport. Aquest arrossegament i la qualitat de neteja adequada fixaran el cabal d'aigua de rentatge necessari. Sistemes de rentatges típics del sector són: rentatges simples, rentatges múltiples (en paral·lel i en cascada) i rentatges estancs de recuperació.

A continuació es mostra un esquema qualitatiu del procés de cromat de peces metàl·liques mitjançant un bany de crom (VI) (figura 6.1).

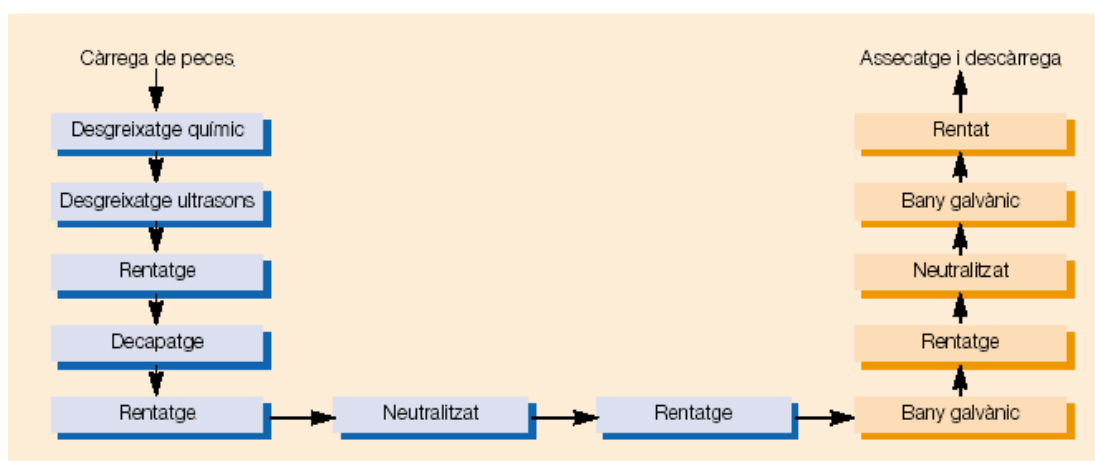


Fig. 6.1 Cromat de peces metàl·liques mitjançant bany de crom (VI) [4]



6.1.6. Problemàtica de la utilització del Cr (VI) a la indústria de la galvanotècnia

Les matèries primeres utilitzades al sector galvànec condicionen les característiques dels corrents residuals generats com a conseqüència de l'activitat industrial. La renovació freqüent dels banys de recobriment (que s'han de gestionar com a residus industrials líquids) i el fet que les etapes de rentatge i esbandit entre aquests banys hagin comportat un alt consum d'aigua i una alta generació d'aigües residuals, són algunes de les característiques a assenyalar des del punt de vista d'impacte ambiental del sector.

Els aspectes ambientals més significatius que es poden identificar són els següents:

1. Amb referència a les **emissions atmosfèriques**, aquestes provenen, la gran majoria, de l'aspiració dels vapors dels banys de pretractament i de recobriment. Concretament, possibles emissions de compostos orgànics volàtils (COV) dels banys de pretractament i emissions i aerosols dels banys que treballen en calent (desgreixatge alcalí, decapatge, recobriments electrolítics, electropoliment...). De la mateixa manera, també es poden considerar les emissions derivades de l'assecat final de les peces.

Les emissions de contaminants a l'atmosfera són de cabal reduït, registrant-se fonamentalment a l'interior de la factoria, pel que freqüentment es recorre a l'aspiració local d'aquests vapors amb ventiladors coma a mesura de control de la contaminació.

2. Les operacions de rentatge i esbandit de les peces després dels banys de recobriment comporten la generació d'un volum considerable d'**aigües residuals** amb concentracions considerables del metall objecte de deposició i de les matèries auxiliars utilitzades a les formulacions, que són arrossegats durant els processos de rentatge. Aquestes aigües residuals han de ser agrupades en funció de les seves característiques químiques i tractades per separat (oxidació amb hipoclorit sòdic, reducció amb bisulfit sòdic, precipitació amb sosa o amb hidròxid càlcic,...) abans del seu abocament.

Els constituents i paràmetres de l'aigua residual de significació contaminant són (MIE, 1981): Sòlids en suspensió; Fosfats; Crom total; Cu, Sn, Fe, Ni, Zn; Fluorurs; Al, Cd i pH.



Existeixen a més a més, altres elements que poden ser indicatius de situacions de contaminació com són: sòlids en dissolució totals, la terbolesa, DQO, nitrats, amoníac, olis i greixos, temperatura i color.

3. Els **residus industrials** generats en els processos de tractament de superfície són, principalment, els derivats de la renovació dels banys esgotats de recobriment i els fangs procedents del tractament químic de les aigües residuals. A causa de les substàncies químiques presents als banys, aquests residus líquids són considerats especials, com també ho són els fangs de tractament de les aigües.

Les característiques del llot dependran del sistema de tractament del que procedeixin, del grau de desecació i de la forma en què s'ha portat a terme l'assecat del llot esmentat.

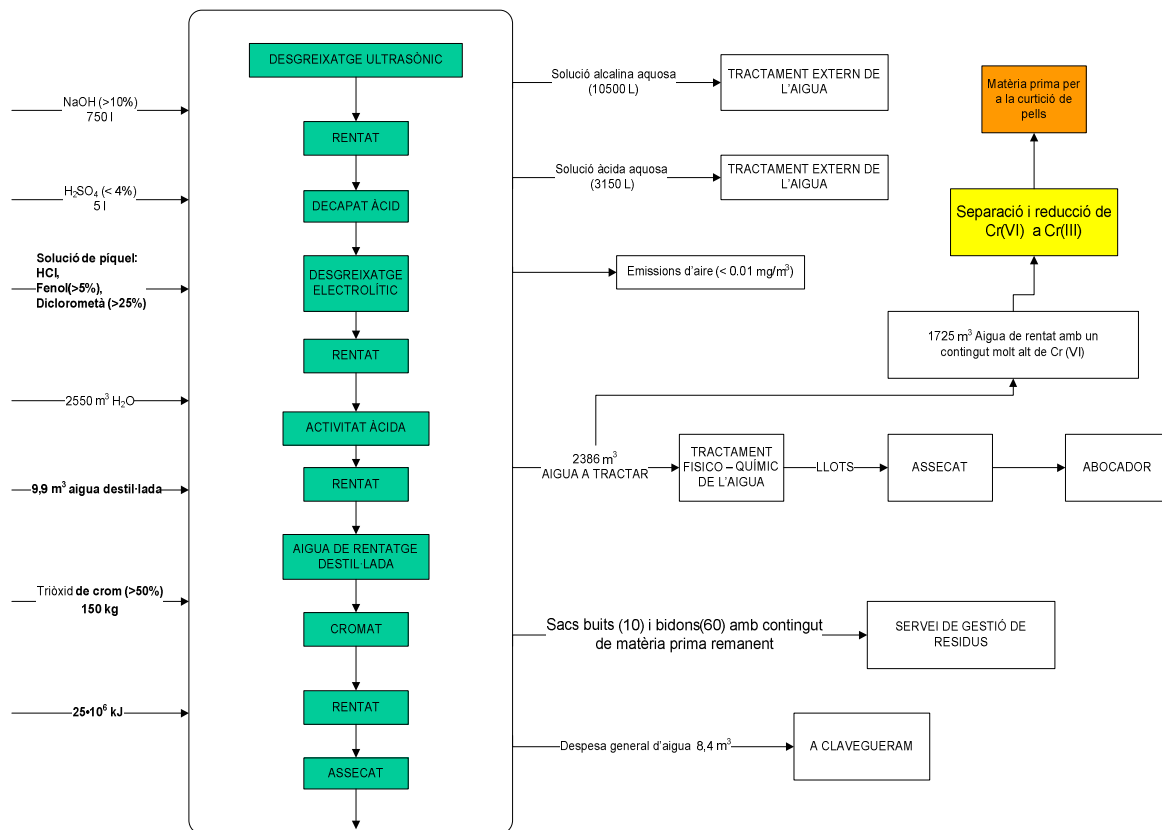
Els hidròxids metàl·lics precipitats, després de ser sedimentats en el clarificador o en el tanc dipòsit, necessiten un tractament posterior per a que sigui possible la retirada dels sòlids sense que hagin de ser manejades grans quantitats d'aigua.

L'objectiu d'obtenir el major grau d'assecat possible és desitjable des d'un punt de vista econòmic, ja que el trasllat de sediments líquids és molt car , així com des d'un punt de vista mediambiental, ja que s'ha demostrat a través d'estudis de la E.P.A. (Environmental Protection Agency) que els sediments més secs tenen menys possibilitats de dissoldre (lixiviar) els metalls tòxics quan se'ls sotmet a assajos d'ecotoxicitat. Així s'han comprovat millors sediments provinents de sistemes amb una bona operació en els que l'aigua intersticial dels sediments contenia poc o cap metall dissolt o cianur.

6.1.7. Diagrames de flux

Tot seguit es mostren el diagrama de flux quantitatiu i el diagrama de flux qualitatiu del procés:

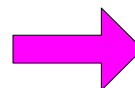




PEÇA BRUTA
H₂O



**DESGREIXATGE
ULTRASÒNIC + RENTAT**



**PEÇA RENTADA
H₂O DE PROCÉS:
Altament alcalina, olis,
surfactants, alta DCO, Fe²⁺**

Composició del bany	(500 l):
Soda càustica	40 g/l
Carbonat sòdic	25 g/l
Fosfat sòdic·12H ₂ O	10g/l
Metasilicat sòdic ·5H ₂ O	10 g/l
Agents humectants	5 g/l
pH = 12-14	
T= 80°C	

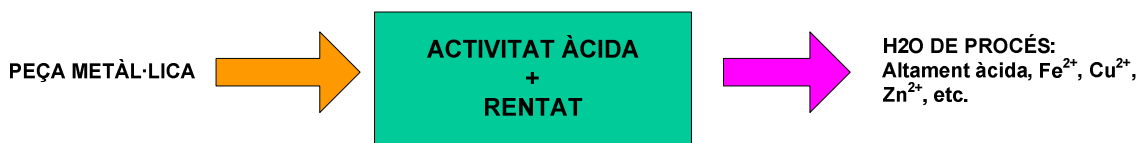




Composició del bany (200 l):
 QT-8010®
 Dicloromet >25%
 Fenol > 5%
 Àcid hidroclòric diluït
 T= temperatura ambient



Composició del bany (800 l):
 Soda càustica 50 g/l
 Fosfat sòdic·12H₂O 10g/l
 Gluconat sòdic 10 g/l
 pH = 12-14
 T= 80°C



Composició del bany (300 l):
 Àcid sulfúric diluït



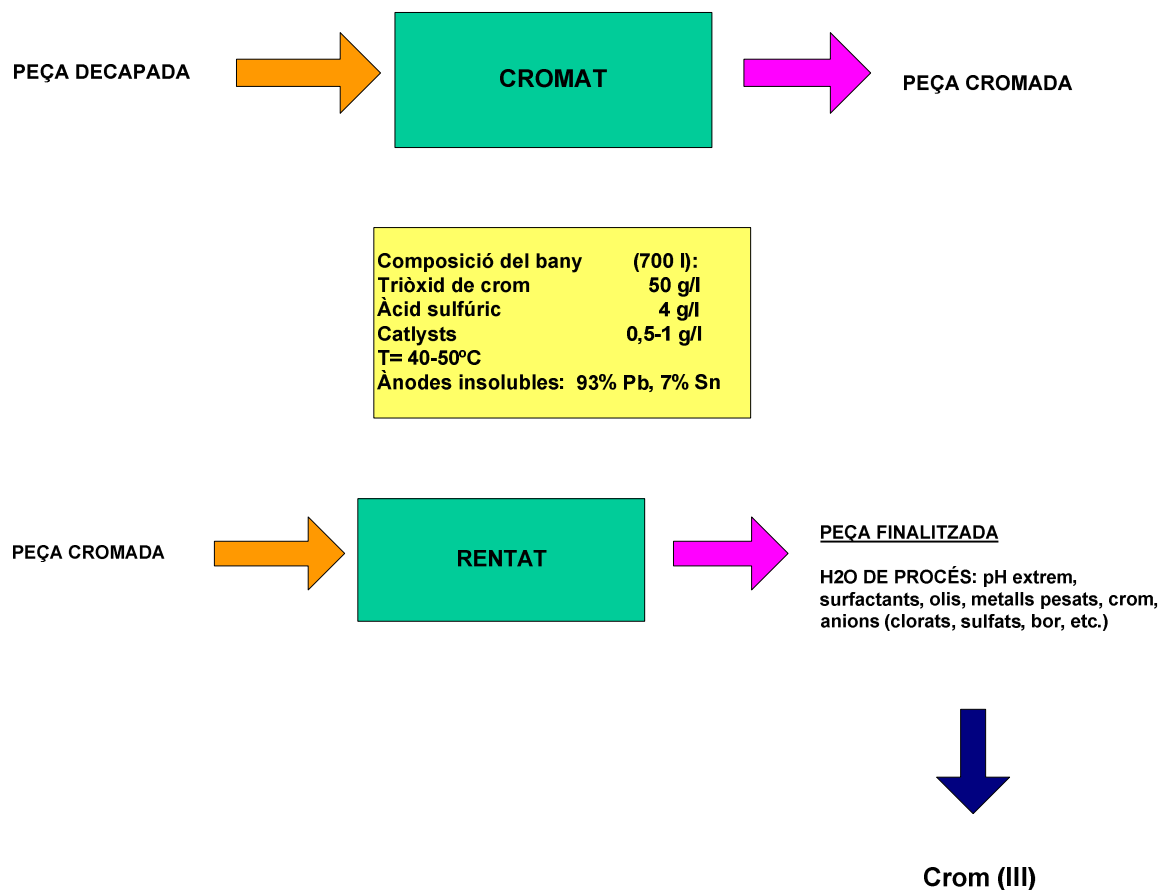


Fig. 6.2 Diagrames de flux quantitatiu i qualitatiu del procés de cromat de peces metàl·liques mitjançant bany de crom (VI)

6.2. La indústria del curtit de pells

Mitjançant el procés del curtit es poden obtenir cuirs i pells utilitzables com un producte final o com a productes intermedis d'altres productes finals, com sabates, bosses, etc.

No existeix un procés únic per al curtit de pell; depèn del tipus de matèria prima de la que es disposa i del producte final que es vol obtenir. El curtit de pell es realitza mitjançant un procés discontinu que pot tenir una durada d'uns pocs minuts o hores fins a mesos. El curtit de pell està dividit en una sèrie de fases, on les pells són tractades amb diferents agents, tant químics com no químics, i on es produeixen diferents operacions mecàniques.



6.2.1. Situació de la indústria del curtit de pells

Dins del conjunt d'Espanya, la indústria catalana representa gairebé la meitat del valor afegit sectorial de l'estat, tal i com es pot veure a la taula 6.3. Tot i així, en els darrers temps, la seva participació s'ha vist reduïda a causa, sobretot, del desplaçament de la producció cap a zones afavorides per uns costos laborals inferiors [5], [6].

DISTRIBUCIÓ DE LA INDÚSTRIA DE L'ADOBAMENT PER COMUNITATS AUTÒNOMES (31 de desembre 2001)				
COMUNITATS AUTÒNOMES	Nº D'EMPRESES	%	Nº DE TREBALLADORS	%
CATALUNYA	87	41	3256	46
VALÈNCIA	61	29	1845	26
MÚRCIA	25	12	985	14
MADRID	12	6	156	2
ALTRES	26	12	880	12
TOTAL	211	100	7122	100

Taula 6.3 Distribució de la indústria de l'adobament per comunitats autònomes [8]

Actualment, el sector de l'adobament de pell a Catalunya és format per 87 empreses i dóna ocupació a uns 3250 treballadors. La mitjana és de 30 treballadors per centre, amb una xifra d'ocupació que suma el 46% del total estatal aproximadament.

La distribució geogràfica de les adoberies catalanes presenta una forta concentració de les empreses a les àrees d'Igualada, especialitzada en la producció de boví, i a Vic, especialitzada en la pell petita, de xai i de cabrum. La resta d'empreses estan repartides entre les comarques del Vallès Oriental, el Vallès Occidental, el Pla de l'Estany i d'altres.

Tradicionalment en la indústria adobera hi ha hagut un clar predomini de les empreses de caràcter familiar, sobretot de la petita i mitjana empresa. Malgrat això, darrerament el sector



s'ha anat orientant cap a unitats operatives més grans, cosa que ha provocat la desaparició d'un gran nombre de petites empreses, i conseqüentment, un creixement de les empreses mitjanes, ara més importants.

En canvi, l'evolució de l'ocupació en els últims anys ha seguit una tendència a la baixa, semblant a la dels principals països comunitaris. Això es deu a l'accelerat procés de tecnificació del sector, que ha fet reduir les necessitats de treball per unitat produïda.

També és important destacar la presència d'un petit nombre de grups empresarials i empreses individuals amb una certa dimensió. Algunes d'aquestes societats ocupen les posicions capdavanteres no tan sols en l'àmbit català i espanyol, sinó també, en alguns casos, a escala mundial.

Per volum d'ocupació, la comarca d'Osona representa el 43,5% de l'ocupació total del sector, seguida de l'Anoia, amb un 25,7%, i el Vallès Oriental amb un 23,4%. El 7,4% restant correspon principalment als centres situats al Pla de l'Estany, la Garrotxa, el Vallès Oriental i l'Alt Camp [7].

6.2.2. Tipus d'adobaments

Les empreses adoberes són classificades en funció de diversos paràmetres.

