

RESUM

El projecte que es presenta en aquest document, té com a finalitat l'estudi dels processos de sorció per a la separació sòlid – líquid, aplicats a l'eliminació de microcontaminants orgànics procedents d'efluents industrials, basant-se principalment en l'estudi detallat de la modelització d'aquests processos.

Per a poder realitzar una bona modelització, és bàsic estudiar tant la branca de l'equilibri com la de cinètica. Dins la part d'equilibri es realitzen les isoterms d'adsorció, les quals mostren la distribució de l'adsorbat entre la fase adsorbida i la solució a l'equilibri a una temperatura determinada. Segons quines són les hipòtesis inicials i les simplificacions realitzades, es poden trobar diferents expressions per al càlcul de les isoterms. Les més utilitzades, i conseqüentment les que s'han aplicat per als càlculs d'aquest projecte, són les isoterms de Langmuir, Freundlich, Temkin i Redlich – Peterson, havent-se creat una macro en entorn Excel per al càlcul còmode i eficaç de les tres primeres.

D'altra banda, també és necessari disposar d'un model matemàtic que descriu la cinètica del procés. La cinètica dels processos de sorció pot arribar a ser molt complexa en funció del model utilitzat, i tot i haver-ne estudiat diversos de diferent grau de complexitat, han estat els models HPDM i SPM els escollits per a calcular els dos paràmetres cinètics bàsics: el coeficient de difusió efectiu i el coeficient de transferència de matèria. Per altra banda, s'ha volgut aprofundir més en aquest camp, i s'ha realitzat un programa amb Maple utilitzant el model HSDM, el qual és molt més complex però a la vegada més fiable. Aquest programa informàtic s'ha creat amb l'objectiu de poder disposar d'una eina que permeti simular el comportament d'un sistema sense necessitat d'haver de realitzar un treball experimental previ.

Per últim s'ha realitzat un disseny molt bàsic de l'equipament necessari per a realitzar el tractament d'aigües mitjançant processos de sorció a escala de laboratori.

Els resultats obtinguts mostren que les dues isoterms que més s'ajusten a les dades experimentals són la de Langmuir i la de Temkin. Per altra banda, dins la part cinètica, s'ha pogut comprovar que l'etapa controlant de la velocitat depèn tant de l'adsorbat com de l'adsorbent que componen el sistema.

Cal tenir en compte que aquestes dades són una primera aproximació a la definició del dimensionament del tractament a escala pilot com a fase prèvia a la seva implementació a escala real.





SUMARI

RESUM.....	1
SUMARI	3
1. GLOSSARI.....	11
2. INTRODUCCIÓ.....	15
2.1. Objectius del projecte	15
2.2. Abast del projecte	15
3. EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓ AMBIENTAL.....	17
3.1. Els efluents industrials. Les aigües residuals	17
3.1.1. Els compostos fenòlics	18
3.1.2. Necessitats de reutilització de l'aigua a la indústria.....	19
3.1.3. Necessitat de reduir la càrrega contaminant de les aigües industrials	20
3.1.4. Impactes ambientals de les aigües residuals industrials.....	20
3.1.5. Legislació d'aigües.....	21
3.1.6. El marc legal dels contaminants de l'aigua	22
3.1.7. Tecnologies de tractament d'aigües residuals.....	22
4. PROCESSOS DE SEPARACIÓ SÒLID – LÍQUID: SORCIÓ	25
4.1. Introducció.....	25
4.2. Modelització del procés d'adsorció.....	26
4.2.1. Equilibri d'adsorció	26
4.2.2. Cinètica de l'adsorció.....	31
5. DESENVOLUPAMENT D'EINES DE CàLCUL DE PARÀMETRES D'EQUILIBRI I CINÈTICS.....	45
5.1. Obtenció de les isoterms d'adsorció	45
5.1.1. Creació de dues macros en entorn Excel per a l'obtenció de les isoterms de Langmuir, Freundlich i Temkin	45
5.1.2. Obtenció de la isoterma de Redlich- Peterson	46



5.2. Creació d'una macro en entorn Excel per al càlcul dels paràmetres cinètics (D_e i k) a partir del model de difusió de partícula homogènia (HPDM) i el model de nucli sense reaccionar (SPM)	47
5.3. Creació d'un programa amb Maple per a la simulació del comportament d'un sistema a partir del model HSDM	48
6. APLICACIÓ DE LES EINES DE CàLCUL A L'ESTUDI DE PROCESSOS DE SORCIÓ DE CONTAMINANTS ORGÀNICS AMB SUPORTS POLIMÈRICS	55
6.1. Macro en entorn Excel per al càlcul de les isoterms d'adsorció	55
6.1.1. Isothermes per al naftalensulfonat de sodi amb la resina MN200	55
6.1.2. Isothermes per a l'Àcid Red 14 amb la resina MN200	58
6.1.3. Isothermes per a l'Àcid Red 14 amb la resina MN300	60
6.1.4. Isothermes per al fenol amb la resina Aurix.....	63
6.2. Macro en entorn Excel per al càlcul dels paràmetres cinètics D_e i k_f	66
6.2.1. Resultats obtinguts per al fluoroantè amb la resina MN200.....	66
6.2.2. Resultats obtinguts per a l'antracè amb la resina MN200	68
6.2.3. Resultats obtinguts per al naftalè amb carbó actiu.....	70
6.2.4. Resultats obtinguts per a l'acetonaftalè amb carbó actiu	72
6.3. Aplicació del programa amb Maple per a la simulació del comportament d'un sistema a partir del model HSDM	74
6.3.1. Exemple d'aplicació del programa per a l'Àcid Yellow 117 (AY117).....	75
6.3.2. Estudi de la variació de les corbes de ruptura al canviar determinades variables d'entrada	78
6.4. Discussió dels resultats obtinguts a la part experimental.....	83
6.4.1. Estudis d'equilibri	83
6.4.2. Estudis de cinètica mitjançant els models HPDM i SPM.....	83
6.4.3. Estudis de cinètica mitjançant el model HSDM	84
7. DISSENY D'EQUIPAMENT DE LABORATORI PER A LA CARACTERITZACIÓ DE SISTEMES DE SORCIÓ	85
7.1. Disseny d'un equip de laboratori per a un sistema batch.....	85
7.2. Disseny d'un equip de laboratori per a un sistema en columna.....	88



8. AVALUACIÓ ECONÒMICA DEL PROJECTE	95
CONCLUSIONS.....	99
AGRAÏMENTS	101
BIBLIOGRAFIA	103
Referències bibliogràfiques.....	103
Bibliografia complementària.....	106



ÍNDIX DE FIGURES

Fig. 3.1. Etapes habituals del procés de tractament d'aigües residuals	22
Fig. 4.1. Diferents processos de sorció.....	25
Fig. 4.2. Esquema dels mecanismes d'adsorció en un material porós	32
Fig. 6.1. Isoterma de Langmuir per al NaNS amb MN200	56
Fig. 6.2. Isoterma de Freundlich per al NaNS amb MN200	56
Fig. 6.3. Isoterma de Temkin per al NaNS amb MN200	57
Fig. 6.4. q experimental i q calculada per a cada isoterma versus C_{eq} pel cas del NaNS amb resina MN200.....	57
Fig. 6.5. Isoterma de Langmuir per a l'AR14 amb MN200.....	58
Fig. 6.6. Isoterma de Freundlich per a l'AR14 amb MN200.....	59
Fig. 6.7. Isoterma de Temkin per a l'AR14 amb MN200.....	59
Fig. 6.8. q experimental i q calculada per a cada isoterma versus C_{eq} pel cas de l'AR14 amb resina MN200.....	60
Fig. 6.9. Isoterma de Langmuir per a l'AR14 amb MN300.....	61
Fig. 6.10. Isoterma de Freundlich per a l'AR14 amb MN300.....	61
Fig. 6.11. Isoterma de Temkin per a l'AR14 amb MN300.....	62
Fig. 6.12. q experimental i q calculada per a cada isoterma versus C_{eq} pel cas de l'AR14 amb la resina MN300.....	62
Fig. 6.13. Isoterma de Langmuir per al fenol amb la resina Aurix	64
Fig. 6.14. Isoterma de Freundlich per al fenol amb la resina Aurix.....	64
Fig. 6.15. Isoterma de Temkin per al fenol amb la resina Aurix.....	65
Fig. 6.16. q experimental i q calculada per a cada isoterma versus C_{eq} pel cas del fenol amb la resina Aurix	65
Fig. 6.17. Gràfic obtingut amb el model HPDM pel cas del fluoroantè amb resina MN200...67	



Fig. 6.18. Gràfic obtingut amb el model SPM pel cas del fluoroantè amb resina MN200 ...	68
Fig. 6.19. Gràfic obtingut amb el model HPDM pel cas de l'antracè amb resina MN200....	69
Fig. 6.20. Gràfic obtingut amb el model SPM pel cas de l'antracè amb resina MN200.....	70
Fig. 6.21. Gràfic obtingut amb el model HPDM pel cas del naftalè amb carbó actiu.....	71
Fig. 6.22. Gràfic obtingut amb el model SPM pel cas del naftalè amb carbó actiu	72
Fig. 6.23. Gràfic obtingut amb el model HPDM pel cas de l'acetonafalè amb carbó actiu .	73
Fig. 6.24. Gràfic obtingut amb el model SPM pel cas de l'acetonafalè amb carbó actiu....	74
Fig. 6.25. Gràfic de C/C_0 (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117.....	76
Fig. 6.26. Gràfic de C (kg/m^3) (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117	76
Fig. 6.27. Gràfic de q (g/kg) (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117.....	76
Fig. 6.28. Gràfic de C_s (kg/m^3) (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117.....	77
Fig. 6.29. Gràfic de q_s (g/kg) (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117.....	77
Fig. 6.30. Variació de les corbes de ruptura de l'AC14 per a diferents valors de k_f	78
Fig. 6.31. Variació de les corbes de ruptura de l'AB80 per a diferents valors de k_f	79
Fig. 6.32. Variació de les corbes de ruptura de l'AR14 per a diferents valors de D_s	80
Fig. 6.33. Variació de les corbes de ruptura de l'AB80 per a diferents valors de D_s	81
Fig. 6.34. Variació de les corbes de ruptura de l'AR14 per a diferents valors de m.....	82
Fig. 6.35. Variació de les corbes de ruptura de l'AB80 per a diferents valors de m.....	83
Fig. 7.1. Agitadors més habituals per a reactors en batch (a) Agitador d'hèlix marina; (b) Turbina de pales planes; (c) Turbina de pales planes en disc; (d) Turbina de pales corbades; (e) Turbina de pales inclinades; (f) Turbina de làmines.....	86
Fig. 7.2. Esquema de disseny bàsic d'un reactor agitat	86
Fig. 7.3. Agitador rotatiu.....	87
Fig. 7.4. Columna treballant a co-corrent pel cas d'una resina d'intercanvi iònic	89
Fig. 7.5. Columna treballant a contracorrent pel cas d'una resina d'intercanvi iònic	89



Fig. 7.6. Esquema d'una columna utilitzada a escala de laboratori	91
Fig. 7.7. Esquema general d'una instal·lació per a treballar amb columna.....	92
Fig. 7.8. Corba de ruptura típica en una columna d'adsorció	93
Fig. 7.9. Corba de ruptura típica treballant en forma de pols.....	94



ÍNDEX DE TAULES

Taula 6.1. Dades de concentració introduïdes a la macro per al NaNS.....	55
Taula 6.2. Dades de concentració introduïdes a la macro per a l'AR14 amb MN200	58
Taula 6.3. Dades de concentració introduïdes a la macro per a l'AR14 amb MN300	60
Taula 6.4. Dades d'absorbància i factors de dilució introduïts a la macro per al fenol amb la resina Aurix.....	63
Taula 6.5. Paràmetres a introduir a la macro per al fluoroantè amb MN200.....	66
Taula 6.6. Paràmetres a introduir a la macro per al fluoroantè amb MN200.....	66
Taula 6.7. Paràmetres a introduir a la macro per a l'antracè amb MN200	68
Taula 6.8. Paràmetres a introduir a la macro per a l'antracè amb MN200	69
Taula 6.9. Paràmetres a introduir a la macro per al naftalè amb carbó actiu	70
Taula 6.10. Paràmetres a introduir a la macro per al naftalè amb carbó actiu	71
Taula 6.11. Paràmetres a introduir a la macro per a l'acetonafalè amb carbó actiu	72
Taula 6.12. Paràmetres a introduir a la macro per a l'acetonafalè amb carbó actiu	73
Taula 6.13. Variables d'entrada al programa pel cas de l'AY117.....	75
Taula 6.14. Dades per a l'AR14 per a l'estudi de la variació de k_f	78
Taula 6.15. Dades per a l'AB80 per a l'estudi de la variació de k_f	79
Taula 6.16. Dades per a l'AR14 per a l'estudi de la variació de D_s	79
Taula 6.17. Valors de C/C_0 al temps final per a les diferents D_s per a l'AR14.....	80
Taula 6.18. Dades per a l'AB80 per a l'estudi de la variació de D_s	80
Taula 6.19. Valors de C/C_0 al temps final per a les diferents D_s per a l'AB80.....	81
Taula 6.20. Dades per a l'AR14 per a l'estudi de la variació de m	82
Taula 6.21. Dades per a l'AB80 per a l'estudi de la variació de m	82
Taula 8.1. Costos de recursos humans	95



Taula 8.2. Costos de la part experimental	95
Taula 8.3. Altres costos	96
Taula 8.4. Pressupost total del projecte.....	97



1. GLOSSARI

a: coeficient estequiomètric

a_1 : paràmetre de la isoterma de Weber

a_2 : paràmetre de la isoterma de Weber

a_3 : paràmetre de la isoterma de Weber

a_4 : paràmetre de la isoterma de Weber

a_R : constant empírica de la isoterma de Redlich-Peterson

A: paràmetre de la isoterma de Temkin

A_p : àrea de la partícula (m^2)

Abs: absorbància (ua)

AB80: colorant Acid Blue 80

AR14: colorant Acid Red 14

AY117: colorant Acid Yellow 117

b: constant de la isoterma de Langmuir (mg/g)

B_i : nombre de Biot

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

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

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

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

C_s : concentració del solut a la fase líquida a la superfície de la partícula adsorbent (mg/L)

C_{S0} : concentració inicial del solut a la fase líquida a la superfície de la partícula adsorbent (mg/L)

CAG: Carbó actiu granular



CAP: Carbó actiu en pols

D_{AB} : difusivitat del solut A en el dissolvent B (m^2/s)

D_C : diàmetre de la columna (m)

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

D_M : difusivitat molecular dels ions de la dissolució (m^2/s)

D_p : coeficient de difusió en els porus (m^2/s)

D_s : coeficient de difusió superficial del solut (m^2/s)

EBCT: temps de contacte en llit buit (s)

H: alçada ocupada per l'adsorbent (m)

HPDM: Model de difusió de partícula homogènia

HSDM: Model de difusió en un sòlid homogeni

k_B : constant de la isoterma de BET

K_{eq} : constant d'equilibri d'una reacció química

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

k_F : constant de la isoterma de Freundlich

K_H : coeficient de la llei de Henry (L/g)

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

k_R : constant empírica de la isoterma de Redlich-Peterson

k_T : constant de la isoterma de Temkin

L: longitud de la columna (m)

M: quantitat d'adsorbent en la columna (g)

M_B : pes molecular del dissolvent B (g/mol)



n : paràmetre empíric de la isoterma de Freundlich (adimensional)

NaNS: Naftalensulfonat de sodi

ppm: parts per milió

q : concentració de solut a la fase sòlida (mg/g)

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

q_s : concentració de solut a la superfície de la partícula (mg/g)

$\bar{q}(t)$: quantitat mitjana de solut a la fase sòlida en un determinat instant (mg/g)

Q : cabal de l'efluent (m^3/s)

r : distància radial des del centre de la partícula (m)

R : radi de la partícula adsorbent (m)

R' : constant dels gasos ideals ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)

Re : nombre de Reynolds (adimensional)

S : secció de pas de la columna (m^2)

Sc : nombre de Schmidt (adimensional)

Sh : nombre de Sherwood (adimensional)

SPM: Model de nucli sense reaccionar

t : temps (s)

T : temperatura (K)

v : velocitat intersticial del fluid (m/s)

v_{bA} : volum molar del solut A a la seva temperatura normal d'ebullició

V : volum de la dissolució (L)

V_p : volum de la partícula (m^3)



V_M : volum de partícules d'adsorbent humit (mL)

X : conversió (adimensional)

z : distància axial en la columna (m)

Z : paràmetre empíric de la isoterma de Langmuir-Freundlich

β : constant empírica de la isoterma de Redlich-Peterson

ε : porositat del llit fix (adimensional)

η : distància adimensional

λ : longitud d'ona (nm)

μ_{AB} : viscositat

ρ : densitat aparent de l'adsorbent (g/L)

ρ_b : densitat de la solució líquida (g/L)

τ : temps adimensional (adimensional)

τ' : factor de tortuositat (adimensional)

ψ_B : paràmetre d'associació pel dissolvent



2. INTRODUCCIÓ

2.1. Objectius del projecte

El gran creixement de les indústries suposa una gran concentració de les demandes d'aigua. Per fer front a aquest repte, les empreses responsables del subministrament es veuen obligades a augmentar les seves captacions, i han d'anar a buscar l'aigua cada vegada més lluny dels nuclis industrials.