En una primera aproximació, s'estableixen dos criteris de classificació:

1. Segons les fases del procés que es duen a terme, és a dir, si es realitza el procés d'adobament complet o només de manera parcial.
2. En funció del segment d'especialització. En aquest apartat es poden distingir dos tipus d'empresa:
 - Segons el tipus de pell tractada;
 - Segons el destí i article final de la pell adobada.

Segons els processos d'adobament que es realitzin, les adoberies es poden dividir en:

- les que només realitzen el treball de ribera: de pell en brut a piquelat;
- les que van de pell en brut fins a adobatge;
- les de cicle complet: de pell en brut fins a acabats;



- les que fan el procés d'adobament, tintura i acabat (ribera ja realitzada);
- les de pells adobades fins a acabats.

A Catalunya, la gran majoria de les adoberies realitzen la fase de ribera, i un percentatge molt elevat també finalitza el procés productiu amb la fase d'acabats. Aquesta situació és diferent a altres zones de l'estat, on hi ha un major nombre d'empreses que inicien el procés d'adobament a partir de cuirs semielaborats (amb la ribera ja feta), o que només es dediquen a realitzar les últimes operacions.

Els tipus de pells tractades es poden dividir en quatre grups:

1. Pell grossa: bovina, de vaques, vedells i bous.
2. Pell petita: ovina, de xais de diferents races, caprins i mestissos.
3. Serratge: subproducte de la pell.
4. Altres: pell de porc, de conill, d'estruç, de rèptil, etc.

La indústria adobera utilitza majoritàriament les pells grans i petites. En l'àmbit de Catalunya específicament, un 50% de les empreses s'ha especialitzat en l'adob de pell petita (oví i cabrum), seguit d'un 30% d'empreses que es dediquen prioritàriament a l'adob de pell grossa (boví). El percentatge restant és format per les empreses que practiquen l'adob de serratge i altres tipus de pell. Es pot veure el que s'acaba d'explicar a la taula 6.4.

La necessitat d'una màquina diferent per al tractament de cada una de les pells fa que la majoria de les empreses es dediquin a un sol tipus de pell.



ESPECIALITZACIÓ DE LES ADOBERIES A CATALUNYA SEGONS EL TIPUS DE PELL (any 2001)	
TIPUS DE PELL	%
BOVINA	31
OVINA	30
CAPRINA	21
SERRATGE	11
ALTRES	7
TOTAL	100

Taula 6.4 Especialització de les adoberies a Catalunya (any 2001) de Manuals d'Ecogestió nº8 [8].

Amb relació a la resta de l'estat espanyol, les empreses catalanes es diferencien per la seva forta especialització en el tractament de pells ovines, de porcí i per a pelleteria. A la taula 6.5 s'indiquen els diferents sectors a què es destinen els diferents tipus de pells tractades:

Ús final	Productes
CALÇAT	Empenyes, folres, sola
CONFECCIÓ	Pelleteria, ant i napa, doble faç, guanteria
MARROQUINERIA	Bosses de mà, maletes, moneders, cinturons
TAPISSERIA	Mobiliari de la llar i automòbil
ALTRES	Cuir industrial, ortopèdia, esports, etc.

Taula 6.5 Usos de les pells segons sectors [8]



6.2.3. El procés del curtit de pells

El procés del curtit de pells consta de tres fases:

1. Ribera (fase de preparació)
2. Adob (fase de curtit)
3. Tintura i acabament

La fase de la **ribera** és una fase de neteja, en la qual la pell es prepara per a poder ser tractada en les fases següents per tal de poder-la convertir en el producte final. És una etapa de preparació de la pell. Les operacions que es porten a terme són:

- Remull
- Pelam
- Descarnament
- Divisió
- Desencalçament
- Rendiment
- Píquel

La fase d'**adob** és aquella en la que es transforma la pell per tal de poder-la fer servir. L'adob pot ser vegetal o mineral. L'adob mineral més utilitzat és l'adob al crom. En aquesta fase es distingeixen els processos següents:

- Adob
- Neutralització
- Readob

La tercera fase és una fase d'embelliment de la pell, en la qual les transformacions que tenen lloc són:



- Tintura
- Greixatge
- Assecatge del couro
- Acabament. Les operacions d'acabament inclouen diversos tractaments mecànics així com les aplicacions de la superfície. La selecció dels processos d'acabat depèn de l'especificació del producte final. Normalment es fan servir una combinació dels processos següents:
 - Acondicionament
 - Tractament mecànic sobre la pell (pells curtides al vegetal)
 - Polit
 - Xapat
 - Grabat final a la pell

6.2.4. La utilització del crom en la indústria del curtit de pells

Tal com s'ha comentat anteriorment, l'adob mineral de crom és el més utilitzat a la indústria del curtit de pells.

La composició dels banys residuals d'una indústria de curtit de pells depèn de molts factors: tipus de pell tractada, propietats finals que es volen obtenir en aquesta pell, l'empresa que realitza l'adob, etc. A continuació es presenta la taula 6.6, on es poden veure les característiques més importants de l'aigua residual d'un procés d'adobament:

Volum total d'abocament	30 m ³
DQO	2500 mg/l
Residu aigua filtrada i assecada a 100 °C	8.4 g/l
pH	8



Nitrògen amoniacal	10 mg/l
Nitrògen total	100 mg/l
Clorurs	5000 mg/l
Sulfurs	40 mg/l
Cr (III)	14 mg/l
Cr (VI)	0.00 mg/l
Fòsfor total	2.00 mg/l

Taula 6.6 Característiques d'aigües residuals en adobament [8]

Si es centra l'estudi en la fase d'adob, per cada 100 kg de pell en brut seca es gasten 8-12 kg de sulfat bàsic de Cr (III) i uns 7 m³ d'aigua. La sal de crom es fixa parcialment a les pells, i la fracció remanent passa a l'efluent. A continuació es mostra la taula 6.7 en la que es detalla la composició del bany esgotat d'adob i de les aigües residuals segregades (banys esgotats diluïts amb aigües del rentat posterior de les pells):

	Bany esgotat (mg/l)	Aigües residuals segregades (mg/l)
Cr (III)	3500-4000	100-500
Al (III)	80-150	2-60
Fe (III)	40-100	2-10
Ca ²⁺	-	100-300
Mg ²⁺	-	50-100



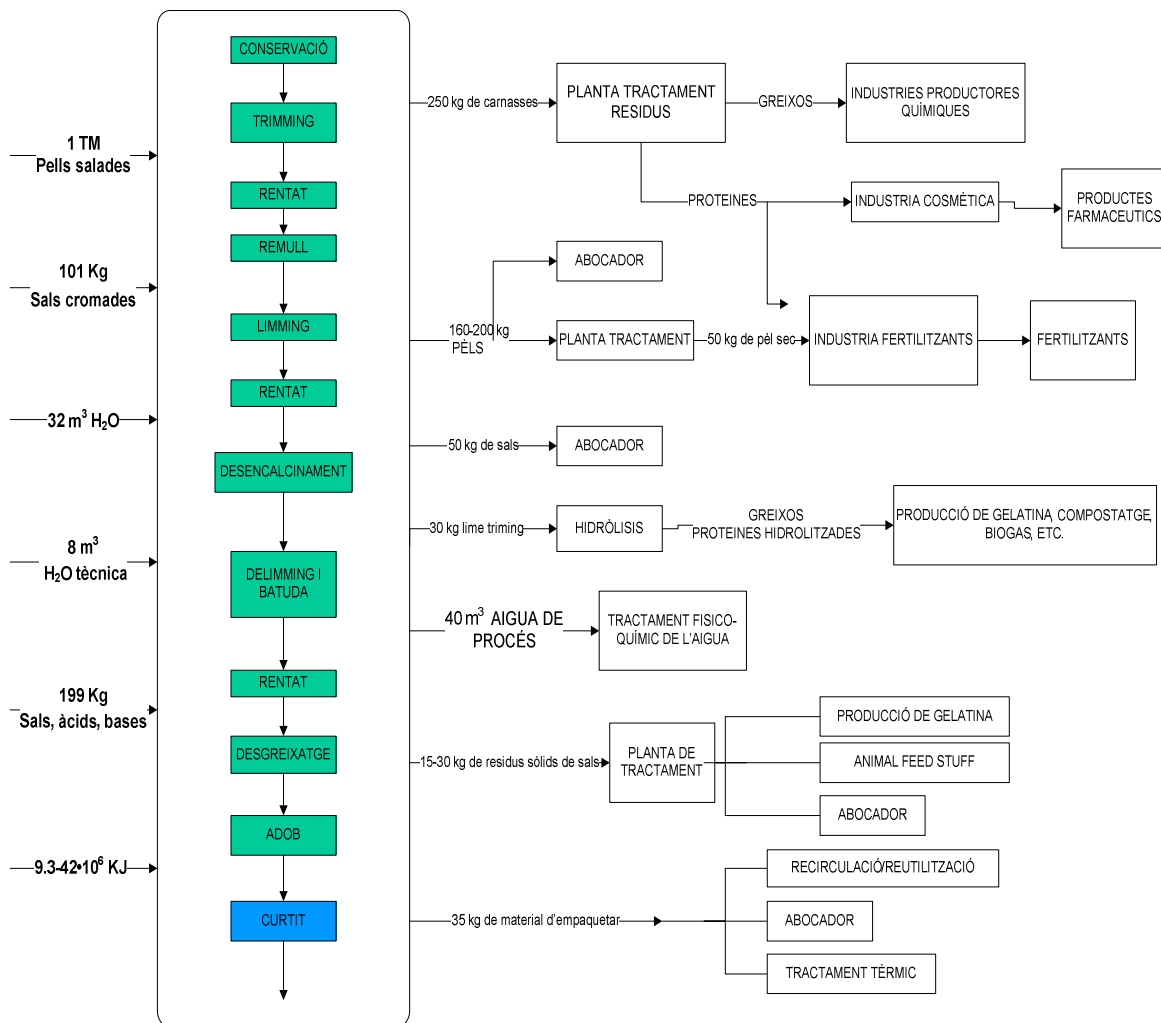
SO_4^{2-}	10000-12000	300-600
NaCl	50000-60000	1000-2000
TOC (com CH_3COOH)	1200-1800	80-200
PH	2.5-3.5	3.5-3.8

Taula 6.7 Banys esgotats i aigües residuals [8]

6.2.5. Diagrames de flux

A continuació es mostra el diagrama de flux quantitatiu per al procés de curtit.





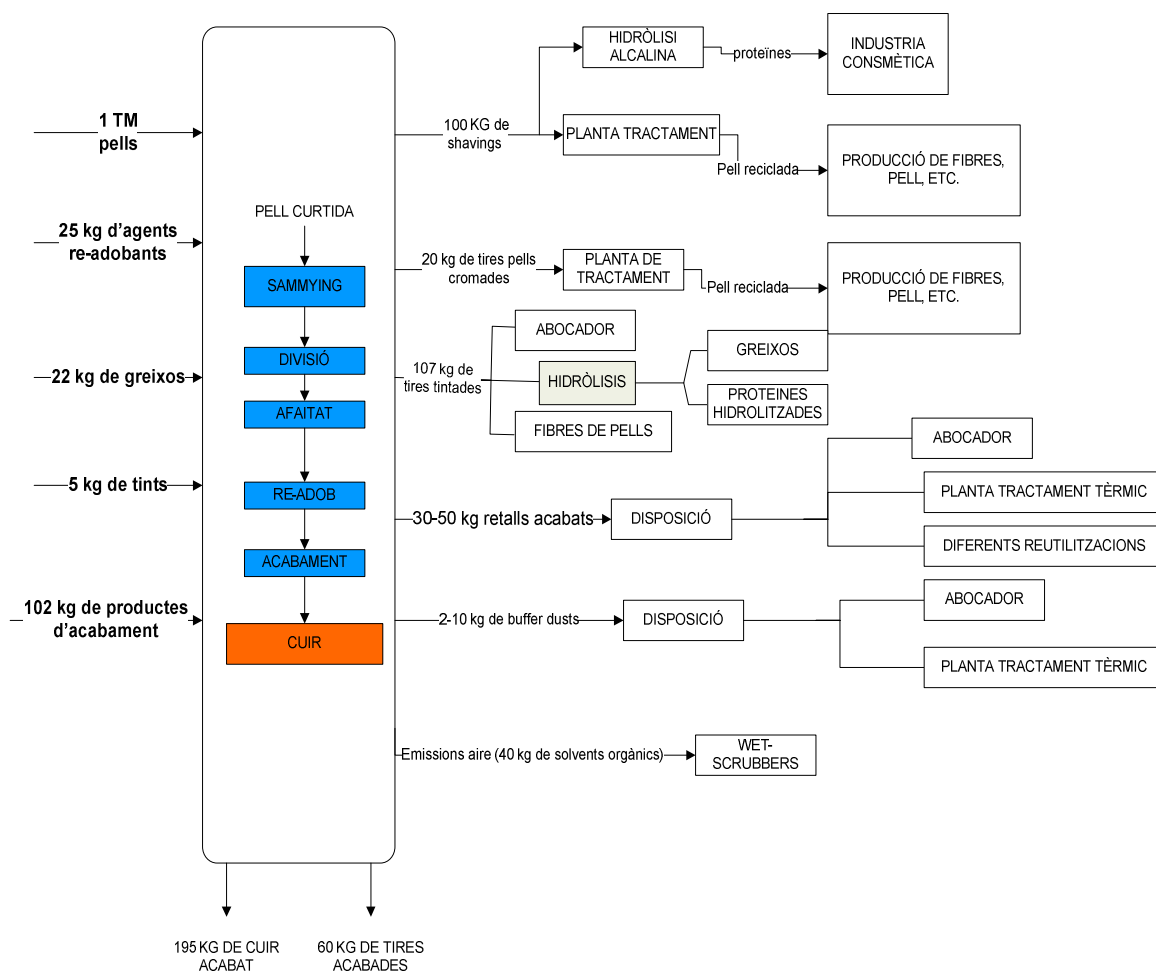


Fig. 6.3 Diagrames de flux quantitatiu del procés de curtició de pells i

Veure annex A, apartat A.2 Diagrama de flux pel procés de curtit de pells per a veure els diagrames de flux qualitatiu.



7. Mètodes de separació del crom

Generalment, els **banys galvànics residuals** de Cr (VI) presenten les següents característiques químiques:

- pH < 1
- $100 < [\text{Cr (VI)}] < 300 \text{ g.dm}^{-3}$
- $[\text{Zn}] \text{ i } [\text{Cu}] \approx 1 - 2 \text{ g.dm}^{-3}$
- presència de Ba, Cd, Ni, Pb i Sn entre d'altres a nivells de ppm
- fosfats, additius orgànics i catalitzadors com fluorurs.

Pel que fa a les **aigües residuals** estudiades en aquest projecte, presenten les que a continuació s'expressen:

	pH	[Cu] ppm	[Zn] ppm	[Pb] ppm	[Ni] ppm	[Cd] ppm	[Sn] ppm	[Sr] ppm	[Ba] ppm	[Fe] ppm	[Cr] ppm
Mostra inicial	1-2	153,7	88,6	4,0	9,9	0,1	2,3	1,86	1,6	450,0	13400

Taula 7.1 Característiques químiques de les aigües residuals del procés de la galvanotècnia. Obtingut mitjançant ICP masses

Al final de la seva vida útil, els banys de Cr (VI) no són reciclables per la pròpia indústria galvànica. En canvi, és possible utilitzar-los com a matèria prima en la indústria del curtí de pells si es fan els tractaments i transformacions necessaris, tal com s'ha exposat anteriorment a la Introducció.

A més, segons els Catàleg de Residus elaborat per l'Agència de Residus de Catalunya (ARC, 2004), no existeix a Catalunya cap gestor de residus que valoritzi els líquids i banys de tractament i revestiment de metalls que contenen crom. Així doncs, és necessari una metodologia que permeti separar el crom selectivament de la resta de metalls i impureses existents i poder així reutilitzar-lo.



A continuació es realitza una exposició de les diferents tècniques que s'han portat a terme de forma experimental per a assolir l'objectiu del projecte. A l'annex B es poden trobar altres mètodes consultats.

7.1. Precipitació

La tècnica més clàssica per a separar selectivament el crom de la resta de metalls és la precipitació de bona part de les impureses a pH bàsic, de forma que el Cr (VI) no precipitarà per trobar-se en forma aniònica (CrO_4^{-2}).

Donat que el cromat està en forma aniònica i la resta de metalls perillosos presents en el bany hi són en forma catiònica, la forma més senzilla de separar el crom és mitjançant una precipitació amb una alcalinització del medi. Si cal, es pot acompanyar aquesta alcalinització d'algun agent adequat per tal d'afavorir la precipitació d'algun metall que segueixi present en els banys a uns nivells no prou baixos per al seu ús en el camp dels curts.

Una problemàtica és la decisió de l'agent precipitant utilitzat. Experimentalment, en aquest projecte, s'ha optat per la decisió d'assajar quatre agents precipitants i decidir, en base als resultats obtinguts, quina és la millor opció. En base a unes proves preliminars realitzades, s'han seleccionat els agents que a continuació s'exposen:

- Carbonat de sodi
- Carbonat càlcic
- Hidròxid càlcic
- Òxid de magnesi

La magnesita (MgO) s'ha escollit ja que no condueix a pH de valors massa elevats, de forma que no existeix el problema de redissolució. A més a més, el cost de la mateixa és assequible.

L'hidròxid de calci s'ha escollit ja que és un agent precipitant clàssic i molt assequible de preu, malgrat que condueix a valors de pH elevats.



Tant el carbonat de sodi com el de calci han estat escollits en base als resultats preliminars de les proves realitzades, ja que la seva utilització va fer disminuir de forma notable la presencia de metalls a causa de la precipitació que es produeix. De la mateixa forma que la magnesita, no condueixen a valors massa elevats de pH i el cost és igualment assequible. La seva precipitació, a més, no es limita només als hidròxids, sinó que també inclou carbonats. Els resultats de les proves preeliminars realitzades es mostren a la taula 7.2:

	Tractament MgO	Tractament Na ₂ CO ₃
	C. Bany (ppm)	C. Bany (ppm)
Fe	2,38	1,982
Cr	2223,472	1455,254
Ni	0,039	0,045
Zn	0,283	0,552
Pb	0,004	0,013
Cu	0,208	0,653
Cd	0,002	0,006
Mn	0,039	0,026
As	0,003	0,001
Hg	0,013	0,012

Taula 7.2 Dades de proves preliminars amb diferents agents precipitants



Es realitzarà l'addició de l'agent precipitant que correspongui en cada cas tot controlant el pH en cada moment fins a que sigui òptim. Un cop s'hagi format el precipitat, es procedirà a la filtració del mateix, per tal d'obtenir una dissolució en la qual es pugui portar a terme un anàlisi de la mateixa i poder-la comparar respecte la concentració inicial. Posteriorment es passarà a realitzar la reducció de la dissolució obtinguda amb bisulfít sòdic, de forma que s'obté així un precipitat d'hidròxid de crom III que, un cop filtrat, es pot fer reaccionar amb àcid sulfúric per tal d'obtenir una dissolució de sulfat de crom, que és la que es fa servir a la indústria del curtit de pells.

7.2. Separació selectiva de metalls mitjançant resines d'intercanvi iònic

Els processos d'intercanvi iònic s'utilitzen per a la recuperació de crom de les aigües residuals contaminades de diferents processos.

La majoria de les resines d'intercanvi que es produeixen avui dia estan basades en divinil benzè (DVB) reticul·lades amb poliestirè o poliacrilat. Els grups funcionals s'addicionen a aquests copolímers mitjançant la reacció amb agents químics diversos per a produir resines de porositat elevada, les quals són àmpliament utilitzades en els tractaments d'aigües industrials per a la producció d'aigua de corrent, aigua de procés, processos industrials i per a la indústria de l'alimentació i de begudes, i per a fins farmacèutics. Totes les resines d'intercanvi iònic adsorbents produïts d'aquesta manera són insolubles en àcids aquosos i àlcalis i són químicament molt estables. Les resines són normalment produïdes en forma de grans amb mida compresa en un rang d'entre 0,2 i 1,2 mm. Són extremadament dures i mecànicament estables. Els grans més petits es fan servir comercialment en equips de procés patentats molt especials que poden tenir avantatges clars en algunes aplicacions de tractament d'efluents. Els grans més grans són menys estables mecànicament i tenen capacitat de treball més petita a causa de que la seva velocitat de reacció és més lenta.

Les resines es produeixen amb dues porositats diferents: gel i macroporus. Les resines de gel tenen composició homogènia i presenten aspecte transparent i capacitats elevades. El tamany de porus és aproximadament 1 Angstrom i la difusió dins dels gra és moderadament lenta. Les resines macroporoses tenen els porus molt més grans, aproximadament d'uns 800 Angstroms amb capacitats més baixes que no pas les de gel, però amb velocitats de reacció més elevades. Les resines de gel són mecànicament més forts que no pas les macroporoses. Aquestes, però, tenen una resistència al shock d'osmosi més elevada, i també són menys susceptibles a l'embrutament irreversible. Les



resines macroporoses són sovint seleccionades per al tractament d'efluents i d'aigües residuals.

Les resines són àmpliament utilitzades en els processos de recuperació de metalls de forma variada com ara:

- Llit estàtic o mòbil normalment en vasos cilíndrics,
- Llits fluiditzats amb multietapes tant en disposició de costat o en columnes, i
- Reactors moguts normalment en disposició de costat.

A continuació es realitza una explicació dels tipus de resines que es poden trobar al mercat i que són d'aplicació per a l'extracció de metalls presents en les aigües residuals de procés.

7.2.1. Resines d'intercanvi catiònic fortes

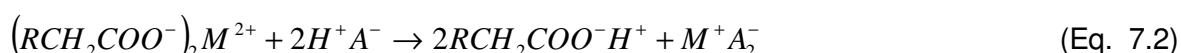
Les resines d'intercanvi catiònic fortes contenen grups d'àcid sulfònic resultant de l'activació del copolímer inert per l'àcid sulfúric concentrat i tenen l'estructura química: RSO_3H^+ , on R representa la matriu de la resina. L'ió hidrògen catiònic, H^+ , és intercanviable per cations metàl·lics en dissolució mitjançant la reacció:



M^+A^- representa el component de la sal del metall de la solució efluent i A^- representa l'anió àcid. Com la reacció és una reacció d'intercanvi iònic, el catió metàl·lic M^+ és canviat per l'hidrògen catiònic H^+ . El producte de la reacció és l'àcid H^+A^- .

Les resines d'intercanvi catiònic fortes substitueixen tots els cations, inclòs el sodi, magnesi i calci trobat en les aigües municipals, i per tant, no tenen cap selectivitat pel que fa a components metàl·lics. Aquestes resines també substitueixen satisfactòriament metalls catiònics a pHs baixos.

L'ió metàl·lic és recobra des de la resina per elució amb l'àcid fort, així invertint la reacció 7.1 amb un excés gran d'àcid:



Els ions metàl·lics són per tant recobrats com una sal concentrada en una solució àcida forta. El factor de concentració depèn de la concentració del metall i de l'àcid al corrent aquós, i serà molt més gran quan hi hagi recuperació d'un corrent diluït. El component



metàl·lic pot ser recobrat com una sal, per exemple mitjançant cristal·lització i precipitació, o com un metall, per exemple mitjançant electro-vençent o pot ser reciclat cap al procés. De forma alternativa, el volum més baix de solució es pot neutralitzar i el precipitat es pot disposar, per exemple, en abocador. L'àcid provinent de l'elució també pot ser recobrat per un pas de retard àcid.

7.2.2. Resines d'intercanvi catiònic febles

El grup funcional en les resines febles d'intercanvi catiònic és el grup carboxílic $RCH_2COO^- H^+$. Igual que en el cas de les resines fortes d'intercanvi catiònic, l'ió hidrògen catiònic H^+ és intercanviable per metalls catiònics i la reacció química del procés de recuperació és molt semblant al corresponent al de les resines fortes d'intercanvi catiònic. Aquestes resines, però, són molt més selectives per als ions divalents i trivalents com són Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , etc. Aquestes resines, però, no són factibles de ser utilitzades per sota de pHs de 4 aproximadament. L'addició d'agents neutralitzants es pot fer servir per tal de prevenir la caiguda de pHs per sota d'aquest valor. Una avantatge d'aquestes resines febles és que poden ser regenerades i els metalls es recuperen amb quasi quantitats estequiomètriques d'àcid, com per exemple, la quantitat calculada d'acord amb l'equació:



7.2.3. Resines quelatants

Les resines chelating són resines àcides dèbils amb un grup funcional addicional que dona un alt grau de selectivitat per a certs metalls catiònics de transició com és el ferro, coure, níquel, cobalt, etc. Dues de les resines chelating més utilitzades són la resina d'àcid iminoacètica representada com $RN(CH_2COO)_2^{2-}2H^+$ i la resina d'àcid amino fosfònic representada com $RNHCH_2(PO_3)^{2-}2H^+$. De la mateixa manera que amb les resines d'àcid fort i febles els cations hidrògens H^+ a la resina s'intercanvia pel metall catió en dissolució. Els complexos de metall de transició són llavors formats, cosa que redueix la sensibilitat de les resines de pH per a aquests ions metàl·lics. El resultat és que aquestes resines tenen l'habilitat de captar selectivament ions metàl·lics a pH des de 1,5 a 2. Tot i així, la regeneració i recuperació de la resina requereix algun àcid més fort que no pas el que es fa servir en les resines d'àcid feble.

7.2.4. Resines d'intercanvi aniònic fortes

Les resines d'intercanvi aniònic fortes tenen grups funcionals d'amines quaternàries i es poden representar com $R_4N^+OH^-$ o $R_4N^+A^-$ en la forma de la sal. La resina és utilitzada en la forma OH^- i l'ió OH^- s'intercanvia amb el component anió de la sal o de l'àcid del corrent efluent d'acord amb l'equació:





Els metalls hidròxids són normalment insolubles i la precipitació de l'hidròxid s'evita normalment mitjançant l'extracció del metall catiònic en un pas previ d'intercanvi catiònic. La substitució àcida és llavors:



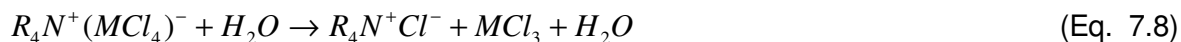
La regeneració mitjançant una solució àlcali fa reversible l'equació:



Molts dels components metàl·lics dels efluent residuals de metalls també formen anions amb dissolucions clorades en dissolucions d'àcid clorhídric concentrat. Els complexos d'anions metàl·lics són llavors adsorbits segons l'equació següent:



La recuperació aniònica i la regeneració de la resina en aquest cas es porta a terme d'una manera molt més simple fent servir aigua, cosa que dilueix la dissolució clorada i trenca el complex de metall clorat:



Alguns dels metalls de transició també formen complexos d'anió sulfat, però aquests són normalment molt més febles que no pas els complexos de clor.

En dissolucions alcalines, el crom hexavalent forma cromats, que també són anions que poden ser captats mitjançant resines aniòniques.

7.2.5. Resines d'intercanvi aniònic febles

Les resines d'intercanvi aniònic febles tenen amines funcionals terciàries i es poden escriure com R_3N en la forma de la base lliure o en la forma de la sal com $R_3NH^+A^-$. La forma de la base lliure no divideix sals i la resina ha de ser utilitzada en la forma de la sal tant en extraccions de dissolucions àcides o després de tractament amb àcid. Com la majoria dels efluent de la indústria de tractament final són àcides, això no representa cap problema. Aquestes resines són selectives a àcids aniònics minerals forts i poden ser regenerades amb quasi quantitats estequiomètriques d'àcid regenerant o dissolucions



alcalines. Aquestes resines també capten i recuperen anions metàl·lics complexos i han estat utilitzades per a la recuperació d'urani de dissolucions d'àcid sulfúric com a l'anió complex de metall sulfatat.

7.2.6. Retard d'àcid

La recuperació d'àcid de dissolucions àcides fortes de residus de tractament superficial pot ser aconseguida mitjançant un fenomen anomenat **retard d'àcid**. Encara que no un procés de bescanvi iònic, aquest procés utilitza resines d'intercanvi iònic que absorbeixen àcid forts de dissolució, però exclou les sals de metall d'aquests àcids. El procés és reversible i l'àcid pot ser immediatament desorbit de la resina fent servir aigua. Això és alternativament possible passant metall àcid contaminat i aigua a través d'un llit de resines per aconseguir una separació de sals de metall i àcid. La separació de la sal i l'àcid i la recuperació del mateix es pot optimitzar mitjançant el disseny del procés i de l'equipament necessari. Moltes recuperacions industrials estan basades en aquest mètode.

7.2.7. Adsorbats

L'extracció solvent ha estat, des de fa molt de temps, utilitzada per a la recuperació de metalls de les corrents primàries i secundàries. Fins ara, un nombre de productes han estat desenvolupats on els lligand líquids de bescanvi iònic són adsorbats a grans de polímer porosos per a produir materials metàl·lics de bescanvi iònic selectius. El comportament és similar al de les resines chelating.



8. Metodologia experimental I: Precipitació

Tal com s'ha exposat a l'apartat 7, els dos mètodes escollits per a portar a terme l'estudi de valorització del crom hexavalent presents en les aigües residuals de la galvanotècnia són la precipitació i el bescanvi iònic. L'estudi experimental de les aigües residuals i dels banys esgotats s'ha de realitzar per separat, a causa de les seves diferències en composició dels diferents metalls, sobretot la de crom.

Per tal de portar a terme l'obtenció de crom hexavalent de les aigües residuals mitjançant precipitació s'ha procedit de la forma que a continuació es detalla:

S'han fet servir, definitivament, tres dels quatre agents precipitants comentats a l'apartat 7.1. El carbonat de calci, per similitud amb el de sodi no s'ha provat. Per tal de poder analitzar amb més seguretat les dissolucions obtingudes i els resultats, s'ha fet servir l'aplicació MEDUSA del programa HYDRA- hydrochemical database, mitjançant el qual s'han pogut obtenir els diagrames de fracció i solubilitat de cada metall present en cada prova experimental. D'aquesta manera és possible saber en tot moment quins són els precipitats obtinguts en cada prova. A continuació es mostren les figures 8.1 i 8.2, que corresponen al diagrama de fracció de precipitació amb MgO i Na₂CO₃ respectivament.

En la figura 8.1 es pot veure com, efectivament, les espècies formen un compost hidròxid insoluble al reaccionar amb el MgO addicionat en el valor de pH assolit mitjançant aquesta mateixa addició. L'única espècie que no precipita és l'ió cromat, quedant en dissolució per a la seva posterior reducció a crom trivalent. Cal afegir que, segons el que mostra la figura, l'espècie que menys precipita és el cadmi, però la seva composició inicial (0,1 ppm) és tan petita que el fet que precipiti poc és insignificant.



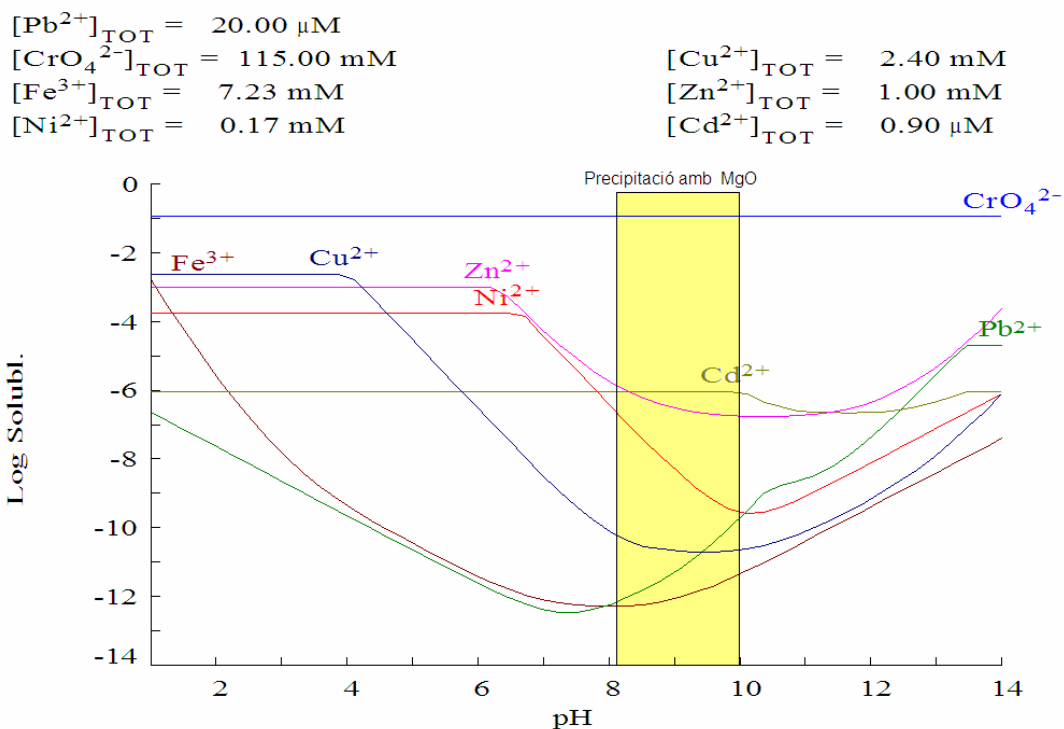


Fig 8.1 Diagrama precipitació amb MgO de Hydra

Pel que fa la figura 8.2, es pot observar com l'ió cromat es manté en dissolució. Tanmateix, la precipitació de la resta d'elements és pitjor mitjançant el carbonat de sodi que no pas amb el MgO. El zinc, plom i níquel són les espècies que menys precipiten, i això potser pot donar problemes segons el nivell de precipitació obtingut (s'ha d'aconseguir com a màxim un contingut de cada metall de 10ppm).



$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 20.00 \text{ }\mu\text{M}$
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.40 \text{ mM}$	$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 943.00 \text{ mM}$
$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.17 \text{ mM}$	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.90 \text{ }\mu\text{M}$
$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 115.00 \text{ mM}$	$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 7.23 \text{ mM}$

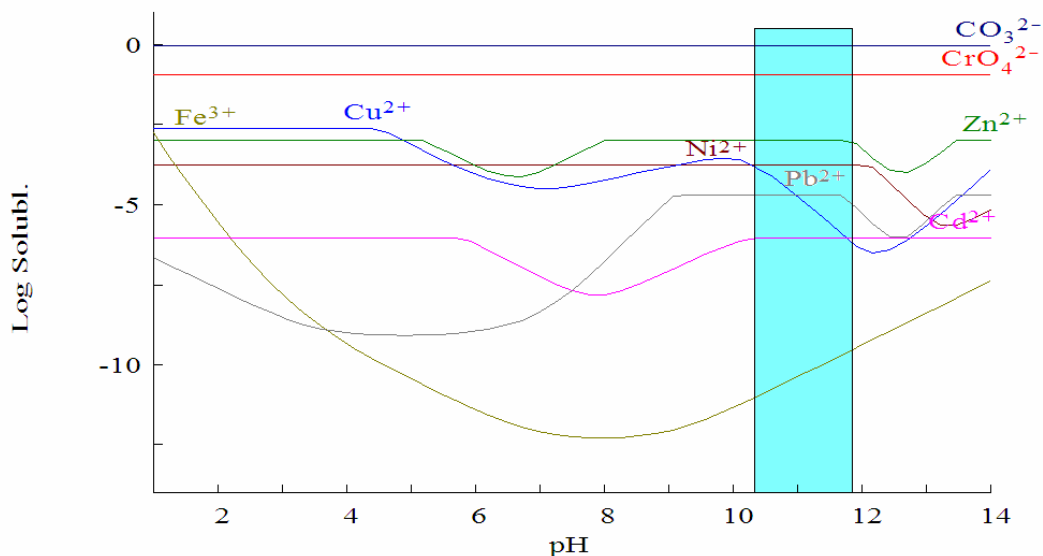


Fig 8.2 Diagrama precipitació amb Na_2CO_3 de Hydra

8.1. Separació del crom hexavalent

8.1.1. Proves preliminars

En un primer moment s'han realitzat proves amb diferents concentracions de carbonat de sodi, òxid de magnesi i hidròxid de calci de forma que s'abarcà un ampli rang de concentracions, per tal de tenir una primera idea de l'evolució i tendència de les concentracions finals dels diferents metalls. Així doncs, s'han realitzat dues proves amb carbonat de calci: una amb 25g de carbonat de sodi i una altra amb 9g.