Paral·lelament al progressiu augment de la demanda, cal fer front a la creixent contaminació de les aigües, que fa que es degradi la qualitat de les reserves naturals i s'agregui el problema de la disponibilitat de l'aigua. Actualment, la majoria de les aigües continentals estan contaminades per la presència d'electròlits i baixes concentracions de contaminants orgànics, i la causa és el continu abocament de volums elevats d'efluents, de tot tipus de residus agrícoles, industrials i urbans a rius i llacs.

Entre les opcions de tractament per a aprofitar al màxim els recursos d'aigua a la indústria, és necessari disposar de tecnologies que eliminin aquests contaminants orgànics que es troben a concentracions baixes. Entre elles, els processos de sorció s'han mostrat com a una bona alternativa als processos de membranes, ja que els primers són més econòmics.

L'objectiu principal d'aquest projecte és desenvolupar eines de càlcul que facilitin l'anàlisi detallada dels processos de sorció per a l'eliminació de microcontaminants orgànics de les aigües residuals, obtenint finalment una eina que faciliti el seu estudi a escala laboratori. Aquesta eina permetrà calcular de manera senzilla els paràmetres d'equilibri i cinètics d'adsorció i, posteriorment, es podran realitzar simulacions per a predir el comportament d'aquestes substàncies provinents d'efluents industrials un cop sotmeses a processos de sorció.

2.2. Abast del projecte

L'abast del present projecte és definir i validar procediments experimentals i de càlcul que permetin avaluar sorbents en l'eliminació de contaminants orgànics, és a dir, el poder caracteritzar el comportament solvent/solut sota diferents condicions experimentals, determinant els diferents paràmetres d'equilibri i cinètics. Aquestes eines permeten simular el comportament a escala pilot d'aquests sistemes estudiats inicialment a escala de laboratori.





3. EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓ AMBIENTAL

El grau de desenvolupament de la societat actual, les grans concentracions urbanes i industrials derivades del ràpid creixement de la població i la necessitat d'un avenç tecnològic constant han derivat en la introducció de substàncies i/o energia en el medi que poden causar danys en la salut humana, perjudicar els sistemes naturals i interferir en els usos legítims del medi ambient. Això és el que s'entén per *contaminació ambiental* [Alloway, 1993].

Al llarg dels anys, han estat diverses les consideracions que s'han fet en vers aquests contaminants. Inicialment es va considerar que podien ser assimilats per la pròpia naturalesa, però el seu creixement exponencial i el descobriment de la persistència i bioacumulació d'alguns d'ells va desembocar, durant els anys 60 i 70, en la prohibició de la producció de determinades substàncies o a la limitació del seu ús [Orozco, 2003]. A partir d'aleshores, va ser necessària la implantació de polítiques de control de les substàncies tòxiques, tenint en compte els principals contaminants i establint els límits màxims permesos d'aquests a les diferents matrius ambientals (aire, aigua i sòl).

3.1. Els efluent industrials. Les aigües residuals

El problema dels efluent industrials està íntimament relacionat amb la contaminació ambiental, ja que en constitueix una de les seves principals causes. La denominació d'efluent industrials s'aplica a un conjunt molt variat de residus obtinguts com a conseqüència d'una activitat industrial, i el contingut en matèria contaminant d'aquests efluent pot variar molt en funció del tipus d'indústria de la qual procedeixen. Les característiques dels abocaments dels principals grups industrials s'indiquen a la Taula A.1 de l'Annex A.1 , en la qual s'hi presenten els cabals, així com les principals càrregues contaminants referides a la producció unitària. Aquestes càrregues són les que es tindrien si els abocaments no fossin tractats abans de la seva descàrrega i serveixen per a estimar la importància ambiental d'una indústria. D'altra banda, la classificació de les indústries en funció del grau de contaminació dels seus abocaments queda reflectida a la Figura A.1 de l'Annex A.2.

Les aigües residuals són un dels tipus d'efluent industrial més estudiats actualment. Els principals contaminants que pot tenir una aigua es poden classificar segons la Taula A.2 de l'Annex A3. Els contaminants més destacats dins els efluent de la indústria són els *compostos fenòlics*.



3.1.1. Compostos fenòlics

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

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

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

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

Pel que fa a les seves aplicacions, el fenol és present en nombrosos processos industrials. El seu ús majoritari és com a intermedi sintètic en la producció de resines fenòliques, però també s'utilitza com a preservador en la manufactura de pells, tèxtils, plàstics, olis lubricants, productes d'automoció, pintures o vernissos o en el procés de refinat del petroli, entre altres [Who, 1994]. A més a més, el fenol és també un gran agent desinfectant i bactericida, de manera que és habitual trobar-lo en locions netejadores de la boca, en cremes d'afaitar i altres productes amb finalitats no sanitàries. També s'ha utilitzat com a plaguicida i intervé com a matèria primera en la producció de certs preparats farmacèutics, com per exemple l'aspirina.



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

El pentaclorofenol es troba en forma de cristalls incoloros similars a agulles o bé sòlid amb diverses formes d'olor característic. Es tracta d'un hidrocarbur halogenat d'una elevada toxicitat i molt persistent.

Pel que fa a les vies d'exposició, es pot absorbir per inhalació, a través de la pell i per ingestió. Inhalar pentaclorofenol pot produir tos, vertigen, somnolència, mal de cap, dificultat respiratòria i mal de coll. En referència als efectes d'aquesta substància a la pell, és important destacar que aquesta el pot absorbir de manera que es torna molt vermella i poden sortir ampolles. Finalment, la ingesta de pentaclorofenol pot causar diarrea, vòmits, nàusees i fins i tot la pèrdua del coneixement [www.mtas.es/insht].

Cal comentar també que el pentaclorofenol té greus efectes a llarg termini: és mutagen, causa alteracions en els sistemes immunològic i endocrí, augmenta la susceptibilitat a infeccions i altera les funcions reproductives.

Aquest compost halogenat s'ha utilitzat com a herbicida, insecticida, algicida, bactericida, per al manteniment de la fusta o també com a agent antimicrobià en diversos productes [Wall i Stratton, 1994; RIPQPT, 1988]. Degut a les seves múltiples utilitats, el pentaclorofenol s'ha utilitzat en grans quantitats i hi ha evidències que ha causat efectes adversos en la salut dels humans, en els animals i també en els ecosistemes.

3.1.2. Necessitats de reutilització de l'aigua a la indústria

L'aigua disponible al planeta és molt superior al total consumit per la població. Tot i així, la distribució és extremadament desigual i no està d'acord, en la majoria dels casos, amb la població i les necessitats industrials i agrícoles. Així doncs, s'ha d'intentar reutilitzar l'aigua sempre que sigui possible, aplicant prèviament els processos necessaris perquè sigui apte per a tornar-la a fer servir.



Moltes indústries desestimen la utilització dels efluent residuals per a aplicacions posteriors. Les raons que s'hi donen són des d'una manca d'informació per part dels responsables de producció i dels gestors de l'aigua, fins a determinats problemes tècnics que fan impossible la seva reutilització. La realitat pot ser molt diferent, perquè moltes vegades pesen més les raons de tipus estètic que les purament tècniques, cosa que fa que hi hagi un cert rebuig a acceptar l'aigua reutilitzada com una font potencial de subministrament per a determinats usos [Institut Català de l'Energia, 1994].

D'altra banda, la reutilització de l'aigua residual pot constituir un element de gran interès per a la gestió dels recursos hidràulics. Actualment hi ha la tecnologia que permet, en bona part, reciclar les aigües depurades; però el seu cost encara és massa elevat i només es pot considerar en aquelles indústries que pateixen restriccions o bé tenen un cost de subministrament que ho pot fer rendible [Institut Català de l'Energia, 1994].

3.1.3. Necessitat de reduir la càrrega contaminant de les aigües industrials

La reducció de la càrrega contaminant és un dels passos que cal dur a terme per a una bona gestió de l'aigua. Qualsevol esforç per reduir focus contaminants aporta, d'una banda, un estalvi econòmic i, de l'altra, una reducció de l'impacte ambiental sobre el medi.

Hi ha diverses solucions que permeten reduir aquesta contaminació de les aigües, tals com canvis en el procés de producció, segregació d'efluents, homogeneïtzació d'aquests i reutilització i substitució de productes.

3.1.4. Impactes ambientals de les aigües residuals industrials

Les aigües residuals industrials poden tenir diferents impactes ambientals des del moment de la seva generació fins a la seva disposició final. Els impactes ocasionats a l'origen dels abocaments estan relacionats amb la seguretat industrial, ja que el maneigament inadequat dels residus líquids industrials pot generar accidents de treball o malalties professionals ocasionades per la inhalació de vapors de substàncies potencialment tòxiques o cancerígenes. D'altra banda, també poden generar males olors que afectin als treballadors i a la comunitat. Una vegada aquests efluent són transportats fora de l'empresa, quan són abocats a la xarxa de clavegueram, poden afectar al seu funcionament si contenen substàncies corrosives que ataquin unions i estructures de ciment. Si tenen continguts elevats d'olis i grasses o de sòlids que s'acumulen poden ocasionar reduccions del diàmetre efectiu de les canonades i eventualment el seu taponament [www.minambiente.gov.co/].



Quan les aigües residuals són portades a una planta per al seu tractament, es presenta un impacte ambiental positiu ja que es remouen diferents substàncies contaminants abans de l'abocament final. D'altra banda, però, també es poden generar alguns impactes negatius associats amb aspectes paisatgístics, proliferació de plagues i generació d'olors, entre d'altres. Addicionalment, quan les aigües residuals són descarregades sense tractament, es pot afectar l'equilibri biològic tant en les aigües com en el fang del fons, especialment si es tenen descàrregues amb altes temperatures, detergents, altes càrregues orgàniques o amb substàncies potencialment tòxiques, teratològiques, mutagèniques i/o cancerígenes [www.minambiente.gov.co/]. Les substàncies tòxiques són aquelles que causen un deteriorament biològic, i són el grup més extens de tots. Les substàncies teratològiques són capaces de produir malformacions en el procés normal de reproducció per augment de la mortalitat o per defectes a la descendència. Les substàncies mutagèniques condueixen a canvis genètics hereditaris. Finalment, els compostos cancerígens són aquells que provoquen alteracions en la regulació del creixement i la replicació de les cèl·lules [Connell, 1997].

D'altra banda, si l'abocament es fa sobre el sòl, els àcids, bases, sals, olis i grasses que hi poden ser presents poden alterar les característiques d'aquest terra, provocant processos d'erosió o salinització.

3.1.5. Legislació d'aigües

La legislació d'aigües actual pot subdividir-se en nou blocs temàtics generals [www.gencat.es]:

- Bloc de constitucionalitat
- Normativa general d'aigües
- Normativa relativa a la planificació i programació
- Normativa sobre organització administrativa de l'aigua
- Normativa relativa a l'aprofitament, utilització, regulació i protecció
- Normativa relativa a la concessió de subvencions i atribució de fons
- Normativa relativa al règim econòmic - financer de l'ACA
- Normativa relativa a la prevenció i control de la contaminació
- Normativa incidental

D'altra banda, la normativa d'aigües també pot dividir-se en funció de l'administració a la qual pertany i l'àmbit en el qual és vigent. Des d'aquest punt de vista, podem dividir la legislació en local, autonòmica, estatal i europea. A l'Annex B hi ha descrites les diferents lleis aplicables en cadascun d'aquests àmbits, i un breu resum de cadascuna d'elles.



3.1.6. El marc legal dels contaminants de l'aigua

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

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

A la presència individual d'aquestes substàncies, cal afegir el fet que es presenten de manera conjunta formant mescleres complexes els efectes de les quals són molt més difícils d'avaluar. De fet, dins els problemes mediambientals que ocasionen la contaminació, els abocaments d'aigües residuals constitueixen actualment un dels principals problemes, tal i com posa de manifest el "Llibre Blanc de l'aigua a Espanya".

3.1.7. Tecnologies de tractament d'aigües residuals

Les tecnologies utilitzades per al tractament d'aigües residuals depenen del punt del

tractament en el qual es troben. A la Figura 3.1 es pot veure quines són les parts principals d'una estació de tractament d'aigua:

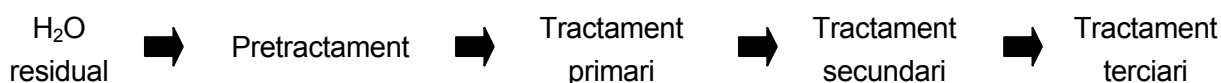


Fig. 3.1. Etapes habituals del procés de tractament d'aigües residuals



a) Pretractament

El pretractament inclou processos físics i fisicoquímics dedicats a eliminar sòlids grans i sedimentables. Els processos més habituals són el desbast mitjançant reixes o tamisos, les sorreses, la dilaceració i la homogeneïtzació mitjançant dipòsits pulmó.

b) Tractament primari

Aquest tractament inclou els processos químics de coagulació i floculació, així com també el procés físic de decantació i flotació. Dins d'aquest tractament cal destacar el sedimentador primari, el qual elimina bona part dels sòlids en suspensió que conté l'aigua residual, així com també part de la DBO.

c) Tractament secundari

En el tractament secundari hi trobem processos biològics on els microorganismes consumeixen la DBO que conté l'aigua residual, és a dir, degraden la matèria orgànica biodegradable. Els elements principals d'aquesta etapa són el reactor biològic i el sedimentador secundari.

d) Tractament avançat o terciari

Aquest tractament és complementari i opcional en funció del grau de contaminació de l'aigua, així com també del nivell de puresa al qual es vol arribar. Els tractaments terciaris més habituals són:

- Els sistemes biològics de nitrificació (aeròbic) i desnitrificació (anaeròbic);
- Els sistemes biològics d'eliminació de fosfats (processos de membrana i de flotació);
- Processos de sorció;
- Desinfecció amb oxidants, com poden ser el clor o l'ozó;
- Oxidació química mitjançant oxidants forts com el peròxid d'hidrogen.

En el cas d'aigües residuals que contenen microcontaminants orgànics, és necessària l'aplicació d'un tractament terciari, i els més adequats són els processos de sorció. A continuació s'estudien amb més detall aquests processos.





4. PROCESSOS DE SEPARACIÓ SÒLID – LÍQUID: SORCIÓ

4.1. Introducció

El procés de sorció és un dels més eficaços per a la separació sòlid - líquid i, en conseqüència, un dels més utilitzats per a l'eliminació de microcontaminants orgànics de l'aigua.

La sorció pot definir-se com el conjunt de tres processos de separació: adsorció, absorció i intercanvi iònic. Aquests processos estan representats a la Figura 4.1:

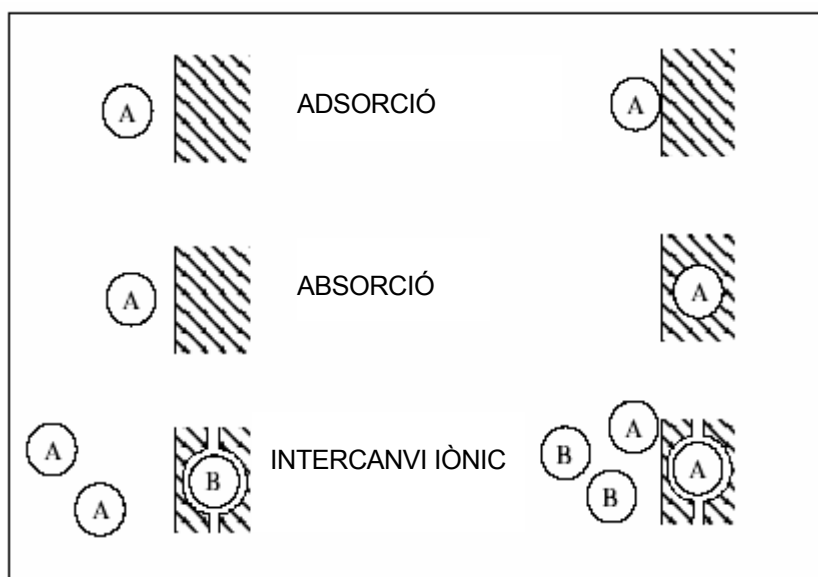


Fig. 4.1. Diferents processos de sorció

L'adsorció és un procés mitjançant el qual s'extreu un sòlid d'una fase i es concentra a la superfície d'una altra. En canvi, durant l'absorció el sòlid interpenetra gairebé uniformement amb les molècules d'una segona fase, tot formant-se una solució. El procés de canvi iònic suposa un intercanvi d'una substància o ió per una altra sobre la superfície del sòlid.

En aquest projecte s'ha estudiat la modelització dels processos de sorció, però s'ha cregut convenient realitzar un estudi teòric previ de l'intercanvi iònic i de l'adsorció, que són els dos processos més significatius. Aquest estudi es troba a l'Annex C.

A continuació es detalla l'estudi de l'equilibri i cinètica dels processos de sorció, que són els dos aspectes fonamentals per a una bona modelització.



4.2. Modelització del procés d'adsorció

En el procés d'adsorció hi intervenen varis factors: la difusió interna, la difusió externa, la fixació superficial i la transferència de matèria en el sistema. Per a poder modelitzar aquest procés és necessari realitzar l'estudi tant de l'equilibri com de la cinètica de l'adsorció. Mitjançant les dades d'equilibri es poden determinar les capacitats del material per adsorbir les diverses molècules, i a través dels estudis cinètics es pot conèixer la velocitat d'adsorció, que és un factor fortament determinant en l'eficàcia d'un sistema d'adsorció.

4.2.1. Equilibri d'adsorció

Durant l'adsorció en un sistema sòlid - líquid, l'adsorbat passa del si de la dissolució líquida a l'interior dels porus de l'adsorbent. A mesura que l'adsorció avança, la concentració de l'adsorbat en la fase líquida disminueix, augmentant la corresponent a la fase adsorbida. Lògicament, la velocitat de la transferència disminueix a mesura que ho fa també la diferència de concentracions entre ambdues fases. Després d'un temps de contacte suficientment llarg, s'estableix un equilibri dinàmic a la superfície de l'adsorbent entre les molècules d'adsorbat que romanen en la fase líquida i les que han estat adsorbides en la fase sòlida. Aquesta distribució de l'adsorbat entre la fase líquida i la sòlida representa l'*equilibri d'adsorció*, que és funció d'una sèrie de paràmetres tals com la concentració i naturalesa de l'adsorbat (o adsorbats), la naturalesa del dissolvent, la temperatura o el pH. Les representacions gràfiques o analítiques d'aquesta distribució constitueixen les corbes o equacions d'equilibri, respectivament, les quals s'anomenen també "*isotermes d'equilibri*", ja que es refereixen a temperatures determinades [Marijuan de Santiago, 1988].

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

Aquest treball es centra en les isotermes d'adsorció d'un sol component, concretament en els models lineal, de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, Langmuir-Freundlich, BET i Weber.



a) Isoterma lineal

L'expressió més simplificada correspon al cas d'isoterma lineal, coneguda també com a llei de Henry. Aquesta isoterma s'aplica bàsicament en sistemes amb concentracions baixes d'adsorbat a la fase líquida, on les molècules adsorbides es troben separades de la superfície d'adsorbent, de manera que cap d'elles no interacciona ni influeix en l'adsorció de les altres.

La llei de Henry es basa en la suposició que la quantitat de solut adsorbida és directament proporcional a la seva concentració en el fluid, de manera que l'equació que s'obté és:

$$q_e = K_H C_e \quad (\text{Eq. 4.1})$$

On q_e és la concentració de solut en la fase sòlida, és a dir, el pes del solut adsorbit (adsorbat) entre el pes de l'adsorbent (mg/g); K_H és el coeficient de la llei de Henry (L/g); C_e és la concentració d'equilibri del solut a la solució (mg/L).

b) Isoterma de Langmuir

El model de Langmuir és el primer model teòric que es va proposar. Considera un equilibri d'adsorció dinàmic en el qual unes molècules d'adsorbat es van unint a la superfície del sòlid mentre se'n desorbeixen d'altres i s'assoleix l'equilibri quan s'iguolen les velocitats dels dos processos. Aquest model presenta les consideracions següents:

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

L'equació d'aquesta isoterma és la següent:

$$q_e = \frac{k_L b C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

On q_e i C_e tenen el mateix significat que en la isoterma lineal; k_L és la constant d'equilibri (L d'adsorbent/mg d'adsorbat); b és una constant que representa el cobriment en monocapa per unitat de pes d'adsorbent (mg d'adsorbat/g d'adsorbent).



L'Equació 4.2 pot escriure's també en forma lineal fent la inversa a ambdós membres de la fórmula:

$$1/q_e = (1/k_L b)(1/C_e) + (1/b) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

La representació de $1/q_e$ en funció de $1/C_e$ segons l'Equació 4.3 condueix a una línia recta, que permet la determinació dels paràmetres k_L i b a partir de la pendent i de la ordenada a l'origen, respectivament.

c) Isoterma de Freundlich

El model de Freundlich és el primer model empíric que es va utilitzar amb èxit per al cas de l'adsorció en sistemes sòlid/líquid, i la seva expressió matemàtica és molt indicada per al desenvolupament de models cinètics. Les suposicions fetes són les descrites a continuació:

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

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

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

On q_e i C_e tenen el mateix significat que en la isoterma lineal; k_F és un paràmetre funció de la naturalesa del sistema adsorbent/adsorbat i de la superfície específica del primer; n és un paràmetre empíric que representa la magnitud de les interaccions sobre l'adsorbent.

L'Equació 4.4 pot tornar a escriure's en forma lineal agafant logaritmes a ambdós membres:

$$\log q_e = (1/n) \log C_e + \log k_F \quad (\text{Eq. 4.5})$$

L'Equació 4.5 indica que una representació logarítmica de q_e en funció de C_e condueix a una línia recta que permet la determinació dels paràmetres n i k_f a partir de la pendent i de l'ordenada per a $C_e=1$.

d) Isoterma de Redlich-Peterson

Aquesta isoterma és més general que la de Freundlich i Langmuir. Les suposicions fetes són



les següents:

- L'adsorció es dona en superfícies heterogènies;
- Es pot retenir més d'una capa de molècules d'adsorbent.

La isoterma de Redlich-Peterson estableix una equació d'equilibri de la forma:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}, \text{ amb } \beta \leq 1 \quad (\text{Eq. 4.6})$$

On q_e i C_e tenen el mateix significat que abans, i k_R , a_R i β són constants empíriques a determinar.

Quan $\beta = 1$, l'equació resultant és la de Langmuir. D'altra banda, quan $\beta = 0$, és a dir, per baixes concentracions d'adsorbat, l'Equació 4.6 coincideix amb la Llei de Henry.

Si es linealitzava l'Equació 4.6 s'obté el resultat següent:

$$\ln\left(a_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \ln k_R + \beta \ln C_e \quad (\text{Eq. 4.7})$$

e) Isoterma de Temkin

Les suposicions fetes a l'hora de representar aquesta isoterma són les següents:

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

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

$$q_e = \frac{R'T}{k_T} \ln(AC_e) \quad (\text{Eq. 4.8})$$

On q_e i C_e tenen el mateix significat que abans, R' és la constant dels gasos ideals amb valor 8,314 J/mol·K, T és la temperatura (K) i A i k_T són paràmetres a determinar.

L'Equació 4.8 pot linealitzar-se, i llavors s'expressa com:

$$q_e = B \ln A + B \ln(C_e) \quad (\text{Eq. 4.9})$$



On:

$$B = \frac{R'T}{b} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

f) Isoterma de Langmuir-Freundlich

Aquesta equació intenta aprofitar el bon ajust generalment aconseguit amb la isoterma de Freundlich donant consistència termodinàmica a l'equació proposada.

La isoterma de Langmuir-Freundlich ve donada per l'expressió següent:

$$q_e = \frac{(k_L C_e)^Z b}{1 + (k_L C_e)^Z} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

On q_e , C_e , b i k tenen el mateix significat que en la isoterma de Langmuir; Z és un paràmetre empíric.

g) Isoterma de BET

BET correspon a les inicials de Brunauer, Emmet i Teller, que són els que desenvoluparen aquest model. Per a formular l'equació de BET es fan les suposicions següents:

- Les capes de molècules s'adsorbeixen a la part superior de les capes de molècules prèviament adsorbides;
- Cada capa s'adsorbeix d'acord amb el model de Langmuir.

La isoterma BET s'expressa mitjançant l'equació:

$$q_e = \frac{b k_B C_e}{(C_s - C_e) [1 + (k_B - 1) C_e / C_s]} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

On la constant b té el mateix significat que en la isoterma de Langmuir; k_B és una constant que es relaciona amb l'energia d'adsorció; C_s és la concentració del solut en la fase líquida a la superfície de la partícula (mg/L).

L'Equació 4.12 pot reagrupar-se en forma lineal tal i com segueix:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) q_e} = \frac{1}{k_B b} + \left(\frac{k_B - 1}{k_B b} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (\text{Eq. 4.13})$$



L'Equació 4.13 indica que la representació de $C_e/((C_s - C_e) q_e)$ en funció de C_e/C_s porta a una línia recta. Poden estimar-se les constants k i b a partir de la pendent i de l'ordenada en l'origen d'aquesta línia.

h) Isoterma de Weber

Pràcticament totes les equacions d'equilibri proposades expressen la concentració d'adsorbat en la fase adsorbida com una funció explícita de la concentració en la fase líquida, fet que implica que algunes expressions matemàtiques complexes tals com la de Langmuir o Prausnitz s'hagin de resoldre mitjançant un algoritme iteratiu per a poder calcular C_e a partir de q_e . A la isoterma de Weber, a diferència de la resta, apareix de forma explícita la concentració d'adsorbat en la dissolució.

La isoterma de Weber és una equació empírica que pot expressar-se de la manera següent:

$$C_e = a_1 q_e (a_2 (q_e)^{a_3} + a_4) \quad (\text{Eq. 4.14})$$

On a_1 , a_2 , a_3 i a_4 són quatre paràmetres a determinar.

Aquesta equació és útil per a un ampli rang de concentracions d'un gran nombre de sistemes sòlid/líquid, tot i que presenta l'inconvenient d'utilitzar quatre paràmetres, fet que implica una major complexitat a l'hora de manejar-la.

4.2.2. Cinètica de l'adsorció

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

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

- a) Transport del solut des de la fase líquida a la superfície exterior de la partícula a través de la capa límit que envolta la partícula (resistència del film extern o de difusió externa);
- b) Transport del sòlid dins de la partícula (difusió intraparticular o interna). El transport pot



portar-se a terme per difusió molecular a través de la solució en els porus (difusió porosa), per difusió al llarg de la superfície adsorbent (difusió superficial) o per difusió combinada;

c) Adsorció física o química del solut damunt de la superfície interna de la partícula.

Els passos de transport tenen lloc en sèrie, de forma que el pas més lent, anomenat pas *limitant de velocitat*, controla la velocitat del procés. Normalment, un model matemàtic sol ignorar l'etapa de reacció química perquè sempre és molt ràpida [Helfferich, 1962]. La Figura 4.2 mostra un esquema del model d'adsorció dins d'una partícula porosa:

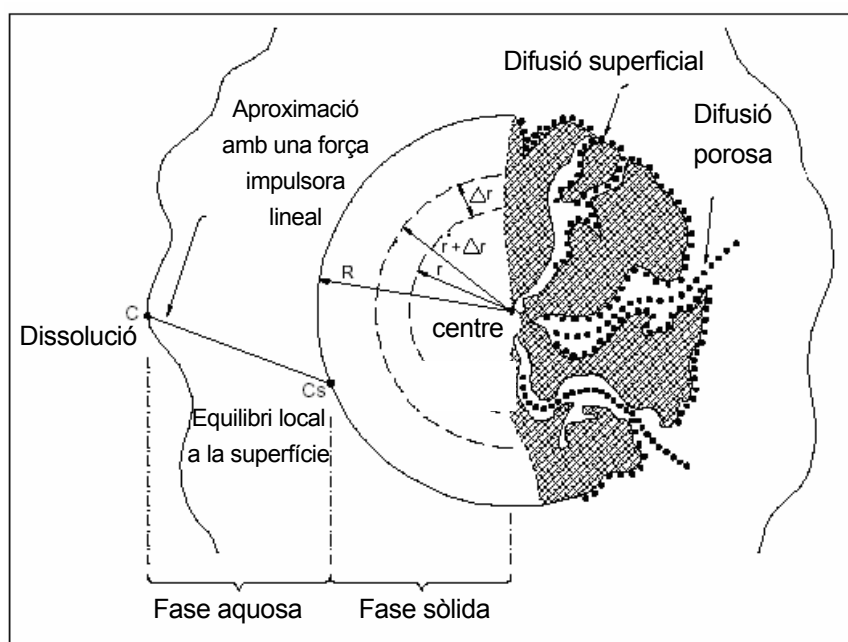


Fig. 4.2. Esquema dels mecanismes d'adsorció en un material porós [Serarols, 2001]

La velocitat amb la que es desenvolupa l'operació d'adsorció depèn de la transferència de les molècules de l'adsorbat des del si de la fase fluida fins als centres actius de les superfícies dels porus de les partícules d'adsorbent. La resistència a aquesta transferència pot considerar-se suma de les que aquestes molècules troben en les dues etapes successives següents:

a) Transferència de matèria a l'exterior de les partícules de l'adsorbent

Aquesta etapa presenta una resistència que es representa mitjançant un coeficient de transferència de matèria, k_f , que és funció de les propietats físiques del sistema i de les seves condicions fluidodinàmiques.



Existeix diversa bibliografia referent a la transferència de matèria sòlid/líquid, en la qual s'hi presenten correlacions per a la predicció d'aquestes coeficients de transferència de matèria. Tot i així, aquestes correlacions acostumen a tenir un ampli marge d'error, i se sol optar o bé per determinar una correlació d'aquest tipus en la pròpia instal·lació en la que es porta a terme l'experimentació sobre la cinètica d'adsorció, o bé per eliminar la resistència externa a la transferència de matèria, utilitzant condicions d'agitació idònies.

b) Difusió a l'interior del sòlid adsorbent. Migració superficial

En l'adsorció, l'etapa de difusió de les molècules d'adsorbat per l'interior dels porus d'adsorbent implica realment dos mecanismes: un de difusió ordinària de les molècules de l'adsorbat en el si del fluid que ocupa els porus de les partícules de l'adsorbent, el coeficient de difusió del qual es representa per D_p , i un altre de migració d'aquestes molècules una vegada adsorbides sobre la superfície dels porus, al que s'assigna un altre coeficient de difusió, representat per D_s . No obstant, aquest segon mecanisme sembla ser que és característic d'aquelles en els que el dissolvent és aigua [Marijuan de Santiago, 1988].

Tal i com ja s'ha comentat anteriorment, la difusió intraparticular pot estar governada per la difusió per porus, per la difusió superficial o bé per una combinació d'ambdues. Un dels models més utilitzats és el *HSDM* ("Homogeneous Surface Diffusion Model"), el qual considera que el fenomen d'adsorció es produeix a la superfície externa de la partícula, difonent-se a continuació l'adsorbat en la seva forma adsorbida.

c) Model de difusió en un sòlid homogeni (HSDM)

Aquest model, conegut de forma abreviada com a model homogeni, suposa que la partícula és homogènia, tot i que això no implica que no pugui aplicar-se a partícules que realment posseeixin estructura porosa heterogènia. Les assumpcions que es fan per aplicar aquest model són les següents:

- La partícula adsorbent (GAC) és un sòlid homogeni en el qual l'adsorbat és transportat mitjançant difusió superficial;
- La difusió en el porus té una contribució negligible en el transport de massa;
- Les partícules adsorbents són esferes idèntiques de radi R ;
- Una força lineal descriu la resistència al transport per la pel·lícula líquida a la superfície exterior de la partícula.

Aquest model es pot aplicar tant en el cas de tenir un sistema en columna, com un sistema en batch.