Pel que fa a la magnesita, s'ha realitzat quatre proves preliminars: 10g, 15g, 20g i 25g.

I per últim, pel que fa a l'hidròxid de calci, s'han realitzat quatre proves: 0,5M; 1,0M; 1,5M i 2,0M. Tal com s'ha explicat a l'apartat 7.1, l'hidròxid de calci és el pitjor agent precipitant de les quatre possibilitats, ja que la seva addició comporta un control del pH molt difícil i de seguida puja a valors molt elevats, cosa que comporta la redissolució dels metalls divalents



que interessa separar. Tot i així, s'han realitzat les proves experimentals des de concentracions petites a més elevades per tal de poder demostrar experimentalment que, efectivament, no és un bon agent precipitant.

En tots els cassos, el volum fet servir d'aigües residuals ha estat de 250 ml. Per tant, es procedeix a pipetejar 250 ml de dites aigües en un erlenmeyer. Posteriorment s'addicionen els grams corresponents de carbonat de sodi, de magnesita o d'hidròxid càlcic, segons correspongui. Aquesta addició es realitza mitjançant agitació amb l'ajuda d'un agitador magnètic. Es deixa en agitació durant 24 hores. Posteriorment, es deixa reposar fins que s'observa un precipitat i una solució bastant neta. Aquest repòs és també d'unes 24 hores aproximadament.

A continuació es procedeix a filtrar la solució. Es realitza filtració al buit amb un kitasato i embut més paper de filtre. La dissolució filtrada és la que conté l'ió cromat en dissolució, mentre que el precipitat està format per precipitats formats pels metalls a eliminar. Com a observació cal dir que quan les concentracions són grans s'ha hagut de procedir a filtrar dos cops en el cas del carbonat de sodi ja que el precipitat format pel carbonat de sodi és molt més soluble que el que es forma amb la magnesita, de forma que precipita amb menys facilitat. Un cop s'obté la dissolució filtrada es realitza la mesura del pH final, mitjançant paper indicador. Aquesta dissolució obtinguda es guarda a un pot de plàstic net per a la seva posterior anàlisi.

Així doncs, en un primer moment s'obtenen deu dissolucions finals les quals es caracteritzen de la següent manera:

- Magnesita (MgO):

g magnesita	volum H₂O (ml)	[MgO]	pH
10	250	0,99 M	7
15	250	1,49 M	8-9
20	250	1,99 M	8
25	250	2,48 M	9

Taula 8.1 Dissolucions de magnesita de les proves preliminars



- Carbonat de sodi (Na_2CO_3):

g de Na_2CO_3	volum H_2O (ml)	[MgO]	pH
9	250	0,34 M	7
25	250	0,94 M	9

Taula 8.2 Dissolucions de carbonat de sodi de les proves preliminars

- Hidròxid de calci ($\text{Ca}(\text{OH})_2$):

g de hidròxid de calci	volum H_2O (ml)	[MgO]	pH
9,26	250	0,5 M	11
18,52	250	1,0 M	11
27,78	250	1,5 M	12
37,04	250	2,0 M	12

Taula 8.3 Dissolucions d'hidròxid de calci de les proves preliminars

L'anàlisi de les dissolucions obtingudes s'ha realitzat mitjançant la tècnica de l'ICP masses al Centre Tecnològic de Manresa. Els resultats obtinguts en aquestes proves preliminars es poden consultar a l'annex D.

8.1.2. Determinació de les concentracions òptimes

➤ Magnesita

Un cop obtinguts els resultats mitjançant el mètode ICP masses, es pot determinar que la concentració òptima, pel que fa a la magnesita, es troba en el interval comprès entre 1,5-2,0 M, ja que les diferències entre aquest interval i el de 1,5-2,5 M no representen molts canvis pel que respecta a concentracions finals, ja que es tracta de ppm.

Per tant, es realitza una nova sèrie de proves en les quals ara es realitza una addició de grams tal que correspongui a unes concentracions de 1,5 a 2,0 M amb increments de 0,1M. Per tant, s'obtenen una sèrie de quatre noves dissolucions amb les següents característiques:



g de magnesita	Volum de H ₂ O (ml)	[MgO]	pH
16,12	250	1,6 M	8-9
17,13	250	1,7 M	9
18,14	250	1,8 M	9
19,14	250	1,9 M	8-9

Taula 8.4 Dissolucions de magnesita per a la determinació de la concentració òptima de magnesita

Els resultats de concentracions finals dels diferents metalls obtinguts a partir de la tècnica ICP masses es troben a la taula 8.5 i a l'annex D.

[MgO]	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppb)	Sn (ppm)	Fe (ppm)	Cr (g/l)	Mg (ppm)
1,6 M	<0,02	<0,07	<0,005	<0,005	<0,8	<0,002	<0,7	12,6	4782,4
1,7 M	<0,02	<0,07	<0,005	<0,005	<0,8	<0,002	<0,7	12,3	4667,7
1,8 M	<0,02	<0,07	<0,005	<0,005	<0,8	<0,002	<0,7	10,8	4776,0
1,9 M	<0,02	<0,07	<0,005	0,9	<0,8	<0,002	<0,7	12,5	4967,8

Taula 8.5 Resultats de composició de concentracions òptimes per precipitació.

➤ Carbonat de sodi

La forma de procedir ha estat idèntica que amb la magnesita. Un cop obtinguts els resultats d'anàlisi de concentracions de metalls, es pot concloure que es poden realitzar noves proves amb majors concentracions de carbonat de sodi, per tal de poder realitzar una



comparativa amb la magnesita. A continuació es mostra la taula 8.6, on es poden observar les característiques de les dissolucions preparades.

g de Na ₂ CO ₃	Volum de H ₂ O (ml)	[Na ₂ CO ₃]	pH
39,75	250	1,5 M	9-10
53	250	1,7 M	9-10
45,05	250	2,0 M	9-10

Taula 8.6 Dissolucions de carbonat de sodi per a la determinació de la concentració òptima

Els resultats de concentració després de filtrar es poden consultar a la taula 8.7 i a l'annex D. La tècnica utilitzada ha estat ICP masses, com amb la resta de dissolucions preparades.

[Na ₂ CO ₃]	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)	Sn (ppm)	Fe (ppm)	Cr (g/l)	Mg (ppm)
1,5 M	82,1	15,3	<0,005	0,4	0,02	<0,002	41,0	12,7	<0,03
1,7 M	81,4	12,2	<0,005	0,2	0,03	<0,002	24,9	12,5	<0,03
2,0 M	100,9	21,4	0,1	0,4	0,02	<0,002	42,2	12,3	2,1

Taula 8.7 Resultats de composició de concentracions òptimes per precipitació.

➤ Hidròxid de calci

Els resultats obtinguts de caracterització de metalls a partir de l'ICP-MS són els que es mostren a la taula 8.8:



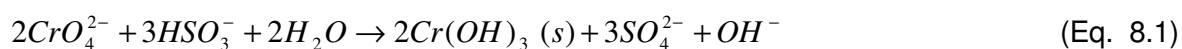
[Ca(OH) ₂]	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)	Sn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Cr (g/l)
0,5 M	8,4	188,0	0,96	<1	0,05	0,36	<10	<3	13,3
1,0 M	8,4	98,3	0,90	<1	0,05	0,36	<10	<3	7,4
1,5 M	8,3	32,8	0,89	<1	0,05	0,36	<10	<3	3,5
2,5 M	8,3	0,9	0,89	<1	0,05	0,35	<10	<3	2,9

Taula 8.8 Resultats de composició final amb hidròxid de calci com agent precipitant.

Tal i com es pot veure, la concentració de crom hexavalent va disminuint quan s'augmenta la quantitat d'hidròxid càlcic addicionat. Per una altra banda, a concentracions petites d'aquest agent precipitant (que corresponen a les que mantenen el crom hexavalent aproximadament igual a la concentració de la mostra inicial) s'obtenen concentracions de zinc inacceptables per a realitzar la sal de crom per a l'adob de pells i cuirs (límit de 10 ppm com a màxim). Per tant, l'hidròxid de calci queda descartat com a agent precipitant.

8.2. Reducció a crom trivalent

La reducció a crom trivalent s'ha realitzat fent servir bisulfit sòdic. La reacció que té lloc en addicionar bisulfit sòdic a la dissolució on existeix ió cromat en dissolució és la que tot seguit s'expressa:



La quantitat de bisulfit sòdic necessari per a reduir tot el crom hexavalent present en la dissolució es pot calcular per estequiometria.

Experimentalment s'ha procedit a addicionar dita quantitat mitjançant una bureta a un erlenmeyer amb la dissolució amb crom hexavalent en dissolució. S'ha deixat reposar 24 hores després d'una agitació amb una vareta i posteriorment s'ha filtrat el precipitat obtingut mitjançant filtració al buit. Posteriorment s'ha rentat el precipitat amb aigua destil·lada i s'ha deixat assecar a l'estufa, a uns 40 °C aproximadament durant unes 24 hores.



Per últim, s'ha procedit a la seva anàlisi mitjançant mètode ICP masses, tot diluint la mostra sòlida a analitzar en un volum conegut d'àcid nítric.

A partir dels resultats obtinguts a l'apartat 8.1.2 es procedeix a la reducció de la dissolució de crom hexavalent a crom trivalent. No s'ha escollit cap agent precipitant sinó que s'ha escollit la millor concentració de cada agent precipitant provat, i s'ha procedit a la reducció de les dissolucions i finalment s'ha realitzat una comparativa entre els resultats finals.

S'han realitzat tres proves amb cadascun dels dos agents precipitants fets servir. D'aquesta manera, s'han preparat sis dissolucions en total amb les següents concentracions dels següents agents precipitants:

MgO:

Prova	Concentració (M)	Volum aigües residuals (ml)	g MgO	pH
1	1,6	125	8,06	7
2	1,6	125	8,06	8
3	1,6	125	8,06	8

Taula 8.9 Dissolucions per a la reducció de crom hexavalent a trivalent mitjançant MgO

Na₂CO₃:

Prova	Concentració (M)	Volum aigües residuals (ml)	g Na ₂ CO ₃	pH
1	1,0	125	12,5	9
2	1,0	125	12,5	9
3	1,0	125	12,5	9-10

Taula 8.10 Dissolucions per a la reducció de crom hexavalent a trivalent mitjançant Na₂CO₃

Es procedeix a filtrar cadascuna d'elles i la dissolució resultant es redueix tal i com s'ha explicat a l'inici de l'apartat 8.2.

Els càlculs de la quantitat exacta de bisulfit sòdic necessari són els que a continuació es detallen:



➤ $[MgO] = 1,6 M$

$$12.6 \frac{gCr(VI)}{l} \times \frac{1molCr^{6+}}{52gCr^{6+}} \times \frac{3molNaHSO_3}{2molCr^{6+}} \times \frac{104.06g NaHSO_3}{1molNaHSO_3} \times \frac{0.79cc}{1g} \times \frac{100mldsó}{40mlNaHSO_3} \times 0.125ml = 9.34cc$$

(Eq. 8.2)

➤ $[Na_2CO_3] = 1 M$

$$13.1 \frac{gCr(VI)}{l} \times \frac{1molCr^{6+}}{52gCr^{6+}} \times \frac{3molNaHSO_3}{2molCr^{6+}} \times \frac{104.06g NaHSO_3}{1molNaHSO_3} \times \frac{0.79cc}{1g} \times \frac{100mldsó}{40mlNaHSO_3} \times 0.125ml = 9.72cc$$

(Eq. 8.3)

Així doncs s'obtenen sis precipitats en funció de la quantitat de bisulfit sòdic addicionada, segons es pot veure a les taules 8.11 i 8.12. A continuació es procedeix a filtrar al buit els precipitats obtinguts, tot rentant-los molt bé amb aigua destil·lada. Un cop filtrats i rentats, es procedeix a retirar aquests precipitats i es dipositen en un vidre de rellotge, prèviament tarat. Posteriorment es deixen assecar a l'estufa durant 24 hores aproximadament a uns 90 °C. Un cop assecats, es deixen refredar, i llavors es pesen.

Per tal de poder analitzar les concentracions dels metalls presents, es procedeix de la mateixa manera que amb la resta de dissolucions obtingudes amb anterioritat. Només s'ha de tenir en compte que aquest cop es vol analitzar un sòlid, i, per tant, s'ha de disposar la mostra de tal manera que es pugui analitzar a l'ICP-MS. Així doncs, es procedeix a dissoldre una quantitat coneguda de mostra en un volum conegut d'àcid nítric.

MgO:

Prova	Concentració (M)	Volum NaHSO ₃ (ml)	g Cr(OH) ₃
1	1,6	9,34	4,17
2	1,6	9,34	3,07
3	1,6	9,34	2,7

Taula 8.11 Quantitat de bisulfit sòdic necessari i g de precipitat obtingut mitjançant MgO



Na₂CO₃:

Prova	Concentració (M)	Volum NaHSO ₃ (ml)	g Cr(OH) ₃
1	1,0	9,72	2,9
2	1,0	9,72	1,73
3	1,0	9,72	1,93

Taula 8.12 Quantitat de bisulfít sòdic necessari i g de precipitat obtingut mitjançant MgO

Els resultats obtinguts de caracterització de metalls als diferents precipitats es poden consultar a la taula 8.13 i a l'annex D:

Cr(OH) ₃ de MgO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppb)	Sn (ppm)	Fe (ppm)	Cr (g/l)	Mg (ppm)
1	3,2	0,3	0,3	<0,01	0	1,1	<0,7	12,0	734,8
2	3,8	2,4	0,4	0,9	0,004	1,1	<0,7	9,0	934
3	3,2	0,4	0,3	<0,01	0	1,1	<0,7	12,5	684

Cr(OH) ₃ de Na ₂ CO ₃	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppb)	Sn (ppm)	Fe (ppm)	Cr (g/l)
1	3,3	2,0	0,8	1,5	0,02	1,3	127,6	5,9
2	3,2	2,6	0,7	1,6	0,03	1,3	<0,7	4,9
3	3,2	2,4	0,7	1,4	0,02	1,3	<0,7	6,5

Taula 8.13 Composicions obtingudes al Cr(OH)₃ mitjançant MgO i Na₂CO₃



8.3. Obtenció de $Cr_2(SO_4)$

La reacció amb àcid sulfúric per a obtenir sulfat de crom a partir de hidròxid de crom (III) és la que a continuació s'expressa (Eq. 8.4):



A partir de l'estequiometria de la reacció es pot calcular, tot partint de la quantitat de hidròxid de crom present, la quantitat necessària d'àcid sulfúric per a obtenir el sulfat bàsic de crom (III):

$$x \text{ g } Cr(OH)_3 \times \frac{1 \text{ mol } Cr(OH)_3}{103 \text{ g } Cr(OH)_3} \times \frac{3 \text{ mol } H_2SO_4}{2 \text{ mol } Cr(OH)_3} \times \frac{98.08 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ cc}}{1.19 \text{ g}} \times \frac{100 \text{ ml dsó}}{96 \text{ ml } H_2SO_4} \quad (\text{Eq. 8.5})$$

Així doncs, s'obtenen sis quantitats d'àcid sulfúric a addicionar en funció de la quantitat d'hidròxid de crom (III) obtingut, tal com es mostra a la taula 8.14:

Prova	g $Cr(OH)_3$	cc H_2SO_4
1	4,17	5,21
2	3,07	4,19
3	2,7	3,38
4	2,9	3,63
5	1,73	2,52
6	1,93	2,42

Taula 8.14 Quantitat d'àcid sulfúric necessari per a obtenir el sulfat de crom (III)

Un cop calculada la quantitat d'àcid sulfúric que es necessita, es procedeix a l'addició mitjançant bureta de dita quantitat a cadascuna de les proves. A continuació s'addiciona una quantitat no gaire elevada d'aigua destil·lada (uns 20 ml) i es procedeix a l'agitació



mitjançant vareta de la dissolució, tot afegint petites quantitats d'aigua destil·lada fins que hi hagi una total dissolució de l'hidròxid de crom (III) en l'àcid sulfúric i aigua. Un cop s'obté una dissolució total, s'aboca aquesta dissolució en una càpsula de Petri i es deixa reposar a l'ambient. D'aquesta manera es formen els cristalls de sulfat de crom (III) a mida que la dissolució es va evaporant.

Un cop obtinguts els cristalls de la sal, es procedeix a la seva anàlisi mitjançant ICP-MS tot dissolent el sòlid en un volum determinat d'àcid nítric. Només s'han pogut analitzar una sal formada a partir de cada agent precipitant perquè les altres sals no han acabat de formar els cristalls. Els resultats obtinguts es poden consultar a la taula 8.15 i a l'annex D.