Model HSDM per a un sistema en columna

El balanç de matèria a la fase líquida és el següent:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} - 3 \frac{k_f}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (C - C_s) \quad (\text{Eq. 4.15})$$

Les condicions inicials i de contorn són:

$$t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad C = 0 \quad (\text{Eq. 4.16})$$

$$t \geq 0 \quad z = 0 \quad C = C_0 \quad (\text{Eq. 4.17})$$

Essent:

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

C_s = concentració del solut a la fase líquida a la superfície de la partícula (mg/L)

t = temps (s)

v = velocitat intersticial del fluid (m/s)

z = distància axial en la columna (m)

k_f = coeficient de transferència de matèria (m/s)

R = radi de la partícula (m)

ε = porositat del llit fix

L = longitud de la columna (m)

C₀ = concentració del solut inicial a la fase líquida (mg/L)

La concentració de solut a l'interior de la partícula a una distància *r* des del centre i a un temps *t* ve definida per q_i(*r*,*t*) i la variació de q_i amb la distància i amb el temps ve governada per l'equació de difusió:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (\text{Eq. 4.18})$$

Les condicions inicials i de contorn són:

$$t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad q = 0 \quad (\text{Eq. 4.19})$$



$$t \geq 0 \quad r = 0 \quad \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{Eq. 4.20})$$

$$t \geq 0 \quad r = R \quad D_s \rho \frac{\partial q}{\partial r} = k_f (C - C_s) \quad (\text{Eq. 4.21})$$

$$r = R \quad q_s = f(C_s) \quad (\text{Eq. 4.22})$$

Essent:

q = concentració de solut a la fase sòlida (mg/g)

D_s = coeficient de difusió superficial del solut (m^2/s)

r = distància radial des del centre de la partícula (m)

ρ = densitat aparent de l'adsorbent (g/L)

q_s = concentració de solut a la superfície de la partícula (mg/g)

C_s = concentració del solut a la fase líquida a la superfície de la partícula (mg/L)

Si es considera que la concentració a dins la columna és uniforme, l'equació 4.15 es converteix en la següent:

$$\frac{dC}{dt} = -3 \frac{k_f}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (C - C_s) \quad (\text{Eq. 4.23})$$

Les condicions inicials són:

$$t = 0 \quad C = C_0 \quad (\text{Eq. 4.24})$$

Una altra equació requerida en el model és la que descriu la concentració del solut:

$$C(t) = C_0 - \left(\frac{M}{V} \right) \bar{q}(t) \quad (\text{Eq. 4.25})$$

Essent:

$C(t)$ = concentració del solut mesurada en el temps t (mg/L)

C_0 = concentració del solut inicial a la fase líquida (mg/L)

M = quantitat d'adsorbent en la columna (g)

V = volum de la dissolució (L)

$\bar{q}(t)$ = quantitat mitjana de solut a la fase sòlida en un determinat instant (mg/g)



D'altra banda, es pot definir $\bar{q}(t)$ com:

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(r,t) r^2 dr \quad (\text{Eq. 4.26})$$

Finalment, doncs, el sistema d'equacions obtingut és el següent:

$$C(t) = C_0 - \left(\frac{M}{V} \right) \bar{q}(t) \quad (\text{Eq. 4.27})$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (\text{Eq. 4.28})$$

Les condicions inicials i de contorn són:

$$t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad q = 0 \quad (\text{Eq. 4.29})$$

$$t \geq 0 \quad r = 0 \quad \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{Eq. 4.30})$$

$$t \geq 0 \quad r = R \quad D_s \rho \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=R} = k_f \frac{M}{V} (f(C(t)) - \bar{q}(t)) \quad (\text{Eq. 4.31})$$

L'Equació 4.31 s'obté tenint en compte l'Equació 4.27, la 4.21 i també tenint en compte la isoterma d'equilibri $\bar{q}_e = f(C_s)$.

Model HSDM per a un sistema en batch

En aquest cas, és necessària l'equació del balanç de matèria pel sistema de reactor batch per a descriure el procés d'adsorció.

La velocitat de canvi de concentracions de la fase sòlida és igual a la velocitat de la transferència de massa del solut des de la fase líquida a través de la pel·lícula. Aquesta igualtat pot representar-se amb l'equació següent:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{k_f A_p}{V_p \rho (1 - \varepsilon)} (C - C_s) \quad (\text{Eq. 4.32})$$



On:

A_p és l'àrea de la partícula (m^2)

V_p és el volum de la partícula (m^3)

La concentració mitjana de solut a la partícula, \bar{q} , ve donada per:

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(r,t) r^2 dr \quad (\text{Eq. 4.33})$$

Utilitzant $A_p = 4\pi R^2$, $V_p = (4/3)\pi R^3$, l'equació del balanç de matèria es redueix a la següent expressió:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3k_f}{R\rho(1-\varepsilon)} (C - C_s) \quad (\text{Eq. 4.34})$$

La concentració de solut a l'interior de la partícula a una distància r des del centre i a un temps t ve definida per $q_i(r,t)$ i la variació de q_i amb la distància i amb el temps ve governada per l'equació de difusió:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (\text{Eq. 4.35})$$

Les condicions de contorn són:

$$q(r,0) = 0 \quad (\text{Eq. 4.36})$$

$$q(R,t) = q_s(t) \quad (\text{Eq. 4.37})$$

En l'equació de difusió s'assumeix que el coeficient de difusió D_s és constant. La primera condició de contorn representa l'estat inicial de la partícula, mentre que la segona expressa la relació amb la qual la concentració a la superfície de la partícula varia amb el temps.

En aquest model es pot utilitzar qualsevol isoterma adequada per a representar les condicions d'equilibri.

No obstant, aquest model i les seves derivacions matemàtiques no estan restringides en aquesta forma particular de la isoterma. L'equació final requerida en el model és la que descriu la concentració del solut:



$$C = C_0 - (M/V)\bar{q} \quad (\text{Eq. 4.38})$$

El principal inconvenient del model HSDM és que no relaciona el procés de transferència de matèria amb l'estructura de la partícula, en funció de paràmetres tals com la seva àrea superficial i distribució de grandàries de porus.

d) Model de difusió en els porus [Gomez-Salazar et al, 2003]

Les suposicions del model són les següents:

- La difusió dels ions en els porus de les partícules és controlada per la resistència a la difusió per porus;
- No existeix difusió superficial;
- Les partícules tenen geometria esfèrica;
- La difusivitat en el porus és independent de la temperatura, de la concentració de ions i del pH de la solució;
- Existeix equilibri local entre l'adsorbat en el líquid dins dels porus i l'adsorbat a la fase adsorbida.

Model per a un reactor batch amb recirculació

L'equació macroscòpica que descriu el sistema és la següent:

$$V(C_0 - C) = M\bar{q} \quad (\text{Eq. 4.39})$$

L'equació de difusió en el porus és:

$$\left(\varepsilon + \rho \frac{\partial q}{\partial C_s} \right) \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. 4.40})$$

Les condicions de contorn són les següents:

$$C_s = 0, \quad t \leq 0, \quad 0 \leq r \leq R \quad (\text{Eq. 4.41})$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial r} = 0, \quad r = 0 \quad (\text{Eq. 4.42})$$

$$k_f(C - C_s) = D_p \frac{\partial C_s}{\partial r^2}, \quad r = R \quad (\text{Eq. 4.43})$$



On: \bar{q} és la concentració mitjana a la fase adsorbida del total de la partícula, i es determina:

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3} \int_0^R qr^2 dr \quad (\text{Eq. 4.44})$$

Essent:

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

$C(t)$: concentració de la fase líquida en un temps determinat (mg/L)

C_s : concentració del solut a la fase líquida a la superfície de la partícula (mg/L)

ε : porositat de l'adsorbent

ρ : densitat de l'adsorbent (g/L)

R : radi de la partícula adsorbent (m)

k_f : coeficient de transferència de massa a la pel·lícula (m/s)

$$Sh = \frac{k_f \cdot d_p}{D_M} \quad (\text{Eq. 4.45})$$

El nombre de Sherwood es pot obtenir mitjançant diverses correlacions experimentals, i la que s'utilitza és la correlació donada per *Wilson and Geankoplis*. A l'Annex D hi ha detallat el càlcul del coeficient de transferència de massa (k_f) mitjançant aquesta correlació.

D_p : coeficient de difusió en el porus, que s'assumeix:

$$D_p = \frac{\varepsilon D_M}{\tau'} \quad (\text{Eq. 4.46})$$

On: τ' és el factor de tortuositat, i D_M és la difusivitat molecular dels ions de la dissolució, la qual es pot obtenir amb l'Equació 4.47:

$$D_M = D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_{AB} \nu_{bA}^{0,6}} \quad (\text{Eq. 4.47})$$

On:

D_{AB} : difusivitat del solut A en el dissolvent B (m^2/s)

ψ_B : és un paràmetre d'associació pel dissolvent

M_B : pes molecular del dissolvent B (g/mol)

T : temperatura (K)

μ_{AB} : viscositat

ν_{bA} : volum molar del solut A a la seva temperatura normal d'ebullició



La concentració de solut a l'interior de la partícula, q , es pot calcular amb l'equació de Langmuir:

$$q = \frac{bk_L C}{1 + k_L C} \quad (\text{Eq. 4.48})$$

On:

k_L és la constant d'equilibri de Langmuir;

b és la constant de Langmuir.

A continuació es deriva l'equació de la isoterma de Langmuir respecte la concentració:

$$\frac{\partial q}{\partial C} = \frac{bk_L}{(1 + k_L C)^2} \quad (\text{Eq. 4.49})$$

D'aquesta manera ja es té el valor de $\frac{\partial q}{\partial C_s}$ i es pot substituir a l'Equació 4.39.

Model per a un sistema en columna en llit fix

En el cas de tenir un sistema en llit fix, les equacions que governen el sistema són les Equacions 4.40-4.43, juntament amb l'equació macroscòpica de conservació, que en aquest cas ve donada per:

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{3k_f}{R\rho} (C - C_s|_{r=R}) = 0 \quad (\text{Eq. 4.50})$$

Les condicions de contorn són:

$$C = 0, \quad z \geq 0, \quad t \leq 0 \quad (\text{Eq. 4.51})$$

$$C = C_0, \quad z = 0, \quad t > 0 \quad (\text{Eq. 4.52})$$

Essent:

ρ_b : densitat de la solució líquida (g/L)

v : velocitat intersticial del fluid (m/s)



e) Model de difusió paral·lel [Duong D. Do, 1998; Liu Baojian et al, 2006]

Les suposicions d'aquest model són:

- La difusió està controlada tant per la resistència a la difusió pels porus, com per la resistència a la difusió superficial;
- Les partícules tenen una geometria esfèrica;
- Tant la difusivitat en el porus com la superficial són independents de la posició, temps i concentració;
- Les molècules lliures en l'espai porós i les molècules adsorbides en qualsevol punt dins de la partícula estan en equilibri unes amb les altres fins i tot quan existeixen gradients de concentració dins de la partícula.

El balanç de matèria en el volum de la fase líquida és el següent:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{3}{R} \frac{V_M}{V} k_f (C - C_s|_{r=R_p}) \quad (\text{Eq. 4.53})$$

Les condicions inicials són:

$$t = 0 \quad C = C_0 \quad (\text{Eq. 4.54})$$

Essent:

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

C_s: concentració del solut a la fase líquida a la superfície de la partícula adsorbent (mg/mL)

R: radi de la partícula adsorbent (m)

k_f: coeficient de transferència de massa (m/s)

V_M: volum de partícules d'adsorbent humit (mL)

V: volum de solució (mL)

Pel que fa a la difusió a l'interior de les partícules, ve descrita per:

$$\varepsilon \frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) + \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. 4.55})$$

Les condicions inicials són:

$$t = 0 \quad C_s = 0 \quad q = 0 \quad (\text{Eq. 4.56})$$



I les de contorn:

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_s}{\partial r} = 0 \quad (\text{Eq. 4.57})$$

$$r = R \quad \varepsilon D_p \frac{\partial C_s}{\partial r} + D_s \frac{\partial q}{\partial r} = k_f (C - C_s|_{r=R}) \quad (\text{Eq. 4.58})$$

Essent:

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

C_s : concentració del solut a la fase líquida a la superfície de la partícula adsorbent (mg/mL)

q: concentració de solut a la fase sòlida (mg/g)

ε : porositat de l'adsorbent

R: radi de la partícula adsorbent (m)

D_p : coeficient de difusió en el porus (m^2/s)

D_s : coeficient de difusió superficial (m^2/s)

k_f : coeficient de transferència de massa (m/s)

La relació entre les concentracions de les dues fases ve donada per la isoterma escollida:

$$q = f(C) \quad (\text{Eq. 4.59})$$

D'altra banda, dos dels models més àmpliament utilitzats per a estudiar les dades d'intercanvi iònic són el *model de difusió de partícula homogènia* (HPDM) i el *model de nucli sense reaccionar* (SPM). Tot i que aquests dos models cinètics són més simples que els anteriors, moltes vegades s'utilitzen perquè noves tècniques d'anàlisi pels perfils de concentracions dins de partícules de resina [Liberti, 1977; Petruzzelli, 1987] revelen que fins hi tot les teories més sofisticades d'intercanvi iònic són a vegades incapaces de justificar la realitat física dels perfils de concentracions [Cortina, 2003].

f) Model de difusió de partícula homogènia (HPDM)

En aquest model, les espècies que estan inicialment a la dissolució han de difondre's a través de la pel·lícula líquida que envolta la partícula de resina, transferir-se a través de la interfase solució/partícula i difondre's dins de la partícula de resina. Les espècies dins de la resina experimenten simultàniament la mateixa seqüència en ordre invers.



Si la difusió dels ions des d'un volum infinit de solució fins a la partícula esfèrica intercanviadora se ions, és controlada per la *fase de la resina*, el model ve definit per l'equació següent:

$$X(t) = \left[1 - \exp \left[- \frac{\pi^2 D_e^2 t}{r^2} \right]^{1/2} \right] \quad (\text{Eq. 4.60})$$

La qual pot simplificar-se obtenint l'Equació 4.61:

$$- \ln(1 - X^2) = 2kt \quad (\text{Eq. 4.61})$$

$$\text{On: } k = \frac{D_e \pi^2}{R^2} \quad (\text{Eq. 4.62})$$

Essent:

X: conversió

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

R: radi de la partícula adsorbent (m)

t: temps (s)

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

$$X(t) = 1 - \exp \left[- \frac{3D_e C t}{RC_r} \right] \quad (\text{Eq. 4.63})$$

Si s'escriu l'Equació 4.63 de manera més simple, s'obté:

$$- \ln(1 - X) = K_{li} t \quad (\text{Eq. 4.64})$$

$$\text{On: } K_{li} = \frac{3D_e C}{RC_r} \quad (\text{Eq. 4.65})$$

Essent:

X: conversió

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

R: radi de la partícula adsorbent (m)

t: temps (s)

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



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

g) Model de nucli sense reaccionar (SPM)

Quan la porositat del polímer és petita i aquest és gairebé impermeable a la solució, la reacció pot ser descrita amb aquest model. En aquest cas la reacció es produeix primer a la superfície exterior de la partícula sòlida; després la zona de reacció es desplaça cap a l'interior del sòlid, deixant enrere el material completament convertit i sòlid inert. D'aquesta manera, durant la reacció existirà un nucli de material sense reaccionar, la mida del qual anirà disminuint a mesura que transcorre la reacció [Levenspiel, 1986].

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

Si controla la pel·lícula líquida:

$$X = \frac{3C_0 k_F}{aR C_{s0}} t \quad (\text{Eq. 4.66})$$

Quan controla la difusió a través de la capa reaccionant:

$$[3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X] = \frac{6D_e C_{A0}}{aR^2 C_{s0}} t \quad (\text{Eq. 4.67})$$

Finalment, *si el que controla és la reacció química:*

$$[1 - (1 - X)^{1/3}] = \frac{k_s C_{A0}}{R} t \quad (\text{Eq. 4.68})$$

Essent::

X: conversió

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

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

k_F : coeficient de transferència de massa de l'espècie A a través de la pel·lícula líquida (m/s)

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

R: radi de la partícula adsorbent (m)

t: temps (s)

a: coeficient estequiomètric



5. DESENVOLUPAMENT D'EINES DE CàLCUL DE PARÀMETRES D'EQUILIBRI I CINÈTICS

Tal i com ja s'ha vist anteriorment, per a poder estudiar els fenòmens de sorció es necessiten tant les dades d'equilibri com les dades cinètiques. L'objectiu principal d'aquest apartat és obtenir unes eines teòriques per tal de facilitar l'anàlisi d'aquestes dades, minimitzant així el temps i càlculs necessaris per al seu estudi.

5.1. Obtenció de les isoterms d'adsorció

5.1.1. Creació de dues macros en entorn Excel per a l'obtenció de les isoterms de Langmuir, Freundlich i Temkin

a) Macro genèrica

En aquest apartat s'ha creat una macro amb el programa Excel que permet obtenir les isoterms d'adsorció introduint les dades de concentració inicial i a l'equilibri, així com també el volum de dissolució i la massa de resina.