Cr₂(SO₄)₃	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppb)	Sn (ppm)	Fe (ppm)	Cr (g/l)
A partir de MgO	3,2	0,5	0,3	1,5	0	1,5	1,12	11,2
A partir de Na₂CO₃	5,5	1,1	0,3	1,6	<0,002	1,1	6,3	3,2

Taula 8.15 Composicions al producte final de cada un dels metalls presents

A partir d'aquí, i sabent que les mostres provinents de MgO van ser analitzades dissolent 0,26 g sòlid/ 15 ml HNO₃ i les provinents de Na₂CO₃ 0,24 g sòlid/ 15 ml HNO₃, es pot calcular el % en pes de cadascun dels metalls en la sal final obtinguda (taula 8.16):



Cr₂(SO₄)₃	% Cu	% Zn	% Pb	% Ni	% Cd	% Sn	% Fe	% Cr
A partir de MgO	0,02	0,03	0,02	0,009	0	0,009	0,006	63,63
A partir de Na₂CO₃	0,03	0,007	0,002	0,01	0	0,007	0,04	20,25

Taula 8.16 % en pes al producte final de cada un dels metalls presents



9. Metodologia experimental II: Resines d'intercanvi iònic

El primer punt a tenir en compte és el tipus de resines que es faran servir per tal de portar a terme les diferents proves. Per tal de poder solucionar aquest punt s'ha obtingut l'ajuda de Mireia Bollinger de Purolite. Un cop estudiat el problema s'obtenen les conclusions següents:

Segons l'exposat a l'apartat 7.3, són les resines macroporoses les que es fan servir pel tractament d'efluents i d'aigües residuals, per tant, les resines que s'han fet servir per a l'aplicació experimental han estat d'aquesta tipologia.

Existeixen dues possibles solucions per a l'extracció de crom hexavalent. Donat que el crom es troba en forma aniònica en la dissolució, i que la resta de metalls divalents hi són en forma catiònica, es poden realitzar dues vies experimentals: una amb **resines catióniques**, les quals deixarien passar el crom i retindrien els metalls divalents; i l'altra amb **resines aniòniques**, les quals retindrien el crom i deixarien passar els metalls divalents. Les resines facilitades per Purolite per tal de realitzar aquests experiments són la A100 i C150. S'ha escollit la resina A100, corresponent a una resina aniònica feble, ja que la dissolució d'aigües residuals és molt àcida i a més, aquesta resina és molt selectiva a anions àcids. Pel que fa a la C150, és una resina catiònica d'àcid fort, i s'ha escollit ja que el pH en la mostra inicial és inferior a quatre, i això provoca que les resines catióniques d'àcid feble no es puguin fer servir, tal i com s'ha detallat a l'apartat 7.3.2.

9.1. Separació del crom hexavalent

9.1.1. Proves en batch

Per tal de determinar quina és la quantitat òptima de resina per a portar a terme l'extracció de crom hexavalent en continu i quina d'aquestes resines presenta una millor funcionabilitat es realitzen unes primeres proves en batch, tal com s'expressa a continuació:

Es realitza una sèrie de 14 tubs d'extracció amb un volum de 15 ml cadascun d'aigües residuals i amb una quantitat de resina A100 de 0,1 a 1g, amb increments de 0,1g els 10 tubs primers i 1,5g, 2,0g, 2,5g i 3,0g els quatre últims. De la mateixa manera, es realitza el mateix muntatge amb la resina C150. En aquest últim cas, es procedeix prèviament a l'acidificació de la resina, ja que aquesta es presenta en forma sòdica, i podria existir conflicte amb els protons, al tractar-se d'una aigua residual tant àcida (pH \approx 2-3). Per tal

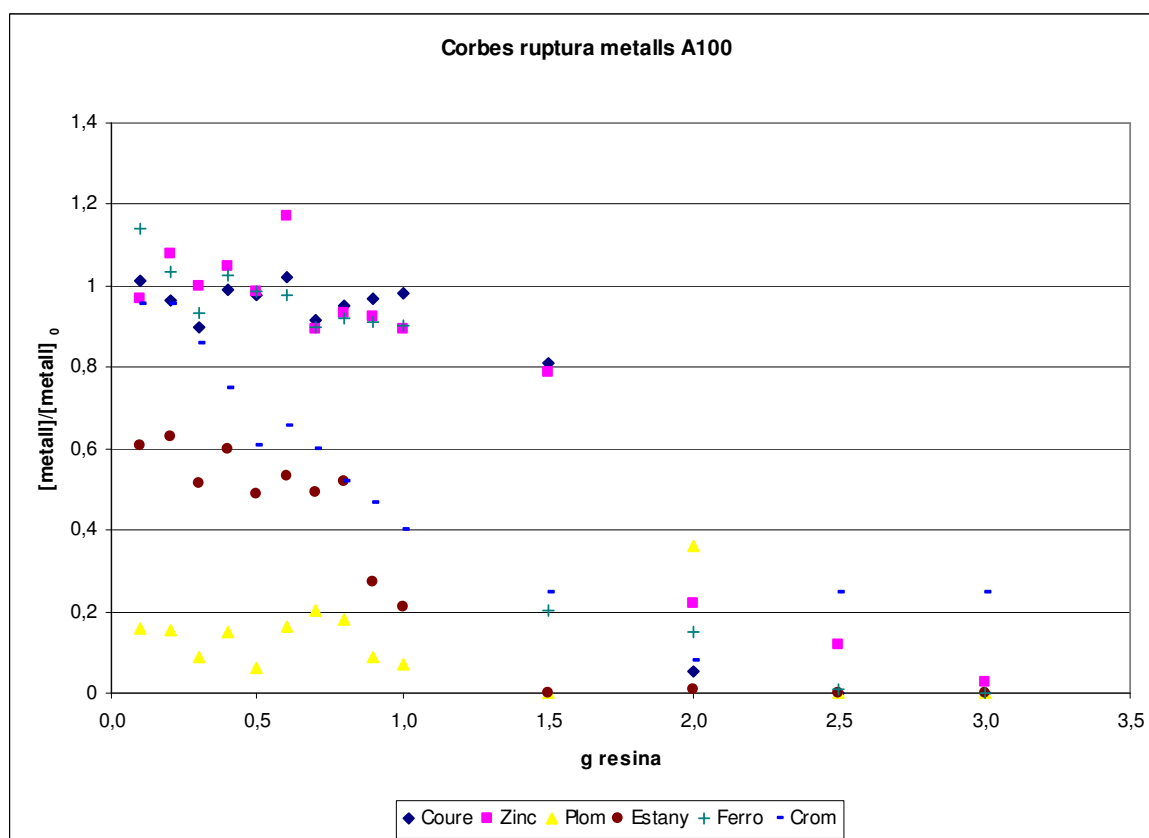


d'acidificar-la es procedeix a la preparació de 100 ml de HCl al 33% amb 100 ml d'aigua destil·lada en un vas de precipitats de 500 ml. S'addicionen aproximadament uns 500 g de resina C150 i es deixa en agitació durant unes 12 hores aproximadament. Posteriorment es deixa en repòs i quan s'observa una separació clara de resina i dissolució es decanta. Es renta la resina amb aigua destil·lada i finalment es deixa assecar a l'estufa a 60°C durant 24 hores. Un cop està assecada es pot procedir al muntatge dels 10 tubs d'extracció amb la resina catiònica.

El muntatge dels 14 tubs es deixa en agitació durant 24 hores. Posteriorment es desconnecta l'agitació i es deixa en repòs fins que es separa la resina de la dissolució. Es procedeix a pipetejar amb pipeta Pasteur la dissolució obtinguda i a guardar-la en potets de plàstic nets per a la seva posterior anàlisi mitjançant el mètode de ICP masses.

Els resultats de les diferents resines es poden consultar a l'annex D.

Un cop obtinguts tots els resultats experimentals, es pot passar a realitzar les corbes de ruptura pels diferents metalls segons la quantitat de resina feta servir, per tal de poder determinar aquesta concentració òptima i, a més a més, poder determinar si existeix càrrega de metalls en la resina aniònica o càrrega de ió cromat a la resina catiònica. Aquestes gràfiques es mostren a continuació (Fig 9.1):



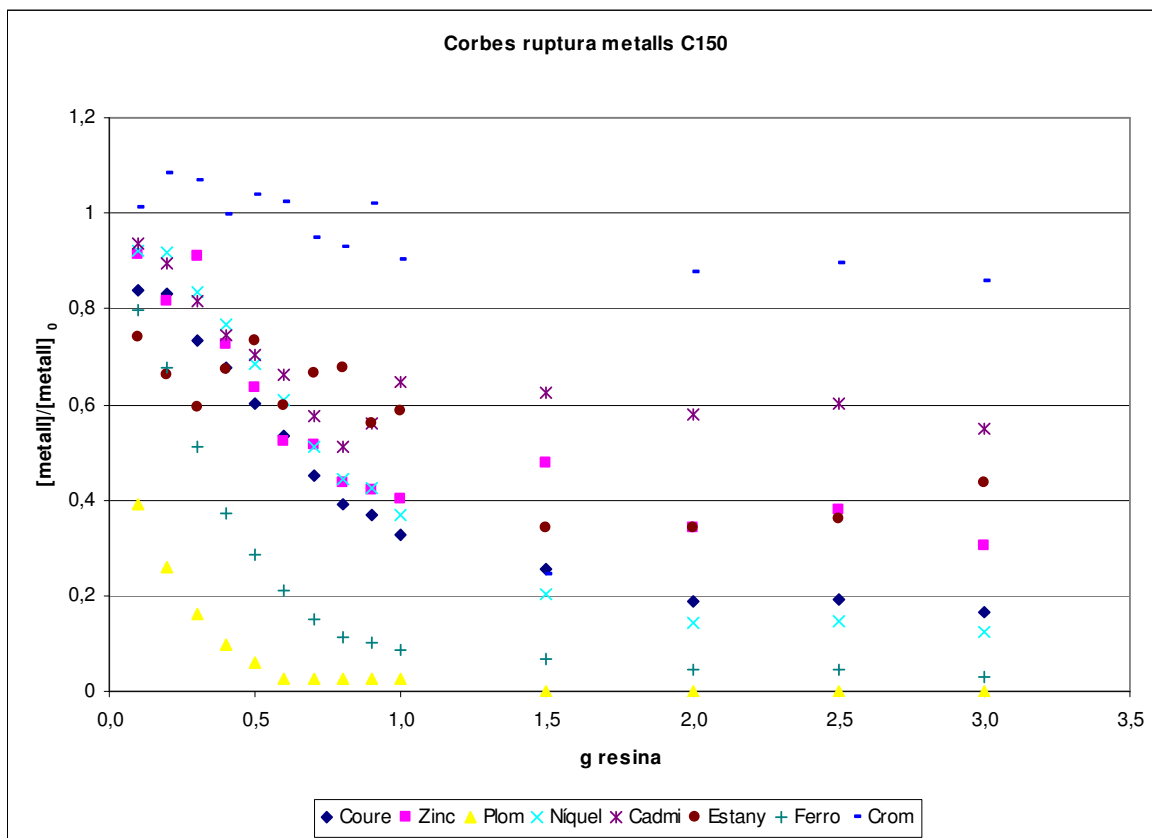


Fig. 9.1 Corbes de ruptura pels diferents metalls amb les resines A100 i C150

Pel que fa a la corba de ruptura corresponent a la A100, es pot observar que la línia corresponent a l'ió cromat és decreixent a mida que augmenta la quantitat de resina, cosa que indica que és retingut satisfactòriament. Alhora, els metalls passen satisfactòriament a través de la resina sense ser retinguts fins a una quantitat de resina de 1-1,5 g. Però a partir d'aquesta quantitat els metalls ja comencen a ser retinguts. Això ens limita l'aplicació d'aquesta resina, de forma que si es vol utilitzar el més convenient és que la dissolució a passar per A100 només contingui l'ió cromat, prèviament eliminats els metalls divalents, per tal d'evitar aquesta retenció.

En canvi, pel que fa a la resina catiònica C150, els metalls divalents són retinguts, tal i com mostra el gràfic, fins a un punt en què aquesta resina es satura, mantenint la concentració constant. Pel que fa a l'ió cromat, passa satisfactòriament a través de la resina, sense experimentar cap tipus de retenció (la línia del gràfic corresponent a la relació concentració final/concentració inicial constant i propera a la unitat indica que l'ió presenta la mateixa concentració, aproximadament, un cop passa per la resina).



9.1.2. Experiment en continu

La forma de procedir a la separació de crom hexavalent de la resta de metalls pot ser realitzada mitjançant diferents possibilitats o combinacions. El tractament que tindrien les corrents amb concentracions elevades de crom hexavalent seria, en principi, diferent del que tindrien els corrents amb concentracions més diluïdes.

Pel que als **corrents concentrats**, on la concentració de crom està compresa en un rang d'entre 10 – 15 g/l, es realitzaria una primera etapa on la dissolució es faria passar per la resina catònica, on quedarien retinguts els metalls divalents. Posteriorment, la dissolució de ió cromat es tractaria amb bisulfit sòdic per tal d'obtenir un precipitat de crom III (hidròxid de crom III) i posteriorment, aquest precipitat es faria reaccionar amb àcid sulfúric per tal d'obtenir sulfat de crom, la sal utilitzada en la indústria del curtí de pells.

Si es tracten **corrents diluïdes**, on la concentració de crom hexavalent pot estar compresa en un rang d'entre 10 – 500 mg/l, existeix una primera etapa catònica igual que si es tractés de corrents amb concentració elevada. Posteriorment, però, vindria una etapa aniónica on quedaria retingut l'ió cromat en dissolució. Aquest ió cromat seria recuperat mitjançant l'etapa d'elució tot fent passar hidròxid de sodi. A partir d'aquí es pot optar per realitzar l'etapa de fer-lo reaccionar amb bisulfit sòdic i posteriorment amb àcid sulfúric, igual que en el cas de corrents concentrades, o bé optimitzar el procés si es realitza el tractament de les dues corrents alhora de forma que s'addicioni al corrent de CrO_4^{2-} generat a partir de l'elució pel pas per la resina aniónica al generat a partir del pas per la resina catònica de corrents concentrades.

Tant si es tracta un tipus de corrent o l'altra, o totes dues alhora, els efluents generats poden ser recirculats a etapes prèvies del procés, i fins i tot, es poden trobar sortida comercial a certs productes generats. Per tal de facilitar la visualització i comprensió de tot el que s'ha exposat, a continuació es mostra un diagrama per a cada un dels processos (Fig 8.4):



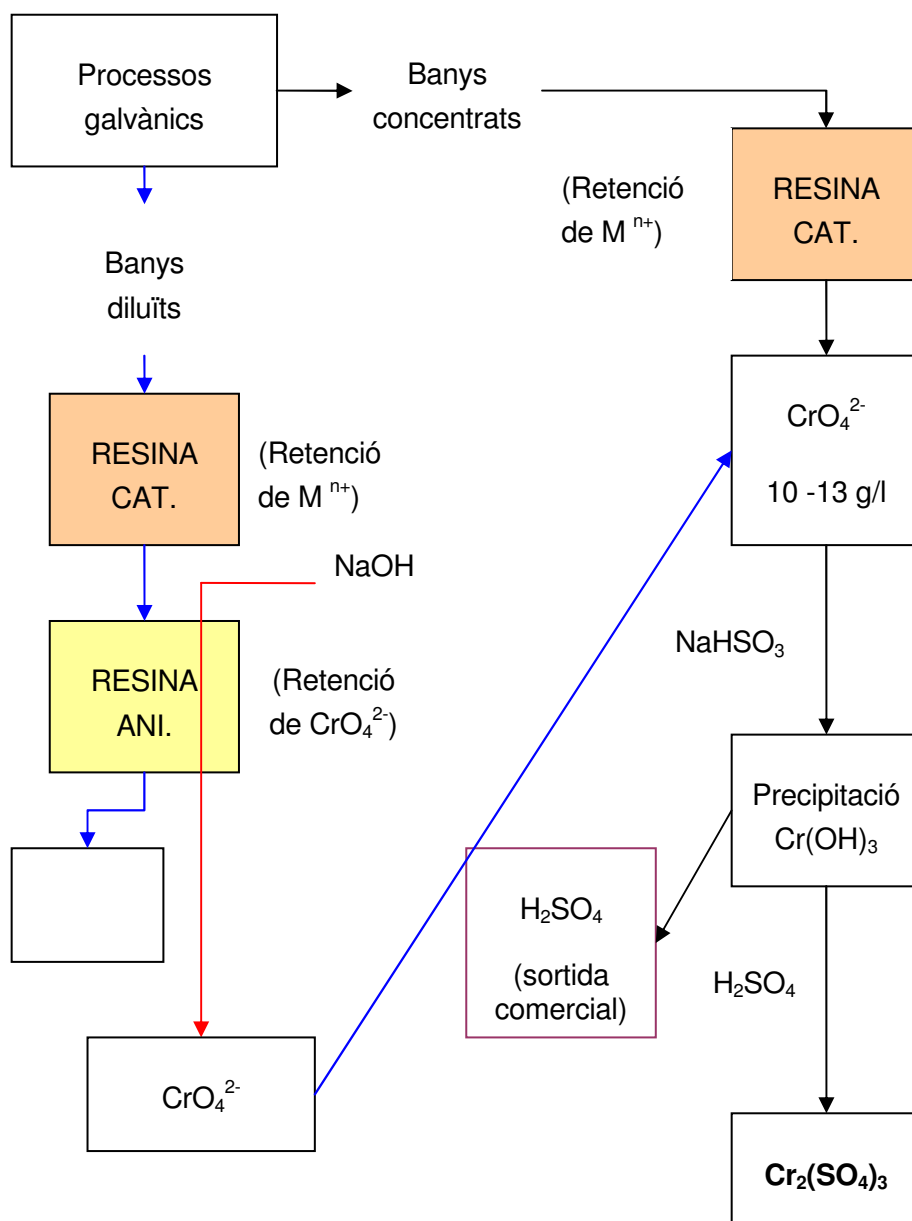


Fig. 9.2 Diagrama de tractament per bescanvi iònic dels corrents

En el cas pràctic que es tracta en aquest projecte, i tenint en compte els resultats obtinguts en les proves preliminars portades a terme en batch, finalment s'ha optat per la realització de dos experiments en continu que tot seguit s'expliquen:

Per una banda, es realitza un experiment amb la utilització únicament de la resina catiònica. I per una altra banda, es realitza un experiment on, primer, es passa la dissolució inicial per la resina C150 i, posteriorment, es fa passar la dissolució resultant per la resina aniònica



A100. Les dimensions de les columnes fetes servir en ambdós experiments són les de una columna de 10 cm de llargària i un diàmetre de 1,25 cm. Per tant, obtenim un volum de:

$$V = L \times \pi \times r^2 = 10 \times \pi \times (1,25)^2 \approx 50 \text{ cm}^3 \quad (\text{Eq. 9.1})$$

Un cop calculat el volum de resina que farem servir, es calcula, mitjançant la capacitat de retenció de cada resina, el cabal d'aigües que s'ha de fer passar per a obtenir una saturació de les resines:

ANIÒNIQUES

$$\text{Capacitat retenció} = 1,3 \text{ eq/l} \cdot \text{min} = 1,3 \text{ mol anions/l}$$

$$\text{Capacitat} = \frac{1,3 \text{ mol anions}}{0,5 \text{ l resina}} = 0,65 \text{ mol anions/l} \quad (\text{Eq. 9.2})$$

$$\text{Capacitat} = \frac{13,4 \text{ g Cr}}{l} \times \frac{1 \text{ mol}}{52 \text{ g}} = 0,257 \text{ mol/l}$$

$$v_{dis} = \frac{0,65}{0,257} = 2,53 \text{ litres aigües}$$

CATIÒNIQUES

$$\text{Capacitat retenció} = 1,8 \text{ eq/l} \cdot \text{min} = 1,8 \text{ mol cations/l}$$

$$\text{Capacitat} = \frac{1,8 \text{ mol cations}}{0,5 \text{ l resina}} = 0,9 \text{ mol } \oplus / l \quad (\text{Eq. 9.3})$$

$$\text{Capacitat } \oplus = \sum \text{mols de cada catió} \times 2 = 1,068 \cdot 10^{-2} \times 2 = 2,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol cations/l}$$

$$v_{dis} = \frac{0,9}{2,14 \cdot 10^{-2}} = 42,15 \text{ litres aigües}$$

Aquestes quantitats obtingudes s'han d'adaptar al volum de la columna que es fa servir al laboratori. Per tant, finalment, obtenim que per a cada resina s'ha de fer passar un volum corresponent a:



CATIÒNIQUES

$$v = \frac{42,15 \text{ l} \times 50 \text{ ml re sin a}}{500 \text{ ml re sin a}} = 0,25 \text{ litres aigües} \quad (\text{Eq. 9.4})$$

ANIÒNIQUES

$$v = \frac{2,53 \text{ l} \times 50 \text{ ml re sin a}}{500 \text{ ml re sin a}} = 4,2 \text{ litres aigües} \quad (\text{Eq. 9.5})$$

Ara s'ha de calcular el temps de presa de mostra. Es realitzen diferents proves preliminars amb aigua destil·lada: Per tal de regular el cabal d'aigua es calcula el temps necessari per a omplir un volum de 25ml d'un matràs aforat. L'augment de la velocitat de la bomba és des de 2,5 a 10 amb increments de 2,5. Els resultats obtinguts són (Taula 9.1):

A100		
Volum (ml)	Temps (min)	Cabal (ml/min)
25	39,17	0,64
25	19,52	1,28
25	13,05	1,92
25	9,8	2,55

C150		
Volum (ml)	Temps (min)	Cabal (ml/min)
25	51,68	0,48
25	26,42	0,95
25	17,5	1,43
25	13,23	1,89

Taula 9.1 Resultats de cabals experimentals obtinguts per a les resines A100 i C150

Pel que fa a l'experiment en el que només s'utilitza la resina catiònica C150, es fa passar aigua residual a un cabal de 0,48 ml/min de forma contínua mitjançant una bomba. La dissolució de sortida es recull en un recol·lector de fraccions que conté 100 tubs. El volum d'aigua residual que finalment s'ha fet passar ha estat menor de 4,2 litres, essent aproximadament de 1,8 litres. Com el número de mostres a analitzar seria de l'ordre de 200 tubs, s'ha optat per agafar un tub de cada cinc i obtenir així una gràfica contínua. Les



mostres s'han analitzat mitjançant el mètode de ICP masses. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 9.2, els detalls es poden consultar a l'annex D.

Mostra	[Cu]	[Zn]	[Pb]	[Ni]	[Cd]	[Fe]	[Sn]	[Cr]	t (min)
CAT5	4,0	0,9	0,4	1,1	0,034	1,3	3,9	9130,7	0
CAT10	4,1	1,5	0,4	1,1	0,034	1,3	5,9	10381,5	100
CAT15	4,0	1,1	0,4	1,1	0,034	1,3	-	10287,8	200
CAT20	4,1	3,8	0,4	1,1	0,034	1,3	3,9	9957,9	300
CAT25	4,3	1,5	0,5	1,1	0,034	1,3	6,5	10331,4	400
CAT30	5,7	-	0,6	1,6	-	1,5	-	10987,4	500
CAT35	4,1	0,9	0,4	1,1	0,034	1,3	1,1	10649,2	600
CAT40	4,1	0,9	0,4	1,1	0,034	1,3	1,2	10614,8	700
CAT45	5,4	-	0,6	1,5	0,007	1,5	-	10219,8	800
CAT50	5,8	-	0,7	1,7	-	1,6	-	10517,3	900
CAT55	6,4	-	0,8	1,9	-	1,6	-	10549,1	1000
CAT60	3,9	1,4	0,4	1,1	0,034	1,4	1,1	10254,6	1100
CAT65	3,2	1,4	0,3	-	0,007	-	1,1	10675,3	1200
CAT70	3,1	1,4	0,3	-	0,001	-	1,1	10441,5	1300
CAT75	3,1	1,4	0,3	-	0,001	-	1,1	10226,7	1400
CAT80	3,2	1,6	0,3	-	0,001	-	1,1	9549,5	1500
CAT85	3,2	1,4	0,3	-	0,001	-	1,1	10281,6	1600
CAT90	3,2	1,6	0,3	-	0,001	-	1,1	10488,4	1700
CAT95	3,4	1,6	0,3	-	0,004	-	1,1	10719,6	1800
CAT100	3,4	1,7	0,3	-	0,003	-	1,1	10504,5	1900
CAT105	152,3	86	0,3	10	0,034	-	3,7	6888,3	2000
CAT110	153	86,5	0,3	9,5	0,093	19,4	3,4	10977,1	2100
CAT115	152,1	87,2	0,3	10	0,107	68,6	2,4	10083,3	2200
CAT120	152	88,4	0,3	10,1	0,104	136,8	1,9	-	2300
CAT125	151	88,5	0,3	10	0,104	254,6	1,9	-	2400
CAT130	152,2	88,5	0,3	9,9	0,102	373,2	1,7	-	2500
CAT135	152,2	88,5	0,3	9,9	0,108	436,3	1,7	-	2600
CAT140	152,3	88,5	0,3	9,9	0,109	441,2	1,8	-	2700
CAT145	152,3	87	0,3	9,9	0,105	442,1	1,7	-	2800
CAT150	152,3	87,1	0,3	9,9	0,096	443	1,7	-	2900

Taula 9.2 Evolució concentracions C150 (unitats en mg/l)

A continuació es mostra la figura 9.2 corresponent a la corba de retenció de cadascun dels metalls divalents. Les corbes de retenció de cada metall per separat es poden consultar a l'annex D.



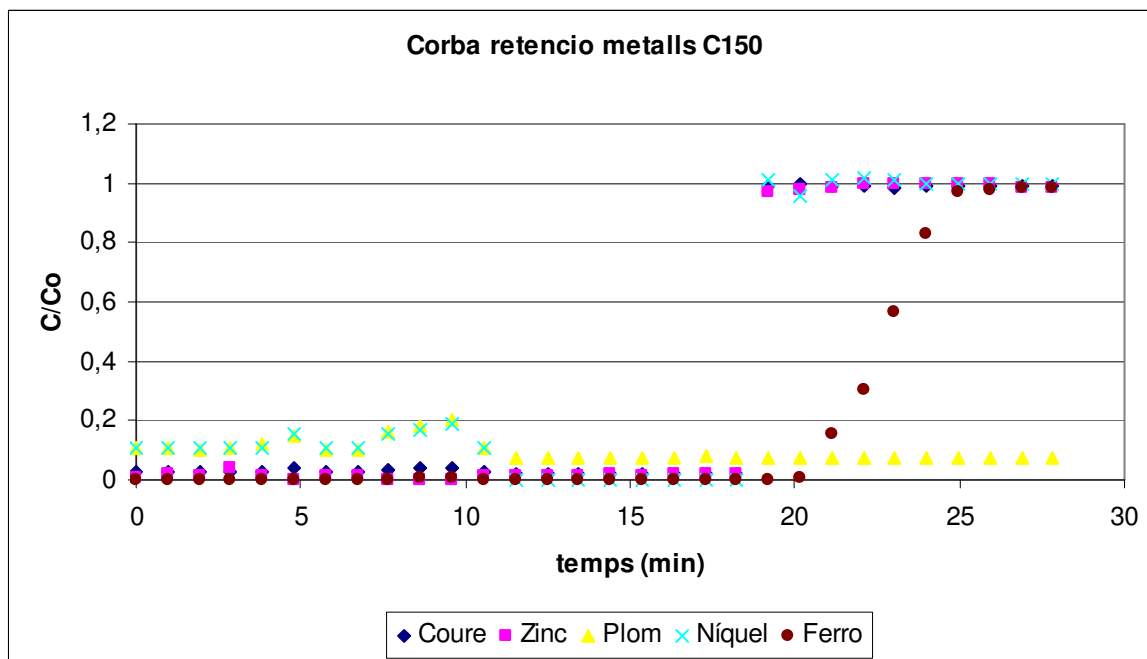


Fig. 9.2 Retenció dels metalls divalents

Pel que fa a l'experiment en el què intervé la resina A100, es fa passar, amb el mateix cabal, la dissolució resultant de passar per la resina C150. D'aquesta manera, en teoria, la dissolució al passar a través de la resina A100 resultaria en una dissolució neta de ió cromat, quedant aquest retingut a la resina.

A continuació es mostren els resultats corresponents a la retenció de l'ió cromat i la figura 9.3, corresponent a la corba de retenció de l'ió cromat present en la dissolució una vegada aquesta s'ha fet passar per les resines catióniques.

Mostra	Concentració real (g/l)	t (min)
1	0	0
2	0	20
3	0	40
4	-	60
5	0,0	80
6	0,1	100
7	0,3	120
8	0,8	140



9	6,5	160
10	7,8	180
11	10,4	200
12	11,2	220
13	12,0	240
14	12,4	260
15	12,5	280
16	13,0	300
17	13,1	320
18	13,2	340
19	13,4	360
20	13,4	380

Taula 9.3 Evolució concentracions A100 (unitats en g/l).

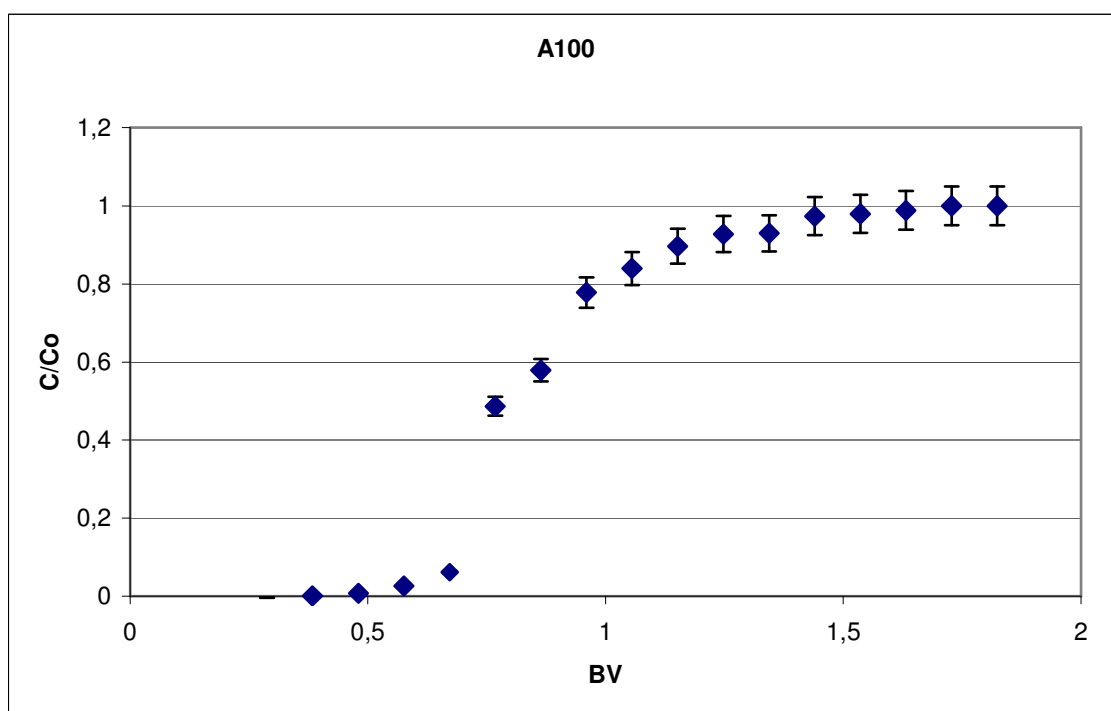


Fig. 9.3 Retenció de l'ió cromat a A100

Una vegada s'ha fet passar la dissolució per les dues resines, s'ha de procedir a l'elució de les mateixes; d'aquesta forma es regenera la resina deixant-la llesta per a la seva propera utilització i s'obtenen alhora els productes retinguts que, en cas de la resina C150 serien els



metalls divalents, i en cas de la resina A100, l'ió cromat en dissolució. Per tal de procedir a aquesta elució es consulta la bibliografia facilitada per Purolite a l'hora d'adquirir les resines i es pot concloure que les dissolucions necessàries per a aconseguir aquesta elució són [tal]: en el cas de la resina C150 es necessita una dissolució de NaOH al 5% i en el cas de la resina A100, una de HCl al 6%.

Per tant es procedeix a preparar una dissolució de NaOH al 5% de 100ml i una altra d'igual volum de HCl al 6% a partir de NaOH sòlid del 97% en riquesa i de una dissolució de HCl al 35% respectivament. En total s'han fet passar 500 ml de cadascuna de les dissolucions preparades. Aquestes dissolucions es passen per les resines C150 i A100 respectivament i, mitjançant l'anàlisi de les mostres obtingudes, obtenim les gràfiques que tot seguit es mostren (Fig. 9.4 i 9.5):