Per a poder obtenir les isoterms d'adsorció, és necessari conèixer tant la concentració d'equilibri com la concentració de solut a la fase sòlida de diferents patrons. Aquesta última variable es pot calcular a partir de la següent expressió:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (\text{Eq.5.1})$$

On:

q és la concentració de solut a la fase sòlida (mg solut/g resina);

C_e és la concentració d'equilibri (ppm);

C_0 és la concentració inicial a la fase líquida (ppm);

V és el volum de dissolució (L);

M és la massa d'adsorbent (g).

Un cop conegudes q i C_e , ja es pot procedir a fer la representació gràfica de les isoterms d'adsorció. En aquest apartat s'han estudiat tres models d'isoterms diferents: el model de Langmuir, el model de Freundlich i el model de Temkin. Aquestes són tres de les equacions més utilitzades en els estudis d'adsorció degut a la seva senzillesa.



b) Macro específica

A banda de la macro més genèrica, se n'ha creat una altra de més específica, pel cas en què les dades experimentals s'hagin obtingut mitjançant espectroscòpia. En aquest cas, tan sols és necessari introduir les dades d'absorbància de la dissolució inicial i de l'equilibri, la recta de calibrat del solut, la massa de resina i el volum de solució. La macro calcula les concentracions inicials i d'equilibri, i posteriorment segueix el mateix procediment que la macro anterior.

Per tal d'executar els programes anteriors de manera senzilla i clara, s'ha creat un llibre d'Excel amb dos fulls de càlcul, un per a la macro específica i un altre per a la general, on hi ha especificats els paràmetres que cal introduir; a l'Annex E es pot veure quina és la pantalla d'inici que es troba l'usuari a l'obrir l'Excel. Així doncs, en funció de la que es vulgui utilitzar cal anar al full corresponent, introduir les dades i prémer al teclat l'ordre corresponent a la macro escollida. L'ordre per executar la macro genèrica és *Ctrl+g*, mentre que per al cas de la macro específica, és *Ctrl+e*. És probable que s'obtinguin cel·les on aparegui la indicació d'error numèric; si es dóna aquest cas, l'usuari ha d'esborrar el contingut d'aquestes cel·les abans de visualitzar els resultats obtinguts, ja que sinó els valors de les variables de les isoterms no són els correctes.

Cal remarcar que, si es vol realitzar un segon càlcul amb la macro, s'han d'esborrar prèviament els resultats obtinguts anteriorment o tancar el programa sense desar els canvis i tornar-lo a obrir, ja que sinó es podria produir un funcionament erroni del programa. Si es desitja guardar un fitxer amb uns resultats concrets obtinguts, es recomana desar-lo amb un nom diferent per així poder disposar del programa inicial cada cop que es vulgui.

5.1.2. Obtenció de la isoterma de Redlich – Peterson

A part de les isoterms de Langmuir, Freundlich i Temkin comentades anteriorment, la isoterma de Redlich – Peterson és també una de les més utilitzades. En el cas d'aquesta isoterma, però, no s'ha realitzat cap macro en Excel degut a la seva complexitat; cal recordar que aquesta isoterma té tres paràmetres a determinar (k_R , a_R i β), i serà necessari iterar diverses vegades.

Per a realitzar el càlcul manual de l'isoterma de Redlich – Peterson, cal suposar inicialment un valor per al paràmetre d' a_R , de manera que k_R i β queden determinades mitjançant la regressió lineal de l'Equació 4.7. A continuació es calcula el nou valor de q a partir de la isoterma i es representa C_e vs q . A partir del coeficient de regressió de la recta, així com a partir del gràfic de C_e en front de la q experimental, s'itera el valor d' a_R fins a obtenir un resultat tal que el coeficient de regressió sigui suficientment elevat i el valor la q calculada tendeixi a la q experimental.

A l'Annex F.2 s'han realitzat quatre exemples de càlcul d'aquesta isoterma.



5.2. Creació d'una macro en entorn Excel per al càlcul dels paràmetres cinètics (D_e i k_f) a partir del model de difusió de partícula homogènia (HPDM) i el model de nucli sense reaccionar (SPM)

Tal i com s'ha comentat a l'Apartat 4.2.2, corresponent a la cinètica d'adsorció, dos dels models més senzills per a l'anàlisi de dades cinètiques són el model de difusió de partícula homogènia (HPDM) i el model de nucli sense reaccionar (SPM). En aquest apartat s'ha creat una macro per al càlcul del coeficient de difusió efectiu i el coeficient de transferència de massa a partir d'aquests dos models.

Les dades que s'han d'introduir inicialment al programa per l'usuari són valors de concentració en funció del temps, així com una sèrie de paràmetres del sistema que són els següents: massa d'adsorbent (g), volum de dissolució (L), radi de la partícula adsorbent (m), concentració inicial a la fase líquida (C_0 , ppm), concentració inicial del solut en la fase líquida a la superfície de la partícula adsorbent (C_{so} , ppm), concentració de solut a la fase líquida (C, ppm), concentració total del solut/s a la fase sòlida (C_r , ppm) i el coeficient estequiomètric (a). A l'Annex E.2, es pot veure quina és la pantalla inicial que es troba l'usuari quan obra el programa. Un cop introduïdes aquestes dades, per tal d'executar la macro cal prémer *Ctrl+d*. A continuació s'expliquen quins són els passos que realitza la macro.

Inicialment es calcula el valor de q mitjançant la següent expressió:

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t))(ppm) * Volum_solució(L)}{Massa_re \sin a(g)} \quad (Eq. 5.2)$$

Seguidament es procedeix al càlcul de la conversió X, que té com a expressió:

$$X(t) = \frac{q(t)}{q_{m\grave{a}x}} = \frac{q(t)}{q^{\infty}} \quad (Eq. 5.3)$$

Tal i com es pot veure, són dues les possibles expressions per al càlcul de la conversió. Actualment, ambdues possibilitats de càlcul són igualment acceptades per als diferents autors.

La diferència entre $q_{m\grave{a}x}$ i q^{∞} , es que la primera és la quantitat adsorbida màxima de l'experiment realitzat per a l'estudi cinètic, mentre que la segona ve definida per a aquella q màxima obtinguda quan s'han realitzat els càlculs d'isotermes. Tenint en compte aquestes definicions, es pot intuir que la conversió (X) calculada utilitzant la $q_{m\grave{a}x}$ tindrà valors entre 0 i 1, mentre que si s'obté a partir de la q^{∞} la conversió variarà entre 0 i un valor molt més petit que la unitat. En



aquest projecte es realitza el càlcul de la conversió tenint en compte la q_{\max} , de manera que la variable X variarà entre 0 i 1.

Aleshores, es representa gràficament la funció $F(X)$ per a cada cas en front del temps. Un cop s'obté la representació gràfica, es traça la línia de tendència per a cadascun dels casos i se'n troba l'equació. Finalment, a partir del pendent de la recta obtinguda, i coneixent els paràmetres corresponents que s'hauran introduït inicialment, es procedeix a calcular el coeficient de difusió efectiu o el coeficient de transferència de massa, en funció de cada cas. Per tal de veure quin és el model més adequat i quina és l'etapa controlant, cal fixar-se amb quin és el coeficient de correlació (R^2) per a cada cas.

Igual que succeeix en les macros de l'apartat d'equilibri, abans d'observar quins han estat els resultats obtinguts, cal suprimir el contingut de les cel·les on hi hagi algun error numèric.

Així doncs, un cop eliminats els valors d'error numèric, la macro donarà el coeficient de difusió efectiu o coeficient de transferència de massa per a cadascun dels casos, així com també dos gràfics, un pel model HPDM amb les regressions lineals per a les dues etapes corresponents a aquest model, i un pel model SPM amb les tres regressions corresponents a les tres etapes d'aquest.

5.3. Creació d'un programa amb Maple per a la simulació del comportament d'un sistema a partir del model HSDM

En aquest apartat es pretén crear un programa amb Maple per a realitzar una predicció del comportament d'un sistema a partir del model HSDM, el qual és un dels més utilitzats. Entre les dades de partida s'hi troben els valors dels paràmetres cinètics (D_e i k_f), els quals es poden obtenir a partir de les macros creades a l'Apartat 5.2, o bé es poden obtenir de la bibliografia.

A més a més de poder utilitzar el programa per a la predicció del comportament amb altres condicions, coneixent les dades experimentals d'un sistema, i partint dels valors de D_e i k_f obtinguts amb els models HPDM i SPM, es poden anar fent assajos de prova i error per a així poder estimar valors de D_e i k_f més propers als reals comparant els gràfics obtinguts a partir de la simulació amb els gràfics experimentals.

Hi ha diverses maneres d'escriure el model HSDM. Per a realitzar aquest apartat del projecte, s'ha escollit el model descrit per a Choy, Porter i McKay (1999), que correspon al model HSDM per a un sistema en batch descrit a l'Apartat 4.3.2 de cinètica.



Per a poder-ho resoldre de manera més còmode, s'utilitza el model amb variables adimensionals. Definint les següents variables adimensionals:

$$\tau = \frac{D_s t}{R^2} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

$$X = \frac{r}{R} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

I realitzant els canvis de variables adequats, s'obté el següent conjunt d'equacions adimensionals per a l'adsorció en un reactor batch:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial X^2} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

$$\varphi(0, \tau) = 0 = \varphi(X, 0) \quad (\text{Eq. 5.7})$$

$$\varphi(1, \tau) = q_s(\tau) \quad (\text{Eq. 5.8})$$

$$q_s = \frac{K_L C_s}{1 + a_L C_s} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

$$\bar{q}(\tau) = 3 \int_0^1 \varphi(X, \tau) X dX \quad (\text{Eq. 5.10})$$

$$\frac{d\bar{q}}{d\tau} = \frac{3k_f R}{D_s \rho(1 - \varepsilon_p)} (C - C_s) \quad (\text{Eq. 5.11})$$

$$C = C_0 - \left(\frac{M}{V} \right) \bar{q} \quad (\text{Eq. 5.12})$$

El problema matemàtic descrit anteriorment, requereix la resolució simultània de les Equacions 5.6 a la 5.12.

El punt de partida és una solució semi-analítica de l'Equació 5.6 que satisfà les condicions de contorn descrita per l'Equació 5.7, de manera que ens queda:



$$\varphi(X, \tau) = \int_0^\tau d\tau' f(\tau') \frac{1}{\sqrt{\tau - \tau'}} \left[\exp\left(\frac{-(X-1)^2}{4(\tau - \tau')}\right) - \exp\left(\frac{-(X+1)^2}{4(\tau - \tau')}\right) \right] \quad (\text{Eq. 5.13})$$

La funció $f(\tau')$ que apareix a l'Equació 5.13 es determina a partir de la condició de contorn descrita a l'Equació 5.8 i és una funció molt suau, de manera que per intervals d'integració de l'Equació 5.13 suficientment petits, es pot considerar constant.

Per altra banda, l'Equació 5.11 es pot reescriure de manera aproximada com:

$$\bar{q}(\tau_n) - \bar{q}(\tau_{n-1}) = \frac{3k_f R(\tau_n - \tau_{n-1})}{D_s \rho(1 - \varepsilon_p)} [C(\tau_{n-1}) - C_s(\tau_{n-1})] \quad (\text{Eq. 5.14})$$

El procediment que s'ha seguit per a la resolució de les Equacions 5.6 a la 5.14, es descriu a continuació:

1. Condicions inicials:

$$C_s(\tau_0) = \bar{q}(\tau_0) = 0$$

$$C(\tau_0) = C_0$$

2. Càlcul de $\bar{q}(\tau_n)$:

$$\bar{q}(\tau_n) - \bar{q}(\tau_{n-1}) = \frac{3k_f R(\tau_n - \tau_{n-1})}{D_s \rho(1 - \varepsilon)} [C(\tau_{n-1}) - C_s(\tau_{n-1})]$$

3. Càlcul de $C(\tau_n)$:

$$C(\tau_n) = C_0 - \left(\frac{M}{V}\right) \bar{q}(\tau_n)$$

4. Càlcul de $q_s(\tau_n)$:

$$\varphi(X, \tau) = \int_0^\tau d\tau' f(\tau') \frac{1}{\sqrt{\tau_{final} - \tau'}} \left[\exp\left(\frac{-(X-1)^2}{4(\tau_{final} - \tau')}\right) - \exp\left(\frac{-(X+1)^2}{4(\tau_{final} - \tau')}\right) \right]$$

Com ja s'ha comentat anteriorment, per a intervals de temps petits es considera $f(\tau')$ constant, i es calcula a partir de la següent expressió:



$$\begin{aligned}\bar{q}(\tau_n) &= 3 \cdot \int_0^1 \varphi(X, \tau) X dX = \\ &= 3 \cdot \int_0^1 \int_0^{\tau_n} d\tau' \cdot f(\tau') \frac{1}{\sqrt{\tau_{final} - \tau'}} \cdot \left[\exp\left(\frac{-(X-1)^2}{4(\tau_{final} - \tau')}\right) - \exp\left(\frac{-(X+1)^2}{4(\tau_{final} - \tau')}\right) \right] X dX\end{aligned}$$

Aplicant trapezis sobre la variable X s'obté:

$$\bar{q}(\tau_n) = 3 \cdot \sum_{j=1}^n f(\tau') \int_{\tau_{j-1}}^{\tau_j} \frac{1}{\sqrt{\tau_{final} - \tau'}} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{\tau_{final} - \tau'}\right) \right] d\tau'$$

A partir d'aquesta expressió es pot conèixer $f(\tau')$ i conegut aquest valor, es calcula $q_s(\tau_n)$:

$$q_s(\tau_n) = \varphi(1, \tau_n) = f_n(\tau') \int_{\tau_{j-1}}^{\tau_j} \frac{1}{\sqrt{\tau_{final} - \tau'}} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{\tau_{final} - \tau'}\right) \right] d\tau'$$

5. Càlcul de $C_s(\tau_n)$:

$$q_s(\tau_n) = \frac{k_L C_s(\tau_n)}{1 + a_L C_s(\tau_n)}$$

Havent realitzat aquests passos n vegades fins arribar al temps final desitjat, s'obté el valor de: $\bar{q}(\tau_n)$, $C(\tau_n)$, $q_s(\tau_n)$ i $C_s(\tau_n)$. Posteriorment, es realitzen els gràfics de l'evolució dels quatre paràmetres amb el temps.

La macro corresponent al programa creat amb Maple per a la realització dels càlculs anteriors es mostra a continuació.



```

> C[0]:= ;
M:= ;
V:= ;
R:= ;
ro:= ;
kL:= ;
aL:= ;
tf:= ;
Ds:= ;
kf:= ;
Ep:= ;
n:= ;
Cs[0]:= ;
q[0]:= ;
tau[0]:= ;
Sumatori:= ;

> pas:=tf/n;

```

1. Variables d'entrada

2. Càlcul del pas

```

> for t from 1 to n do
> tau[t]:=tau[t-1]+pas;
q[t]:=q[t-1]+((3.*kf*R*pas)/(Ds*ro*(1-Ep)))*(C[t-1]-Cs[t-1]);
C[t]:=C[0]-(M/V)*q[t];
G[t]:=evalf(int((1-exp(-1/(tf-x)))*(1/(tfx)^(1/2)),x=tau[t-1]..tau[t]));
f[t]:=(q[t]-Sumatori)/(3.*G[t]);
qs[t]:=f[t]*G[t];
Sumatori:=Sumatori+3.*qs[t];
Cs[t]:=qs[t]/(kL-aL*qs[t]);
end do;

```

3. Càlcul de les variables



```
> for t from 1 to n do
```

```
c[t]:=C[t]/C[0];
```

```
end do;
```

4. Càlcul de les C/C_0

```
> for t from 1 to n do
```

```
temps[t]:=(tau[t]*R^2)/Ds;
```

```
end do;
```

5. Càlcul del temps real

```
> with(plots);
```

```
>pointplot([seq([temps[i],q[i]],i=1..10)]);
```

```
>pointplot([seq([temps[i],C[i]],i=1..10)]);
```

```
>pointplot([seq([temps[i],qs[i]],i=1..10)]);
```

```
>pointplot([seq([temps[i],Cs[i]],i=1..10)]);
```

```
>pointplot([seq([temps[i],c[i]],i=1..10)]);
```

6. Realització dels gràfics





6. APLICACIÓ DE LES EINES DE CàLCUL A L'ESTUDI DE PROCESSOS DE SORCIÓ DE CONTAMINANTS ORGÀNICS AMB SUPORTS POLIMÈRICS

6.1. Macro en entorn Excel per al càlcul de les isoterms d'adsorció

Per tal de comprovar el correcte funcionament de les dues macros comentades a l'Apartat 5.1.1, s'han realitzat experiments en batch al laboratori. La macro més general ha estat aplicada al compost naftalensulfonat de sodi (NaNS) i també a l'Acid Red 14 (AR14), i la més específica, al fenol. A l'Annex G.1 s'hi troba el procediment seguit al laboratori per tal d'obtenir les dades experimentals utilitzades en aquest apartat.