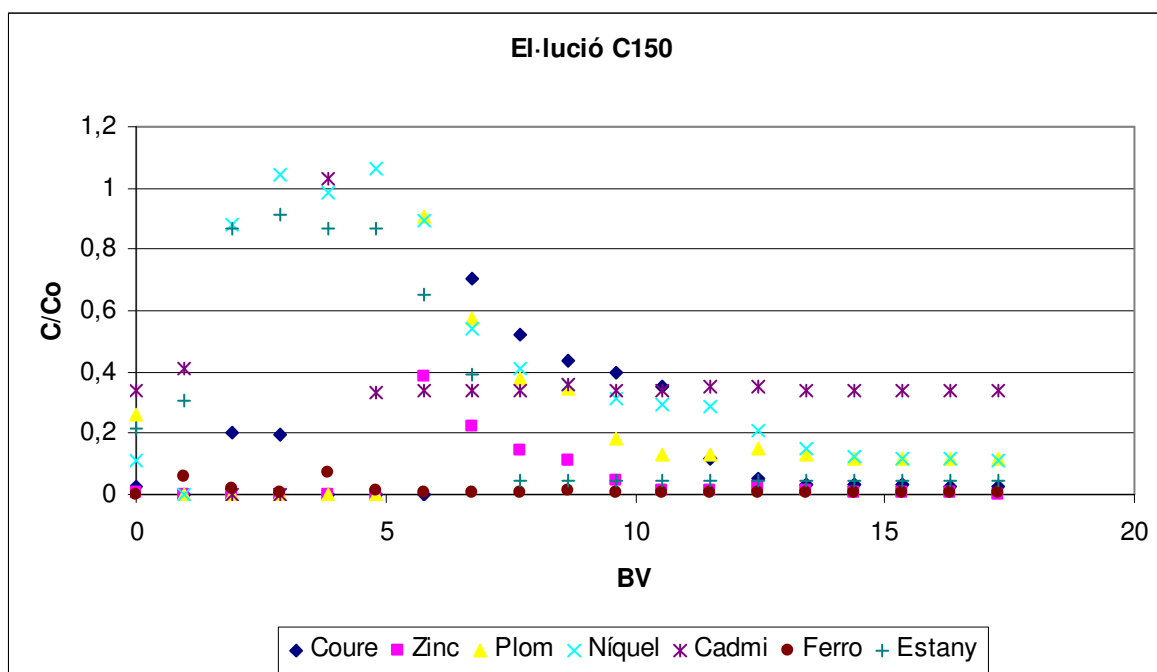


Fig. 9.4 Corba d'el·lució corresponent a la resina C150



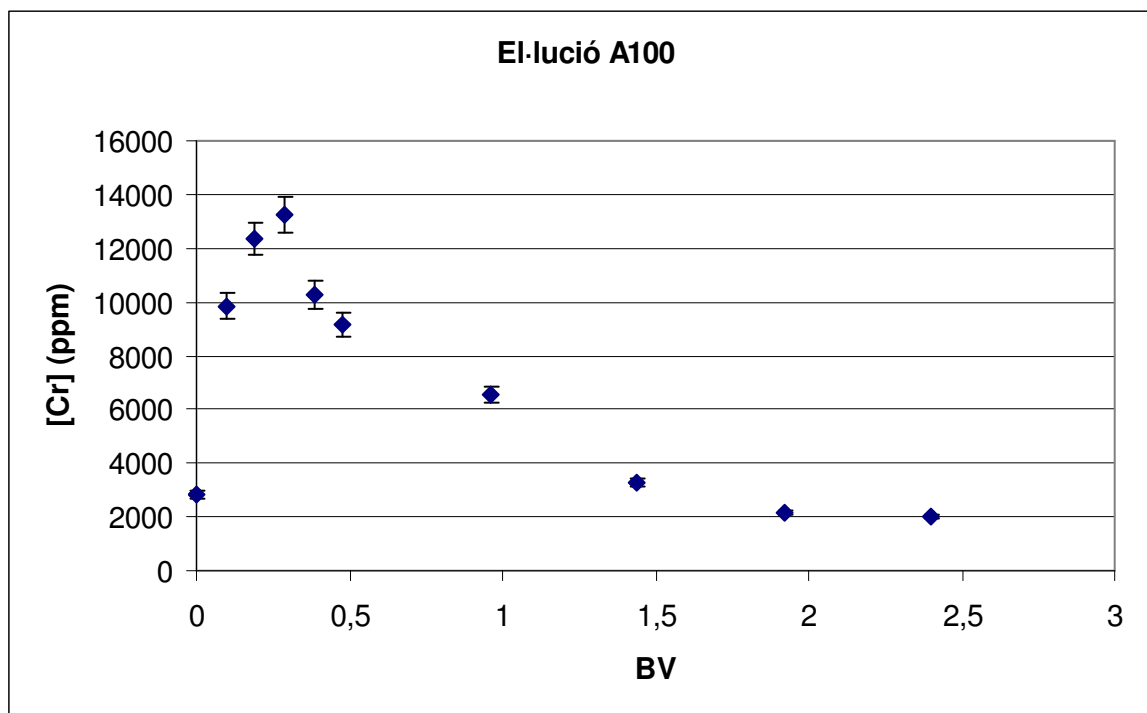


Fig. 9.5 Corba d'el·lució corresponent a la resina A100

9.2. Reducció a crom trivalent

Es realitzen dues proves de reducció a crom trivalent. Mitjançant un dispositiu en sèrie de dues columnes de resina C150 de dimensions equivalents a les dels experiments anteriors, es fa passar un volum de 125 ml d'aigües residuals. La dissolució de sortida és la que es farà servir per a l'obtenció de la sal de sulfat de crom (III). S'ha pres una petita mostra per a analitzar mitjançant ICP-MS. Els resultats obtinguts es mostren a l'annex D.

Un cop obtingudes les dues dissolucions de sortida, es procedeix a afegir el volum necessari de bisulfat sòdic de la mateixa manera que a l'apartat 8.2. A continuació es mostren els càlculs per tal d'obtenir el volum necessari:

$$13.4 \frac{\text{gCr}^{(\text{VI})}}{\text{l}} \times \frac{1 \text{molCr}^{(\text{VI})}}{52 \text{gCr}^{(\text{VI})}} \times \frac{3 \text{molNaHSO}_3}{2 \text{molCr}^{(\text{VI})}} \times \frac{104.06 \text{g NaHSO}_3}{1 \text{molNaHSO}_3} \times \frac{0.79 \text{cc}}{1 \text{g}} \times \frac{100 \text{ml dsó}}{40 \text{ml NaHSO}_3} \times 0.125 \text{ml} = 9.93 \text{cm}^3$$

(Eq. 9.6)



Com el pH de la dissolució de sortida és àcid ($\text{pH} \approx 4$), per tal d'obtenir el precipitat d'hidròxid de crom (III) es basifica la dissolució mitjançant addició de NaOH concentrat, fins a un $\text{pH} \approx 12$. Un cop obtingut el precipitat es procedeix de la mateixa manera que a l'apartat 8.2, filtrant al buit i deixant assecar a l'estufa. A continuació es mostren les taules amb les quantitats de precipitat obtingut (taula 9.4).

Prova	$\text{cm}^3 \text{NaHSO}_3$	g de Cr(OH)_3
1	9,93	2,46
2	9,93	3,74

Taula 9.4 Quantitat de bisulfit sòdic necessari i g de precipitat obtingut mitjançant resines C150.

9.3. Obtenció de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

El procediment per tal d'obtenir la sal de crom és exactament el mateix que el realitzat a l'apartat 8.3. A continuació es mostra la taula 9.5, on s'indiquen les quantitats d'àcid sulfúric necessaries per a cadascuna de les proves amb resines.

Prova	g Cr(OH)_3	$\text{cm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$
1	2,46	3,07
2	3,74	4,68

Taula 9.5 Quantitat d'àcid sulfúric necessari per a obtenir el sulfat de crom (III)



10. Anàlisi dels resultats finals

Els resultats experimentals obtinguts en cada fase de les proves es poden consultar a l'apartat corresponent de cada experiment i a l'annex D, tal i com s'ha indicat en els apartats 8 i 9. En aquest apartat només s'exposarà la seva discussió i anàlisi.

10.1. Precipitació

El primer punt a discutir en base a decidir el millor mètode de precipitació és l'elecció entre l'agent precipitant més convenient. Aquesta decisió no serà només a partir dels resultats obtinguts experimentalment (ja de per si prou importants), sinó que també es tindran en compte qüestions relatives al mercat dels agents precipitants, així com factors ambientals (no es pot oblidar que aquest projecte forma part de l'ecologia industrial definida a l'apartat 3).

Pel que fa als **resultats experimentals**, tot i que, entre el carbonat de sodi i la magnesita, els resultats són bastant comparables, es pot observar com, per a una mateixa concentració, els resultats obtinguts amb la MgO són millors que no pas els obtinguts a partir del Na_2CO_3 . A més a més, cal tenir en compte que, per a obtenir aquesta mateixa concentració, es fa servir més quantitat de Na_2CO_3 que no pas de MgO. Això, que en un primer moment pot semblar no gaire important, s'ha de tenir en compte ja que el preu en quantitats industrials dels dos materials és molt diferent. Per últim, també s'han de tenir en compte les dificultats trobades durant la realització experimental de les proves. Es va observar que tot i que el Na_2CO_3 és molt més soluble que no pas la MgO, el primer presentava gran efervescència a l'hora d'addicionar-lo a la dissolució de 250 ml de les aigües residuals. A més, just producte d'aquesta gran solubilitat, el precipitat format per el Na_2CO_3 presentava moltes més complicacions a l'hora de filtrar, sent necessària la majoria de vegades realitzar més de dos filtracions. La MgO és insoluble a l'aigua en grans concentracions, però les concentracions que s'addicionen són tant petites, que amb una bona agitació s'aconsegueix una dissolució acceptable. Aquesta dissolució, per tal que no comportés cap problema, s'ha acabat realitzant mitjançant agitació mecànica i no magnètica, obtenint, d'aquesta manera, una millor dissolució.

Un altre punt molt important a tenir en compte és el **mercat** en el què es troben els diferents agents, així com el **mètode d'obtenció** dels mateixos:



➤ Carbonat de sodi

El mètode d'obtenció de carbonat de sodi ha anat evolucionant al llarg del temps. Inicialment, a escala de producció industrial, es portaven a terme mètodes que feien servir clorur de sodi, àcid sulfúric, carbó i pedra calça (Nicolas Leblanc, 1783). Aquest mètode, molt contaminant, va ésser substituït definitivament per la producció a partir de dues matèries primes naturals: el clorur sòdic i el carbonat càlcic, mitjançant el procés a l'amoniac (Ernest Solvay, 1863). Actualment, però, la major part del Na_2CO_3 s'obté d'una manera barata i simple a partir d'un mineral denominat "trona", ja que el cost de l'amoniac cada cop és més gran i a més, es presenten problemes de contaminació. L'obtenció a partir de la "trona" és mitjançant la reacció següent:



aquesta reacció de descomposició té lloc quan el mineral es mol i s'escalfa. El carbonat de sodi que s'obté es dissol en aigua i es filtra per a eliminar les impureses. Posteriorment s'escalfa per a obtenir Na_2CO_3 anhidre pur. Pel que respecte la seva presentació al mercat, el carbonat sòdic es presenta en forma sòlida, de color blanc i en dues formes segons la seva granulometria i pes específic: carbonat sòdic lleuger, polvorent, i carbonat sòdic dens, granular.

Pel que fa a la situació del mercat del carbonat de sodi, el preu d'adquisició del carbonat de sodi lleuger (que és el que es fa servir en aquest tipus d'aplicació) és de 300 euros per tona, segons fonts de Quimidroga SA.

➤ Magnesita

La producció nacional de mineral de magnesita és d'unes 0,75Mt anuals, valorada en uns 11,25 milions d'euros, de la qual s'obtenen aproximadament 135000 t de magnesita càustica, 13000 t de TBH (càustica de segona qualitat) i 60000 t de magnesita sintetitzada, unes 3000 t d'hidròxid de magnesi i sobre 20000 t de carbonat (magnesita crua).

La major part de la producció mundial de magnesita es processa mitjançant calcinació per a la obtenció de magnèsia (MgO). Industrialment, aquesta magnèsia també es pot obtenir sintèticament mitjançant salmorres i aigua marina. La calcinació es realitza a diferents temperatures, obtenint-se així diversos productes, on la principal diferència resideix en la mida dels cristalls de l'òxid de magnesi que es formen, cosa que influeix en la seva densitat i reactivitat química. La magnesita càustica calcinada, fabricada en el rang dels 700-900°C, és un producte molt reactiu, i un dels seus usos més freqüents és el tractament d'aigües.

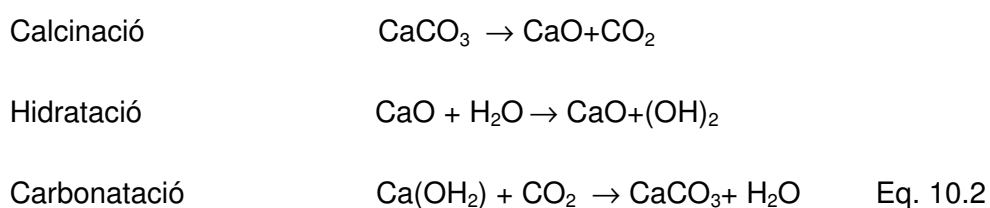
Pel que fa al preu d'adquisició de la magnèsia, subproducte proveït per Magnesitas de Navarra SA, és de 50 €/t.



➤ Carbonat de calci

És el més important entre els carbonats, en abundància i en utilització. Les diferents varietats comercials que es presenten són:

- a) Moldre: producte obtingut del procés de moldre la roca calça;
- b) precipitat: producte obtingut del procés de carbonatació, en el qual es precipita el calci en forma de carbonat de calci. Es caracteritza per tenir menys impureses, més brillantor i una morfologia controlada. La mecànica del procés consisteix en passar CO_2 en forma de gas a una dissolució de llet de cal, desenvocant en les següents reaccions químiques:



Pel que fa al preu d'adquisició del carbonat de calci, es situa entre els 150 – 160 euros per tona.

Així doncs, tenint en compte tots els punts, es pot afirmar que el millor agent precipitant és la MgO subproducte. El preu d'adquisició és molt més assequible, els resultats experimentals són millors que no pas els obtinguts amb el carbonat de sodi i a la vegada presenta més facilitats a l'hora de tractar-lo experimentalment. A més, fent servir la MgO es dona una via de sortida a un subproducte de la fabricació de la magnèsia, cosa que afavoreix el marc d'ecologia industrial del projecte.

L'únic problema que presenta la MgO és la presència de Mg un cop es realitza l'addició, precipitació i posterior filtració. Les possibilitats que es presenten per tal de solucionar aquesta presència són: eliminar el Mg present abans de realitzar la reducció de crom hexavalent a crom trivalent o realitzar-la posteriorment, si és que no influeix a l'hora de realitzar dita reducció. Amb un bon rentat amb aigua destil·lada quan es realitza la filtració del sòlid $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtingut, s'aconsegueix reduir progressivament el Mg present fins a quantitats menors de 10 ppm.



10.2. Resines d'intercanvi iònic

El sòlid d'hidròxid de crom trivalent que s'obté experimentalment és insoluble a l'àcid sulfúric i per tant no s'obté la sal de sulfat de crom (III). El fet d'eixugar a l'estufa a 100 °C l'hidròxid de crom (III) per tal d'obtenir un sòlid totalment sec per poder-lo analitzar amb ICP no és satisfactori amb les resines. Però això no implica que el procés industrial no es pugui portar a terme. Industrialment no es realitza el pas d'eixugar l'hidròxid de crom (III) a l'estufa, sinó que es realitza directament l'addició d'àcid sulfúric al precipitat obtingut un cop es realitza la reducció de crom hexavalent a crom trivalent.



11. Impacte ambiental

L'impacte ambiental es pot definir com "l'alteració de les característiques inicials del medi ambient provocada per un projecte, una obra o una activitat".[1]

L'actuació negativa sobre el medi ambient que ha caracteritzat als sistemes productius s'ha exercit des de diferents nivells, com ara: sobreutilització dels recursos naturals no renovables, emissió de residus no degradables a l'ambient, destrucció d'espais naturals, destrucció accelerada de les espècies animals i vegetals, entre d'altres.

L'avaluació de l'impacte ambiental és una eina preventiva pel que fa a la gestió del medi ambient. Es definiran una sèrie d'indicadors ambientals mitjançant els quals serà possible l'avaluació de l'impacte ambiental associat al present projecte.

Posteriorment es realitza una breu explicació teòrica de les possibles opcions de minimització de l'impacte ambiental pertanyents a la indústria del teixit i de la galvanotècnia, essent, doncs, alternatives al projecte que s'ha desenvolupat, de forma que en el cas de l'adobament, per exemple, el crom es veuria substituït, i en el cas de la galvanotècnia, existeixen moltes més possibilitats per portar a terme aquesta minimització.

Els indicadors ambientals que s'han de definir ajudaran a l'avaluació dels aspectes ambientals. Els aspectes ambientals associats amb el cicle de vida del procés han de ser identificats i quantificats.

Per a la quantificació dels aspectes ambientals és necessari realitzar un model per a cadascun de les fases unitàries que formen part del procés global.

11.1. Avaluació de l'impacte ambiental qualitativament

Per tal de poder avaluar qualitativament l'impacte ambiental associat a la realització del projecte, primer de tot s'ha de realitzar l'avaluació de l'impacte ambiental associat al procés de recobriments electrolítics de crom dur. Per tal de poder visualitzar aquests impactes ambientals, a continuació es mostra una matriu d'impactes d'aquest procés. En aquesta matriu (figura 11.1) s'indica l'impacte que cada etapa té sobre l'aire, l'aigua i/o la generació de residus sòlids:



Component de l'ambient Procés			
	Fums, gasos i vapors, pols i partícules fines	Aigües àcides, alcalines, amb greixos i olis, cianurades, cròniques, riques en metalls pesats	Llots, cendres, restes de matèries primeres, recipients buits i empacs.
Tractament mecànic			X
Desgreixatge/rentatge		X	X
Decapat/rentatge	X	X	
Activat/rentatge		X	
Bany de recobriments	X	X	
Recuperador		X	
Rentatge		X	
Neutralitzat/rentatge		X	
Assecatge	X		X

Fig. 11.1 Matriu d'impacte ambiental del procés electrolític de recobriments de peces

Per tal de poder realitzar una comparació adient, s'ha de realitzar una matriu similar amb el nou procés implantat de recuperació de crom hexavalent de les aigües residuals. La comparació es realitzarà entre els dos mètodes possibles que s'han desenvolupat al projecte: la precipitació i el bescanvi iònic.

A continuació es mostra la matriu d'impacte ambiental (Fig 11.2) associat a la recuperació de crom hexavalent mitjançant el mètode de precipitació. En aquesta matriu es té en



compte tot el procés complet, és a dir, la precipitació, la reducció a crom trivalent (obtenció de l'hidròxid de crom (III)) i la fabricació de sulfat de crom (III) bàsic.

Component de l'ambient Procés			
	Fums, gasos i vapors, pols i partícules fines	Aigües àcides, alcalines, amb greixos i olis, cianurades, cròniques, riques en metalls pesats	Llots, cendres, restes de matèries primeres, recipients buits i empacs.
Mescla amb agent precipitant	X	X	X
Filtració al buit		X	X
Obtenció Cr(OH) ₃	X	X	
Filtració al buit		X	X
Rentat		X	
Assecat	X		X
Fabricació de la sal de crom	X		

Fig. 11.2 Matriu d'impacte ambiental del procés de recuperació de crom hexavalent mitjançant precipitació

De la mateixa manera, s'ha realitzat la matriu d'impacte ambiental (Fig 11.3) per al mateix procés però fent servir el bescanvi iònic per a la recuperació del crom hexavalent en comptes de la precipitació.



Component de l'ambient Procés			
	Fums, gasos i vapors, pols i partícules fines	Aigües àcides, alcalines, amb greixos i olis, cianurades, cròniques, riques en metalls pesats	Llots, cendres, restes de matèries primeres, recipients buits i empacs.
Preparació de la resina (en el cas de C150)	X	X	
Pas a través de la resina		X	X
Recuperació del crom (VI) (en el cas de A100)			
Obtenció $\text{Cr}(\text{OH})_3$	X	X	
Filtració al buit		X	X
Rentat		X	
Assecat	X		X
Fabricació de la sal de crom	x		

Fig. 11.3 Matriu d'impacte ambiental del procés de recuperació de crom hexavalent mitjançant bescanvi iònic



11.2. Avaluació de l'impacte ambiental quantitativament

Els indicadors que en aquest apartat es calculen i es fan servir per tal de poder avaluar quantitativament l'impacte ambiental associat al procés industrial que té lloc s'han escollit a partir del concepte d'ecologia industrial.

Es realitzarà una quantificació d'una llista d'indicadors ambientals associats a la valorització de les aigües residuals mitjançant els dos mètodes possibles (precipitació i bescanvi iònic) que s'han estudiat.

Els indicadors que es quantifiquen en aquest apartat han estat escollits en base als objectius globals del desenvolupament sostenible en primer lloc. En segon lloc, en base als objectius específics de desenvolupament sostenible associats a un procés industrial en concret. I finalment, en base a la informació disponible. Arribat aquest punt cal dir que la llista inicialment contemplava tota la sèrie d'indicadors adients per a obtenir un bon estudi d'impacte ambiental, però aquesta llista s'ha vist reduïda fins al punt de només presentar quantificats aquells indicadors dels quals es disposaven les dades necessàries.

A continuació es realitza una explicació de cada indicador. Els càlculs es poden consultar a l'annex E. Al final es mostra la taula 11.1, amb tots els resultats per a cada mètode.

Components reutilitzables i reciclables del producte final al final de la seva vida útil (% pes)

En aquest indicador s'ha claculat els grams de sal obtinguda per grams inicials d'aigües residuals tractades. En el cas de precipitació s'ha obtingut aproximadament un 8% en tots dos casos; en canvi, mitjançant bescanvi iònic, un 5%.

Components reutilitzats o reciclats del producte final (% pes)

Aquí s'han calculat els grams de crom trivalent recuperat per grams totals de producte final. En el cas de precipitació s'ha obtingut al voltant d'un 4% per al carbonat, i un 14% per a MgO. En canvi, per a les resines, un 22% aproximadament.

Quantitat de residus utilitzats com a matèria prima (% matèria prima total)

De les matèries primes que es fan servir per a la realització de la sal final, s'ha calculat la quantitat que en prové de residus. Els resultats obtinguts per al carbonat és aproximadament un 7%, i per al MgO un 8% (bastant semblants). En canvi, per a les resines, s'ha obtingut una quantita molt més diferenciada: 15%.



Quantitat de residus perillosos produïts (kg/kg de sal)

S'han considerat els SO_2 - generats i els materials generats a la separació del crom hexavalent. Els resultats obtinguts per al carbonat de sodi són de 0,6 kg/kg sal; pel MgO de 1 kg/kg de sal, i per a les resines, de 1,3 kg/kg sal.

Quantitat de residus no perillosos produïts (kg/kg de sal)

No es produeixen residus no perillosos

Quantitat de matèria entrada/sortida (% unitat)

Es tracta de veure si efectivament el balanç de matèria es compleix: entrades i sortides semblant (s'han de tenir en compte els errors experimentals). Els resultats són al voltant de 100% per a tots els mètodes.

Consum d'aigua

L'aigua que es comptabilitza és la de rentat de l'hidròxid de crom (III) obtingut i obtenció de la sal de crom final.

El consum d'aigua per als dos agents fets servir a precipitació és més o menys igual; en canvi, mitjançant resines, es realitza un consum d'aigua més gran.

Consum combustible (t/kg sal)

0 t/kg sal obtinguda

Consum electricitat (kwh/kg sal)

No s'ha comptabilitzat a causa de la dificultat que representa, ja que l'experiment es realitza a escala de laboratori i tenir un control rigorós és complicat.

Ús d'energies no renovables (% del total de fonts d'energia utilitzades)

100%

Ús energies renovables (% del total de fonts d'energia utilitzades)

0%



Emissions aigua (kg/kg sal)

Les emissions d'aigua en els tres cassos és aproximadament la mateixa (orde d'uns 6000 kg/kg sal).

Utilització d'agents químics (kg/kg sal)

S'ha realitzat el càlcul de tots els agents químics fets servir per a l'obtenció de la sal final. Existeix molta diferència en els resultats obtinguts mitjançant bescanvi iònic (15 kg/kg de sal) en comparació a precipitació (uns 2 kg/kg de sal en tots dos casos).

A continuació es presenta una llista de tots els indicadors a quantificar amb les dades obtingudes (taula 11.1).

Tema	Indicador	Precipitació (MgO)	Precipitació (Na ₂ CO ₃)	Resines
Recuperació d'aigua	Utilització d'aigua recuperada (m ³ /kg sal)	0	0	0
Reutilització i reciclatge	Components reutilitzables/recuperables del producte final al final de la seva vida útil (% pes)	8,04 %	8,11 %	4,72 %
	Materials components del producte reutilitzats o reciclats (% pes)	13,93 %	4,06 %	21,6 %
	Quantitat de residus utilitzats com a matèria prima (% de matèries primes totals)	8,2 %	7,2 %	15,04 %
Producció de residus	Quantitat de residus perillosos produïts (kg/kg sal)	1,04	0,6	1,29
	Quantitat de residus no perillosos produïts (kg/kg sal)	0	0	0
Balança de	Quantitat de matèria	98,78 %	Aprox 100 %	Aprox 100 %



matèria	d'entrada/sortida (%)			
Consum d'aigua	Consum d'aigua (m ³ /kg sal)	2,19E-5	2,17E-5	4,61E-4
Consum de combustibles	Consum de combustibles (t/kg sal)	0	0	0
Consum d'energia	Consum d'electricitat (kwh/kg sal)	-	-	-
Ús d'energies no renovables	Ús d'energies no renovables (% de fonts d'energia total)	100 %	100 %	100 %
Ús d'energies renovables	Ús d'energies renovables (% de fonts d'energia total)	0 %	0 %	0 %
Emissions CO ₂	Emissions de CO ₂ equivalent (kg/kg sal)	0	0	0
Emissions CO	Emissions CO (µg/m ³)	0	0	0
Emissions NO _x	Emissions NO _x (µg/m ³)	0	0	0
Emissions VOC	Emissions VOC (kg/kg sal)	0	0	0
Emissions d'aigua	BOD (kg/kg sal)	0	0	0
	COD (kg/kg sal)	0	0	0
	Emissions d'aigua (kg/kg sal)	5696,56	5917,16	5917,16
Utilització d'agents químics	Utilització d'agents químics (kg/kg sal)	1,86	2,13	15,42

Taula 11.1 Impacte ambiental quantitatiu associat al projecte



Segons els resultats obtinguts, tot i que no es fa servir aigua recuperada, energies renovables i tots els residus que es generen són perillosos, els % de residus utilitzats com a matèria prima i els materials recuperats són alts en alguns casos (precipitació mitjançant MgO i resines). Tanmateix, el consum d'aigua és molt baix, i la utilització d'agents químics és poca en el mètode de precipitació. Per una altra banda, una part dels residus perillosos produïts tenen sortida a la indústria de fabricació de maons.

Com a punts negatius cal comentar les emissions d'aigües i la no utilització d'energies renovables.

11.3. Opcions de minimització de l'impacte ambiental

Les opcions de minimització de l'impacte ambiental a la indústria de recobriment de superfícies es basen en la substitució de les matèries primes emprades per a realitzar el recobriment.

Per una banda, es podria optar per la substitució del crom hexavalent en crom trivalent. Aquesta opció seria molt més beneficiosa pel medi ambient, ja que la toxicitat del crom trivalent és considerablement menor que no pas la de l'hexavalent. Tot i així, la qualitat del producte final seria menor.

Una altra alternativa que es podria plantejar és la utilització de tècniques d'evaporació que permetrien recuperar més aigua en les esbandides de recuperació. D'aquesta manera, el crom recuperat seria major i les aigües residuals quedarien amb un contingut de residu (crom hexavalent) molt més petit.

Les altres opcions de minimització es basen en substituir els productes químics que es fan servir a les fases de desgreixatge i decapatge. Pel que fa al desgreixatge, existeix la possibilitat de substituir els components clorats que es fan servir actualment per tensioactius biodegradables o per hidrofluoroèters, tot i que amb els primers el rendiment del desgreixatge és difícil de controlar.

Per una altra banda, pel que fa al decapatge, es pot proposar la substitució de l'àcid clorhídric pel sulfúric, ja que el segon permet un control de velocitat de atac a partir de la temperatura del bany.

La resta de les opcions de minimització corresponents a la indústria del curtit es poden consultar a l'annex F.



12. Anàlisi econòmica

A continuació es mostra en detall una avaluació econòmica de les despeses generades durant la realització del projecte (taula 12.1).

RECURSOS HUMANS

ACTIVITAT	QUANTITAT (h)	COST UNITARI (€/h)	COST TOTAL (€)
Recerca bibliogràfica	100	15	1500
Realització experimental	700	15	10500
Anàlisi dels resultats	50	15	750
Confecció de la memòria	250	15	3750
Anàlisi de mostres (ICP-MS)	30	125	3750
SUBTOTAL			20250

LABORATORI

EQUIPS I MATERIAL	QUANTITAT	COST UNITARI (€/unitat)	COST TOTAL (€)
Erlenmeyer	5	2,52	5,04
Vas de precipitats 100 ml	3	5,43	16,29
Vas de precipitats 500 ml	1	3,79	3,79
Espàtula	2	4,73	9,46



Agitador magnètic	1	479	479
Mosques	12	29,20	350,4
Agitador mecànic	1	801	801
Pala agitador	1	50	50
Embut	2	21,5	43
Paper filtre	30	4,70	141
Kitasato	4	19	76
Bureta	1	26	26
Paper indicador pH	1 rolo	8	8
Vidre de rellotge	3	3	9
Estufa	1	659	659
Càpsules Petri	9	10	90
Xeringues 60 ml	3	1	3
Llana de vidre	---	25	25
Tubs per a bomba peristàtica	---	30	30
Bomba peristàtica	1	2800	2800
Recol·lector de fraccions	1	2843	2843
Tubs de vidre	100	10	1000
Tubs de plàstic	200	0,1	20

SUBTOTAL

9488



REACTIUS	QUANTITAT	COST UNITARI	COST TOTAL (€)
MgO	165 g	50 (€/t)	50
Na ₂ CO ₃	250 g	35 (€/kg)	35
Ca(OH) ₂	100 g	437 (€/kg)	437
HCl 33%	100 ml	14 (€/l)	14
HNO ₃ 65%	135 ml	19 (€/l)	19
NaHSO ₃ 40%	40 g	38 (€/kg)	38
H ₂ SO ₄ 96%	50 ml	25 (€/l)	25
C150	123 ml	2,5 (€/l)	2,5
A100	73 ml	3,70 (€/l)	3,70
NaOH	3 g	20 (€/kg)	20

SUBTOTAL**644,2****COST GLOBAL****TOTAL ACTIVITATS**

Recursos Humans

20250

Laboratori

10132,2

DESPESES GENERALS

7% Activitats

2126,75

ALTRES DESPESES

Material oficina

100

Aigua i electricitat

350



Despeses impressió	65
SUBTOTAL	33023,95
IVA (16%)	5283,83
TOTAL PROJECTE	38307,79 €

Taula 12.1 Avaluació econòmica de la realització del projecte



Conclusions

Els resultats obtinguts mostren que, mitjançant una separació adient del crom hexavalent a les aigües de rentat residuals, es pot aconseguir un producte final d'aplicabilitat a la indústria del curtint de pells i cuirs. Tot i així, existeixen diferències clares entre els mètodes provats al laboratori.

Per una banda, els resultats obtinguts mitjançant precipitació varien molt segons l'agent precipitant fet servir. Per a un mateix volum d'aigües residuals tractades, mitjançant MgO s'obté tres vegades més quantitat de crom trivalent al producte final que no pas mitjançant Na_2CO_3 . A més a més, el preu d'adquisició del MgO és més assequible que no pas el del Na_2CO_3 . I, finalment, mitjançant la utilització del MgO es dona una sortida a un subproducte d'un altre procés industrial (la producció de magnèsia). L'empresa subministradora de MgO (Magnesitas de Navarra SA) té una línia de desenvolupament de l'òxid de magnesi subproducte per a afavorir la seva sortida al mercat. D'aquesta manera s'afavoreix el concepte d'Ecologia Industrial en què es basa el present projecte i ajudant al tancament del cicle de vida del subproducte.

Pel que fa als indicadors ambientals quantificats, el MgO només resulta desfavorable davant el Na_2CO_3 en la quantificació de residus perillosos produïts. Però aquests residus perillosos tindrien una sortida cap a producció d'àrids a la indústria de fabricació de maons. En canvi, les materials reutilitzats i la quantitat de residus reciclats és més alta amb MgO. Els components recuperables de producte final i el consum i emissió d'aigua són pràcticament iguals pels dos mètodes.

Així doncs, es pot afirmar que dels dos agents precipitants, el MgO és la millor opció.

Per una altra banda, mitjançant bescanvi iònic s'obté una separació de crom hexavalent lleugerament pitjor que no pas mitjançant MgO. Tot i així, les diferències són mínimes. El que factor crític per a escollir un mètode o un altre és el preu d'adquisició d'ambdós productes, ja que les resines (tant les catióniques com les aniòniques) són molt més cares que no pas el MgO.

Pel que fa a la quantificació dels indicadors ambientals per al procés mitjançant bescanvi iònic, es pot observar que, en comparació amb el mètode de precipitació mitjançant MgO, la quantitat de materials reutilitzats i de residus reciclats és major, així com la quantitat d'agent químics que es fan servir per a arribar al producte final. Però també ho són la quantitat de residus perillosos produïts i el consum d'aigua. Pel que fa a emissió d'aigua és aproximadament igual.

Per tant, es pot concloure que la precipitació mitjançant MgO és el millor mètode de separació de crom hexavalent per a portar a terme la valorització.



Agraïments

En primer lloc, vull agrair l'ajut, temps i col·laboració durant tot el projecte al meu tutor, Dr. Joan de Pablo.

També vull agrair a tot el departament d'Enginyeria Química de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona la seva col·laboració, especialment a en Jose Luis Cortina.

De la mateixa manera, voldria agrair tot el suport i temps de Gemma Cervantes, coordinadora del projecte MESVAL, Sílvia Sorolla d'AIICA, Ferran Seco del CTM i Paula Cajal, estudiant amb beca de formació al departament d'Enginyeria Química i gran col·laboradora amb mi durant tot aquest temps.

Finalment, voldria agrair la paciència i ajut a la meva família, especialment als meus pares i germana; sense ells arribar fins aquí hauria estat impossible, i als amics, en especial a en David, Isaac, Núria i Judith.



Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA. *Ecologia Industrial Jornades*.
[http://www.antalya.uab.es/_c_ceambientals/xtei/XT_Ecologia_Industrial/jornades3, 3 d'octubre de 2005].
- [2] UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA. *Ecologia Industrial Jornades*.
[http://www.antalya.uab.es/_c_ceambientals/xtei/XT_Ecologia_Industrial/jornades3, 3 d'octubre de 2005].
- [3] MESVAL, *Establecimiento de bases científico-técnicas y de estrategias para la búsqueda de nuevas vías de valorización de residuos industriales en ámbitos regionales*, Barcelona 2004.
- [4] Generalitat de Catalunya, *Manual d'ecogestió 6: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies*, febrer 2002.
- [5] UNIÓ D'ADOBADORS DE CATALUNYA (UDAC)
[<http://www.leather-spain.com>, 5 d'octubre 2005.]
- [6] CONSEJO ESPAÑOL DE CURTIDORES (CEC)
[<http://www.euroleather.com>, 5 d'octubre 2005.]
- [7] Generalitat de Catalunya, *Manual d'ecogestió 8: Prevenció de la contaminació al sector d'adobament de la pell*, febrer 2002.
- [8] SECO y EMPA, *Guía de producción más limpia para el sector de recubrimientos electrolíticos*, 1999.
- [9] PUROLITE, *Metal Recovery and re-use of water using resin ion exchange in the treatment of metal finishing industry wastes*, UK.
- [10] ARUP K. SENGUPTA, TUSHAR ROY, *Ion exchange mechanism, resin properties and selective removal of hexavalent chromate*, USA p. 194-203.



Bibliografia complementària

[11] UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA. *Ecologia Industrial Jornades*.

[http://www.antalya.uab.es/_c_ceambientals/xtei/XT_Ecologia_Industrial/jornades3, 3 d'octubre de 2005].

[12] MESVAL, *Establecimiento de bases científico-técnicas y de estrategias para la búsqueda de nuevas vías de valorización de residuos industriales en ámbitos regionales*, Barcelona 2004.

[13] THIRD MESVAL MEETING, *Results of Laboratory Valuation Assays, Design set of indicators: general results and Indicators Application*, Igualada, 12-13 Gener 2006.

[14] Generalitat de Catalunya, *Manual d'ecogestió 6: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies*, febrer 2002.

[15] Generalitat de Catalunya, *Manual d'ecogestió 8: Prevenció de la contaminació al sector d'adobament de la pell*, febrer 2002.