6.1.1. Isothermes per al naftalensulfonat de sodi amb la resina MN200

Les dades introduïdes a la macro genèrica per al càlcul d'isoterms del naftalensulfonat de sodi són una massa de 0,2 g de resina MN200, un volum de dissolució de 0,02 L, i les concentracions següents:

C_0 (ppm)	C_{eq} (ppm)
0	0
91,8444	60,5342
137,3474	95,5020
201,3121	150,2892
270,2586	207,3647
378,1454	302,3474
516,3815	423,2651
540,2803	447,3414
733,7691	630,3835
1048,0080	935,8755

Taula 6.1. Dades de concentració introduïdes a la macro per al NaNS



Els resultats obtinguts es mostren als gràfics següents:

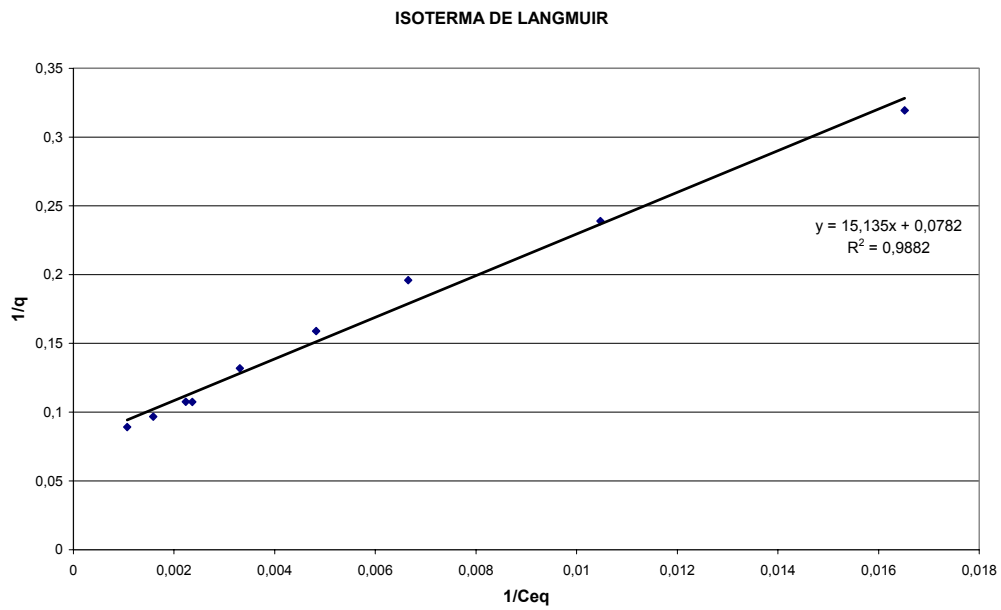


Fig. 6.1. Isoterma de Langmuir per al NaNS amb MN200

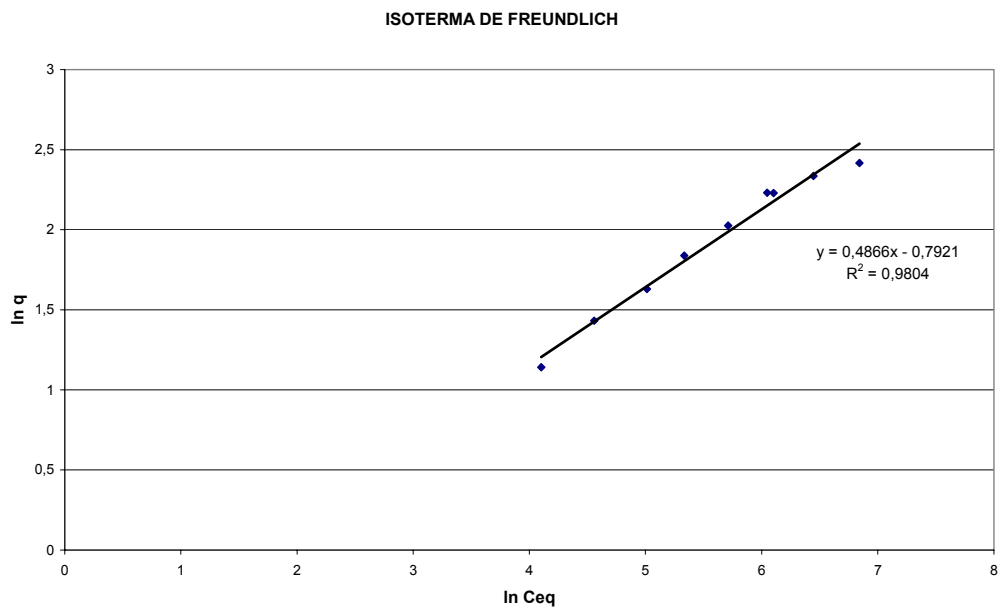


Fig. 6.2. Isoterma de Freundlich per al NaNS amb MN200



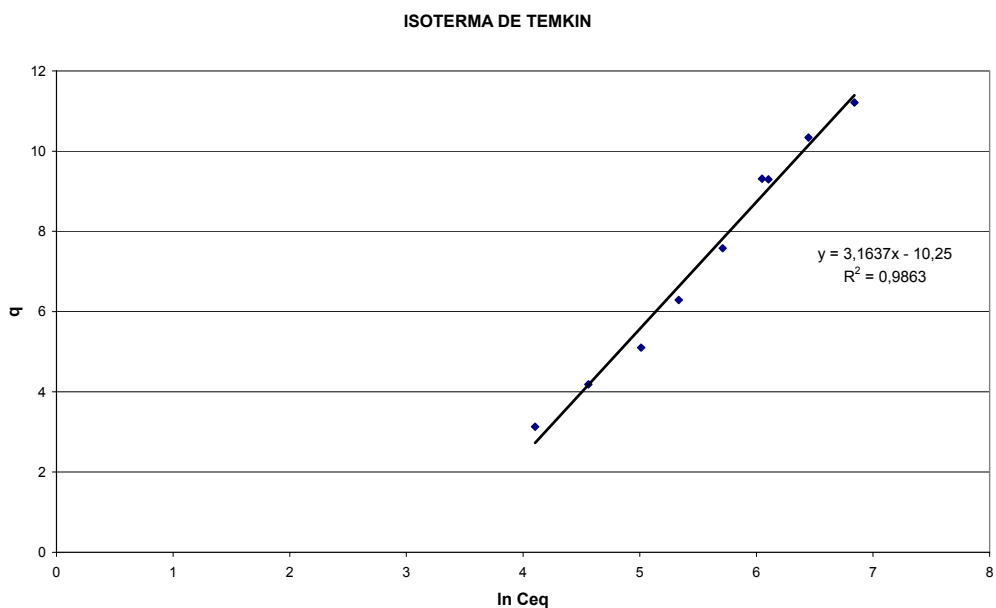


Fig. 6.3. Isoterma de Temkin per al NaNS amb MN200

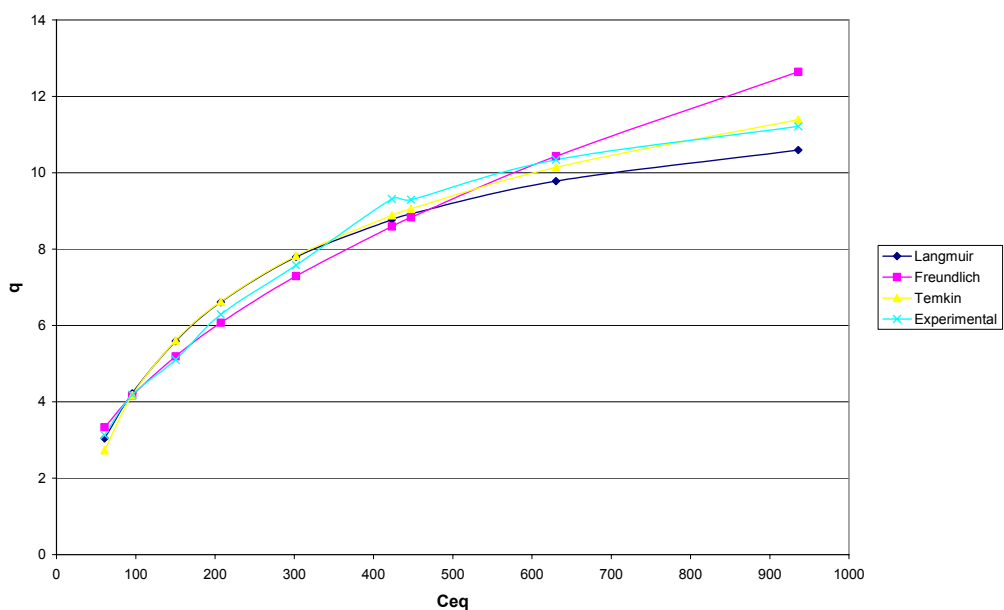


Fig. 6.4. q experimental i q calculada per a cada isoterma versus C_{eq} pel cas del NaNS amb resina MN200

Per tal de poder estudiar d'una forma més exacta els resultats obtinguts, en cas que sigui necessari, A l'Annex F.1.1 s'hi poden trobar les dades representades als gràfics anteriors en forma de taula.



6.1.2. Isotermes per a l'Acid Red 14 amb la resina MN200

Les dades introduïdes a la macro genèrica per al càlcul d'isotermes de l'Acid Red 14 són una massa de 0,3 g de resina MN200, un volum de dissolució de 0,01 L i les concentracions següents:

C_0 (ppm)	C_{eq} (ppm)
200	0,987
400	2,541
600	3,315
800	6,539
1000	19,161
1200	52,720
1400	71,659

Taula 6.2. Dades de concentració introduïdes a la macro per a l'AR14 amb MN200

Els gràfics obtinguts han estat els mostrats a continuació:

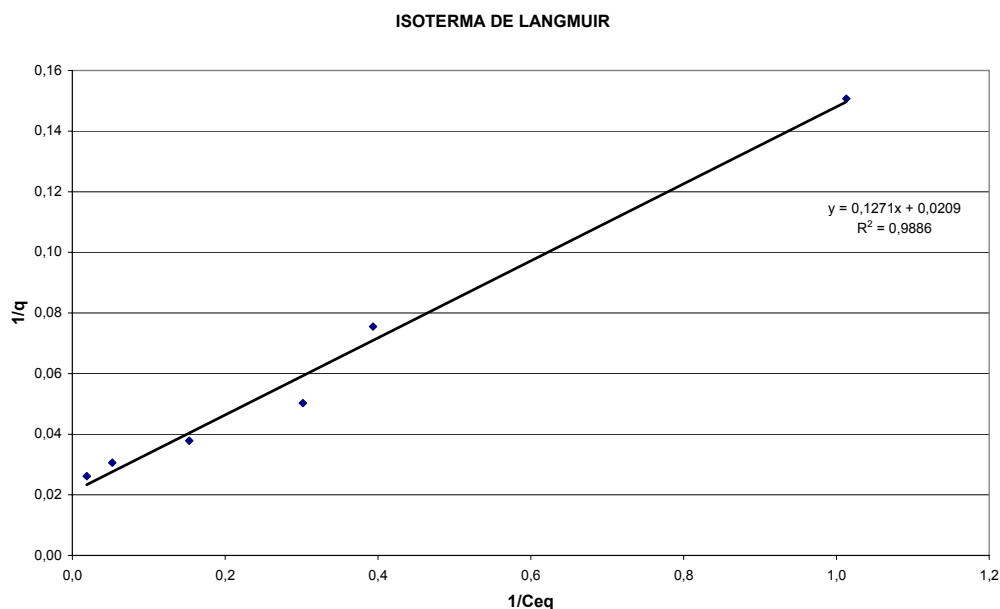


Fig. 6.5. Isoterma de Langmuir per a l'AR14 amb MN200



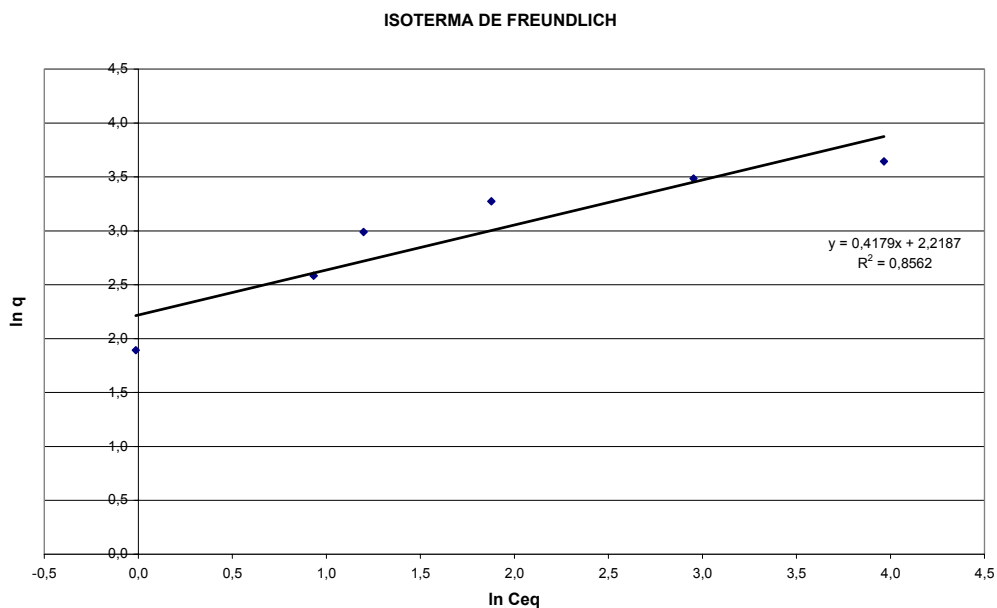


Fig. 6.6. Isotherma de Freundlich per a l'AR14 amb MN200

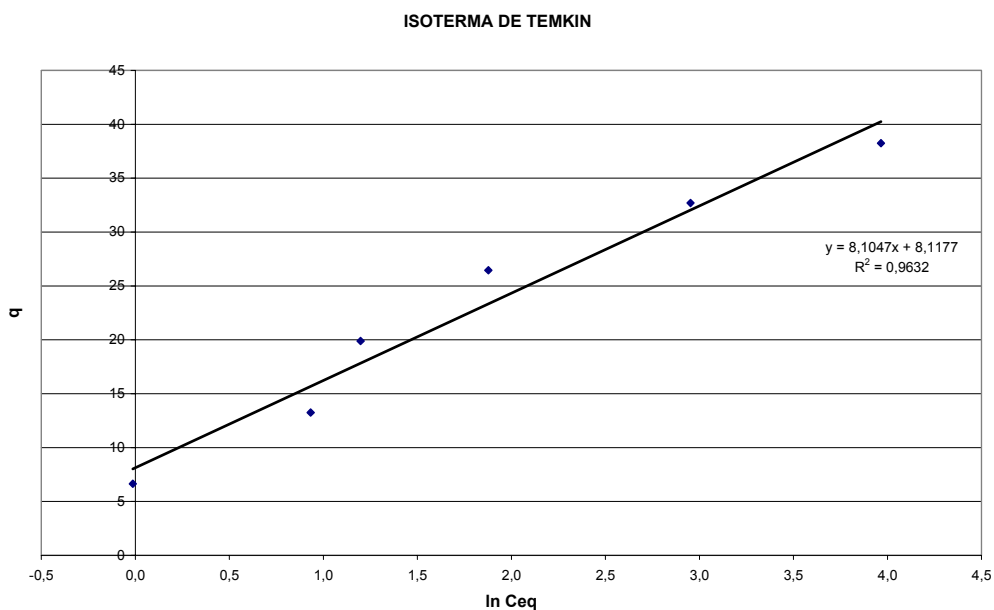


Fig. 6.7. Isotherma de Temkin per a l'AR14 amb MN200



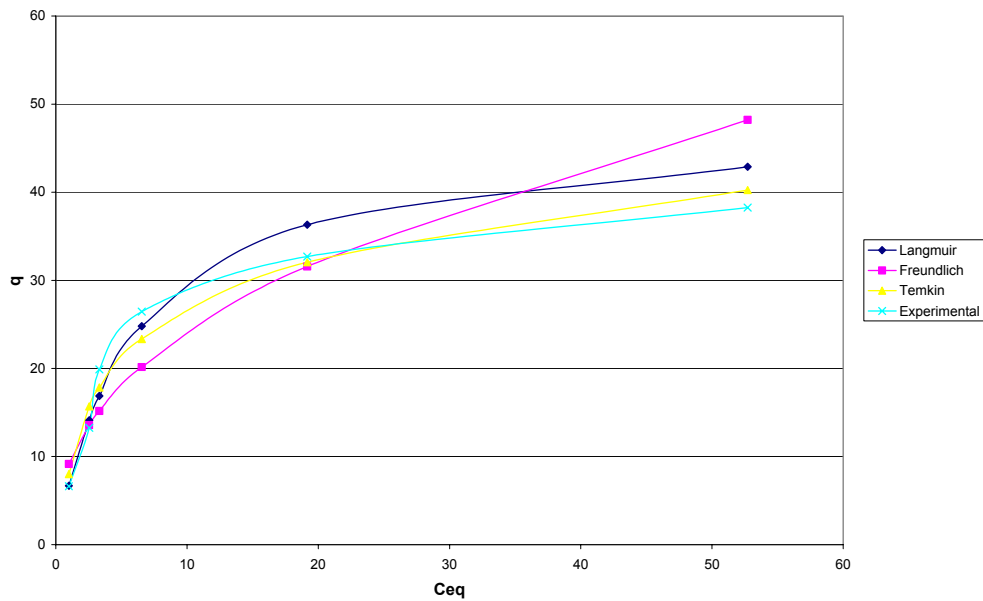


Fig. 6.8. q experimental i q calculada per a cada isoterma versus C_{eq} pel cas de l'AR14 amb resina MN200

A l'Annex F.1.2 s'hi poden trobar les dades dels gràfics anteriors en forma de taula.

6.1.3. Isotermes per a l'Acid Red 14 (AR14) amb la resina MN300

Les dades introduïdes a l'Excel són una massa de 0,3 g de resina MN300, un volum de dissolució de 0,01 L i les concentracions següents:

C_0 (ppm)	C_{eq} (ppm)
200	0,375
400	0,777
800	1,431
1200	3,263
1600	4,693
2000	6,827
1500	7,106
2000	14,680
2500	29,014
3000	74,198

Taula 6.3. Dades de concentració introduïdes a la macro per a l'AR14 amb MN300



Els resultats que s'obtenen són els representats a continuació:

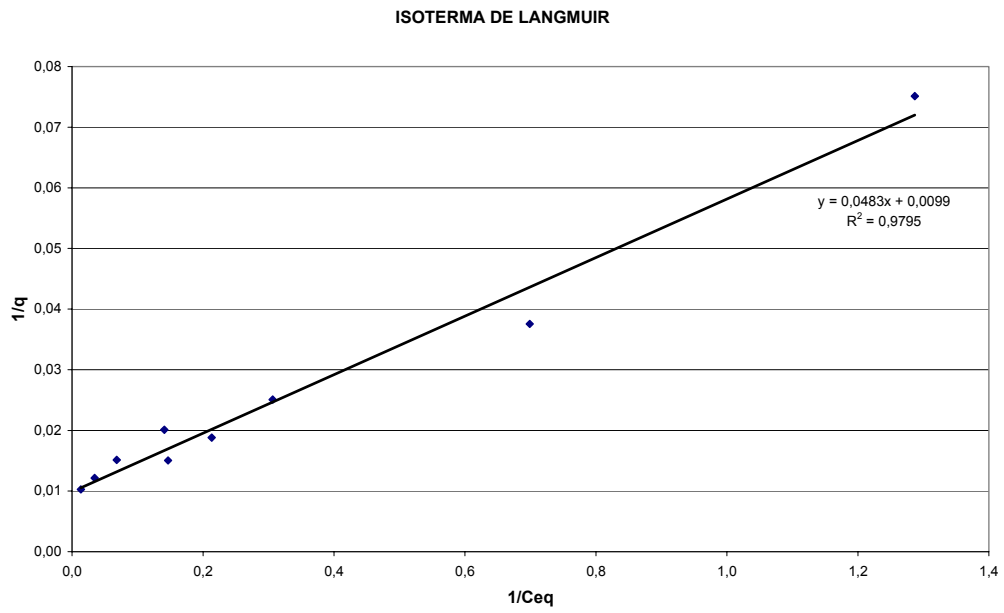


Fig. 6.9. Isoterma de Langmuir per a l'AR14 amb MN300

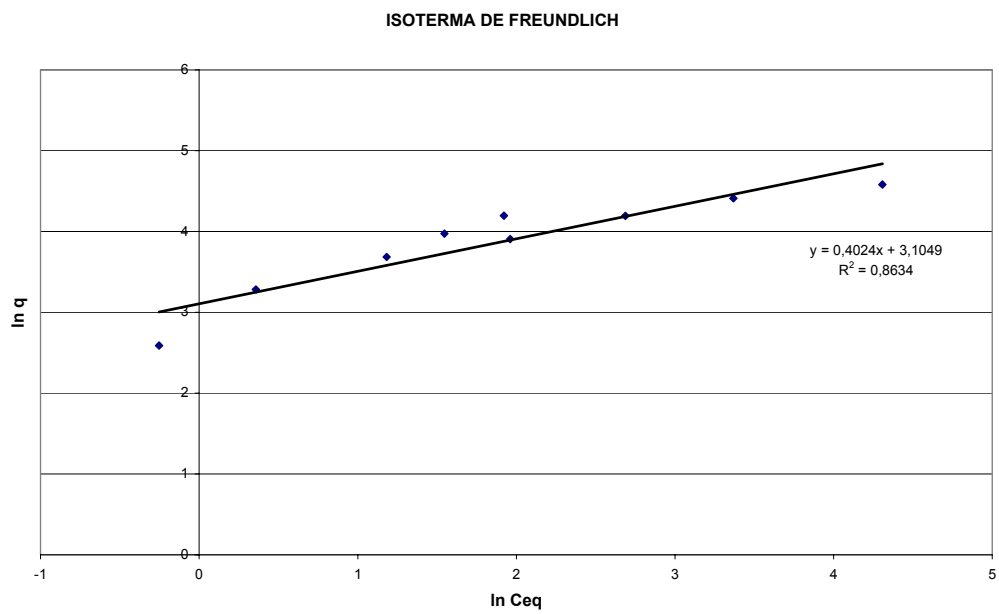


Fig. 6.10. Isoterma de Freundlich per a l'AR14 amb MN300



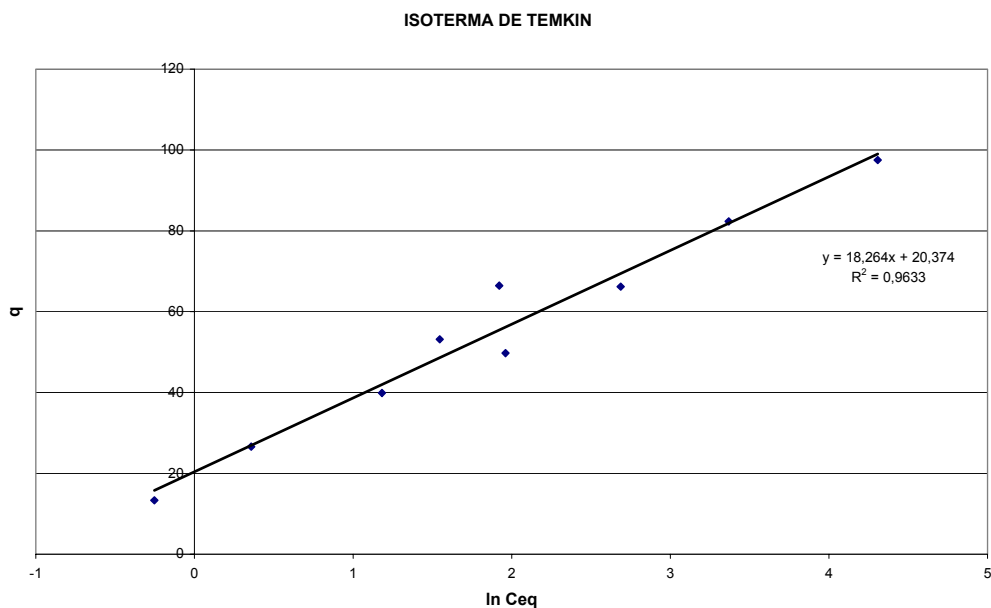


Fig. 6.11. Isotherma de Temkin per a l'AR14 amb MN300

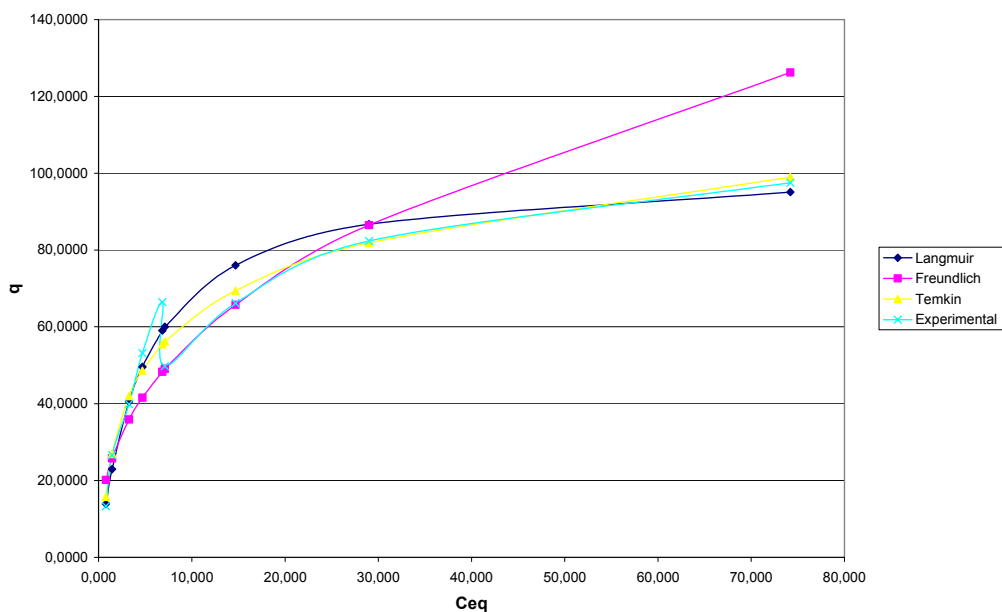


Fig. 6.12. q experimental i q calculada per a cada isoterma versus C_{eq} pel cas de l'AR14 amb la resina MN300

En aquest cas, també es poden trobar les dades dels gràfics anteriors en forma de taula a l'Annex F.1.3.



6.1.4. Isothermes per al fenol amb la resina Aurix

Tenint en compte que les absorbàncies s'han mesurat a 270 nm i que el pH de la dissolució és inferior a 9 en tots els casos, segons els càlculs realitzats a l'Annex G.2, la recta de calibrat introduïda per a la realització dels càlculs és: $Abs = 0,0158 \cdot C + 0,008$. Pel que fa a la massa de resina Aurix és de 0,2 g, i la solució té un volum de 0,02 L. La resta de dades a introduir al programa es troben a la Taula 6.4:

Abs 1 (ua)	Abs 2 (ua)	Factor dilució
0,0661	0,0355	1
0,1629	0,0557	1
0,4224	0,1291	1
0,8231	0,2535	1
1,5767	0,6073	1
0,3044	0,1382	4
0,639	0,3363	10
0,384	0,1956	25
0,4933	0,3151	25
0,6216	0,4324	25

Taula 6.4. Dades d'absorbància i factors de dilució introduïts a la macro per al fenol amb la resina Aurix



Els resultats obtinguts es mostren als gràfics següents:

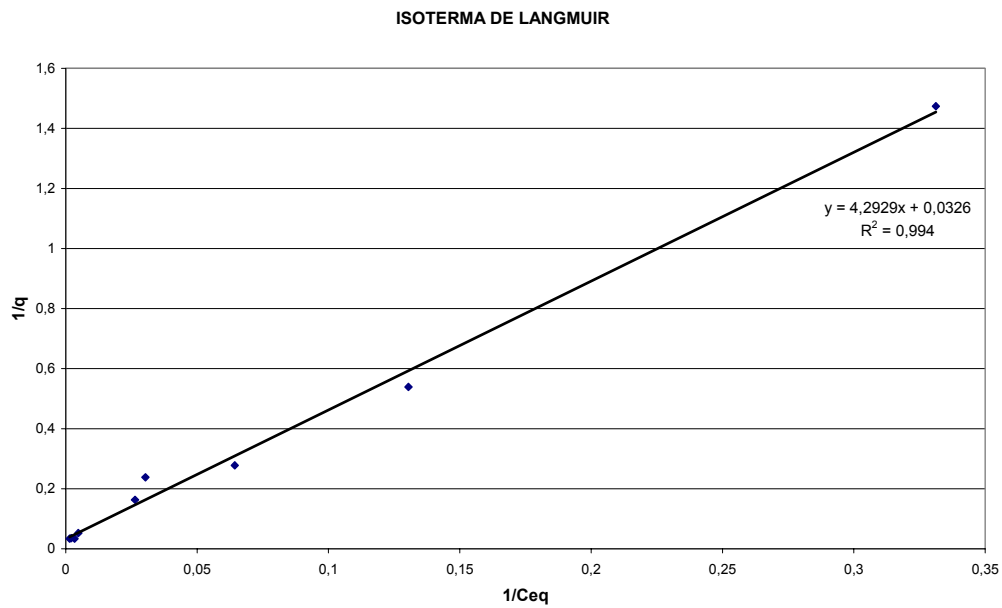


Fig. 6.13. Isoterma de Langmuir per al fenol amb la resina Aurix

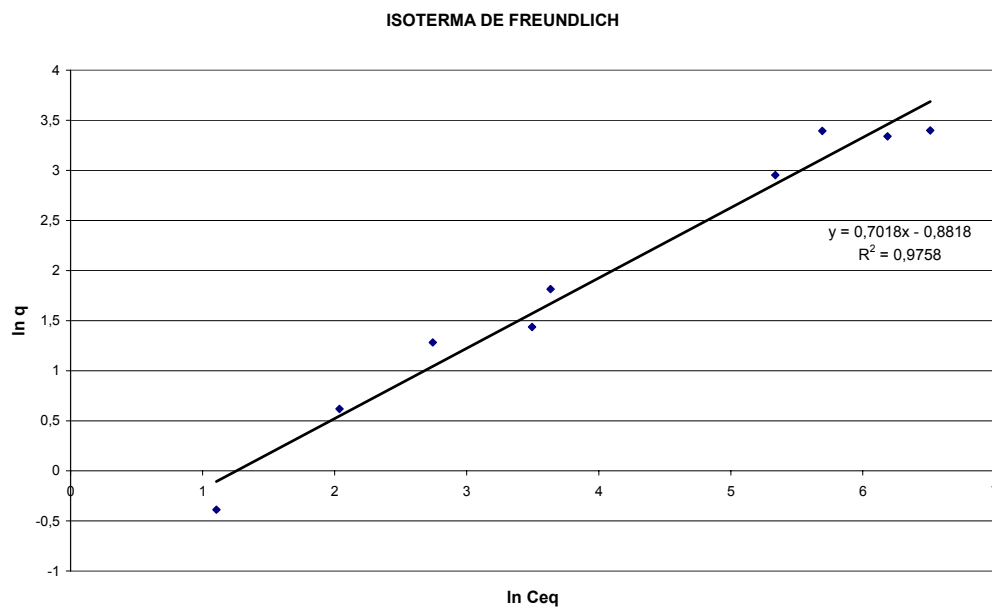


Fig. 6.14. Isoterma de Freundlich per al fenol amb la resina Aurix



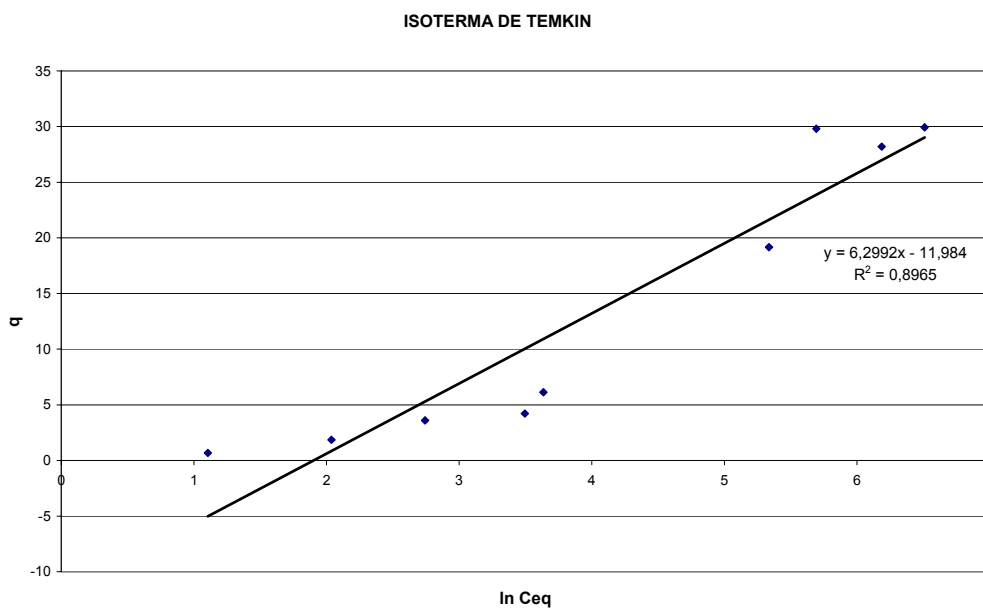


Fig. 6.15. Isoterma de Temkin per al fenol amb la resina Aurix

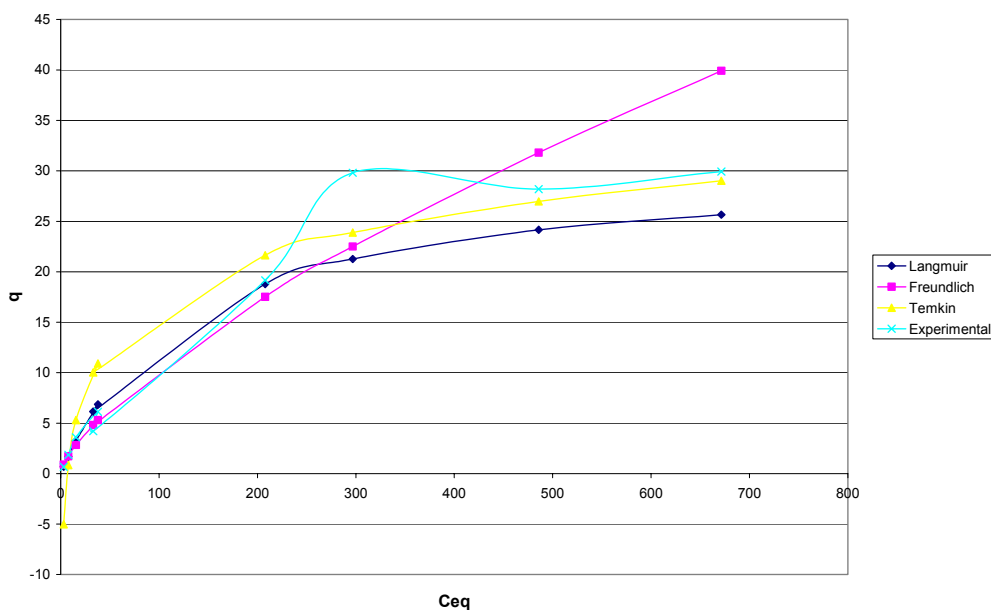


Fig. 6.16. q experimental i q calculada per a cada isoterma versus C_{eq} pel cas del fenol amb la resina Aurix

Igual que en els casos anteriors, a l'Annex F.1.4 també s'hi troben les dades dels gràfics tabulades.



6.2. Macro en entorn Excel per al càlcul dels paràmetres cinètics D_e i k_f

En aquest apartat s'ha utilitzat la macro descrita a l'Apartat 5.2 per a l'obtenció del coeficient de difusió efectiu pel cas de la sorció del fluoroantè i l'antracè amb MN200 i del naftalè i acetonaftalè amb carbó actiu. Igual que en el cas anterior, a l'Annex G.3 es pot trobar detallat el procediment experimental seguit per aconseguir les dades utilitzades en aquest apartat, i a l'Annex F.3 les dades obtingudes en els gràfics que venen a continuació en forma de taula.

6.2.1. Resultats obtinguts per al fluoroantè amb la resina MN200

Els paràmetres que s'han d'introduir al full d'Excel són els que apareixen a les Taules 6.5 i 6.6:

Massa adsorbent (g)	0,3
Volum solució (L)	0,5
Radi partícula (m)	2,5E-4
Co (ppm)	7,3219
Cso = Co (ppm)	7,3219
C (ppm)	1
Cr (ppm)	1
Coef. Estequiomètric	1

Taula 6.5. Paràmetres a introduir a la macro per al fluoroantè amb MN200

Temps (s)	C (ppm)
0	7,3219
300	7,5133
1200	6,6538
2400	4,8058
3600	3,5058
4800	2,3912
6000	1,7373
7200	1,3274
9000	0,8113
10800	0,5412



12600	0,2894
14400	0,8733
16200	0,2900

Taula 6.6. Paràmetres a introduir a la macro per al fluoroantè amb MN200

MODEL HPDM

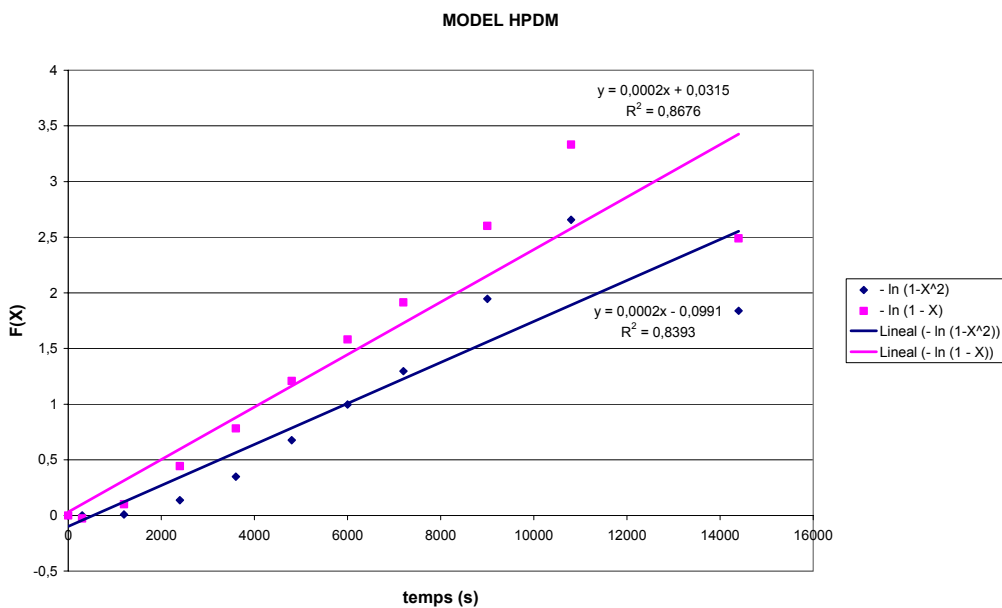


Fig. 6.17. Gràfic obtingut amb el model HPDM pel cas del fluoroantè amb resina MN200



MODEL SPM

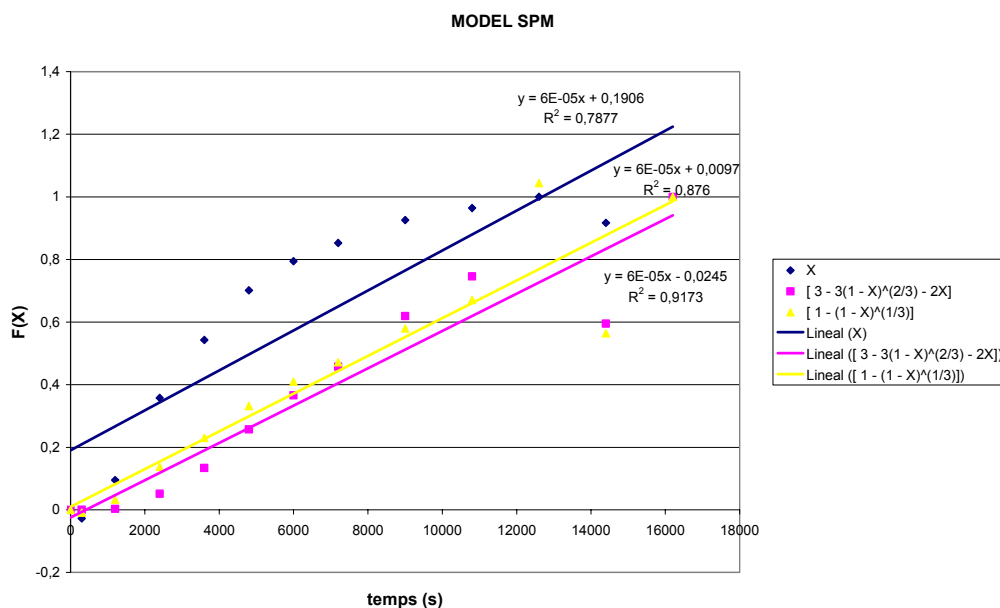


Fig. 6.18. Gràfic obtingut amb el model SPM pel cas del fluoroantè amb resina MN200

6.2.2. Resultats obtinguts per a l'antracè amb la resina MN200

Els paràmetres que s'han d'introduir al full d'Excel abans d'executar la macro són els que apareixen a les Taules 6.7 i 6.8:

Massa adsorbent (g)	0,3
Volum solució (L)	0,5
Radi partícula (m)	2,5E-4
Co (ppm)	1
Cso = Co (ppm)	1
C (ppm)	1
Cr (ppm)	1
Coef. Estequiomètric	1

Taula 6.7. Paràmetres a introduir a la macro per a l'antracè amb MN200



Temps (s)	C (ppm)
0	1
360	0,8715
1200	0,7124
2400	0,5497
3600	0,4662
5400	0,3970
7200	0,3716
8400	0,3614
9600	0,3535
10800	0,3473
12000	0,3521
13200	0,3522
14640	0,3507

Taula 6.8. Paràmetres a introduir a la macro per a l'antracè amb MN200

MODEL HPDM

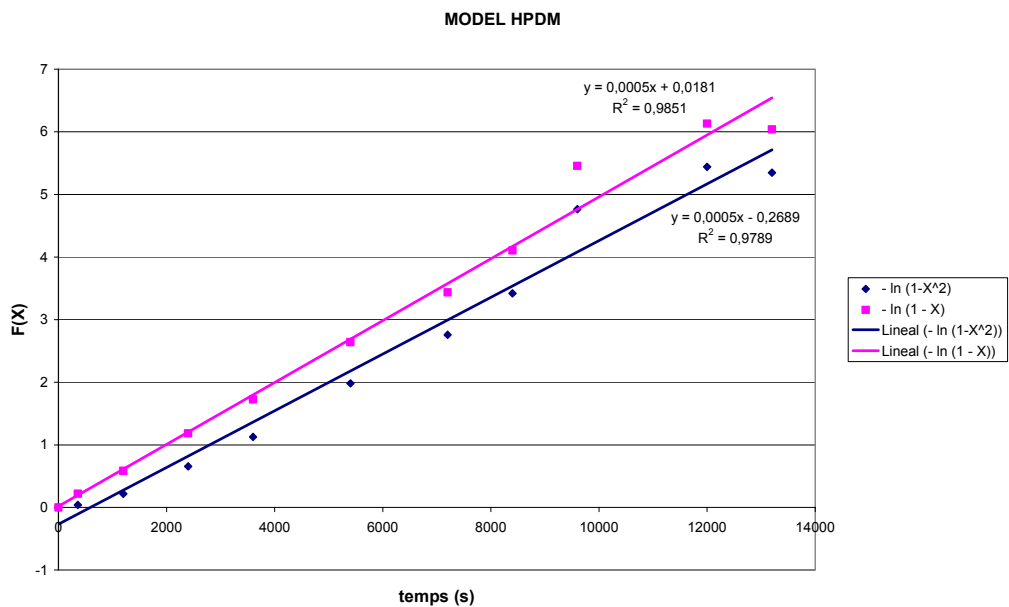


Fig. 6.19. Gràfic obtingut amb el model HPDM pel cas de l'antracè amb resina MN200



MODEL SPM

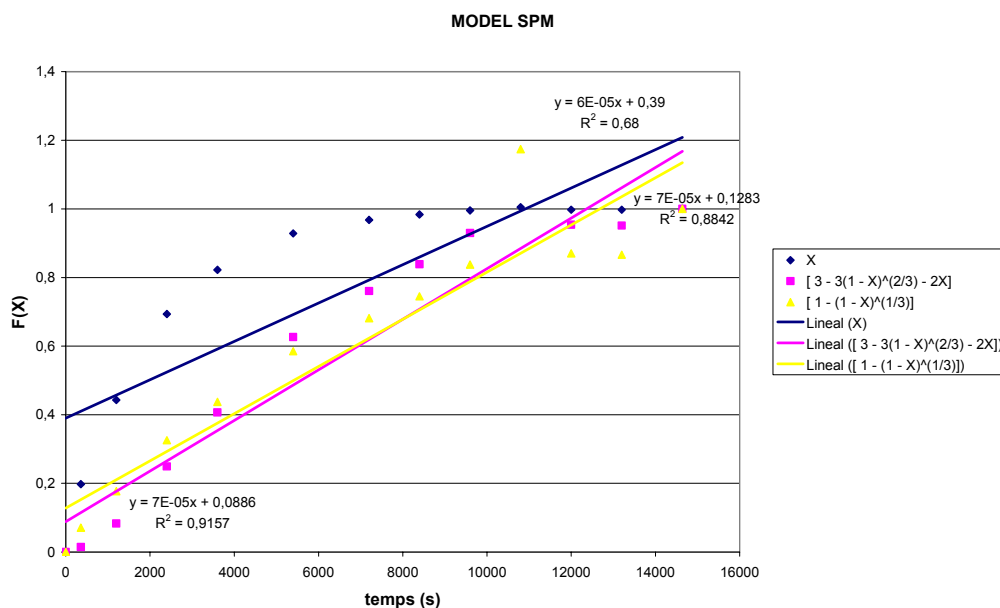


Fig. 6.20. Gràfic obtingut amb el model SPM pel cas de l'antracè amb resina MN200

6.2.3. Resultats obtinguts per al naftalè amb carbó actiu

Els paràmetres que s'han d'introduir al full d'Excel són els que apareixen a les Taules 6.9 i 6.10:

Massa adsorbent (g)	0,3
Volum solució (L)	0,5
Radi partícula (m)	0,0015
Co (ppm)	1
Cso = Co (ppm)	1
C (ppm)	1
Cr (ppm)	1
Coef. Estequiomètric	1

Taula 6.9. Paràmetres a introduir a la macro per al naftalè amb carbó actiu



Temps (s)	C (ppm)
0	1
300	0,9394
1500	0,9558
2400	0,8436
3600	0,7570
4800	0,6761
6000	0,6191
7200	0,5697
8400	0,5152
9600	0,4169
10800	0,3421
12000	0,2855
13200	0,2456

Taula 6.10. Paràmetres a introduir a la macro per al naftalè amb carbó actiu

MODEL HPDM

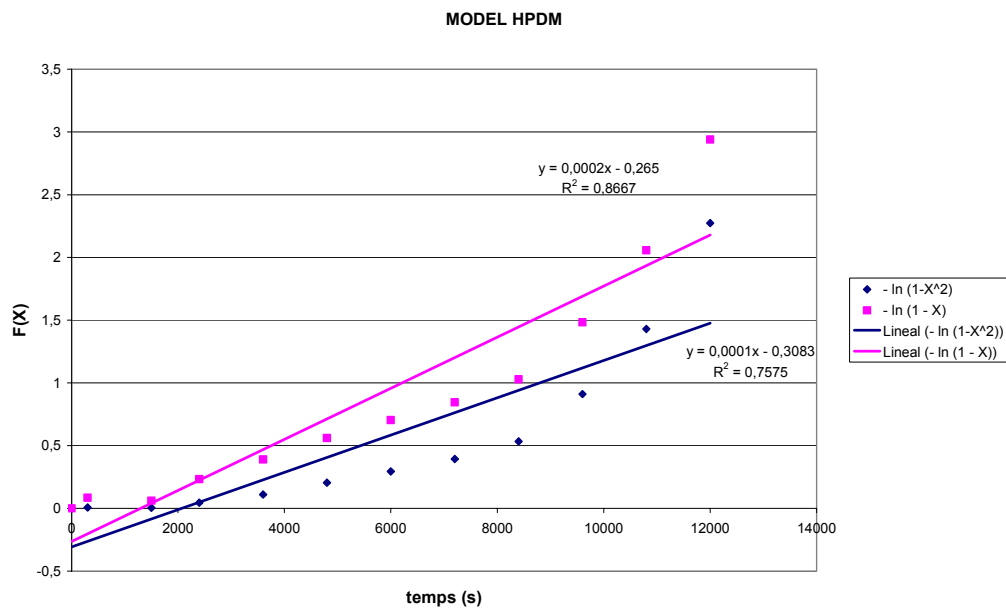


Fig. 6.21. Gràfic obtingut amb el model HPDM pel cas del naftalè amb carbó actiu



MODEL SPM

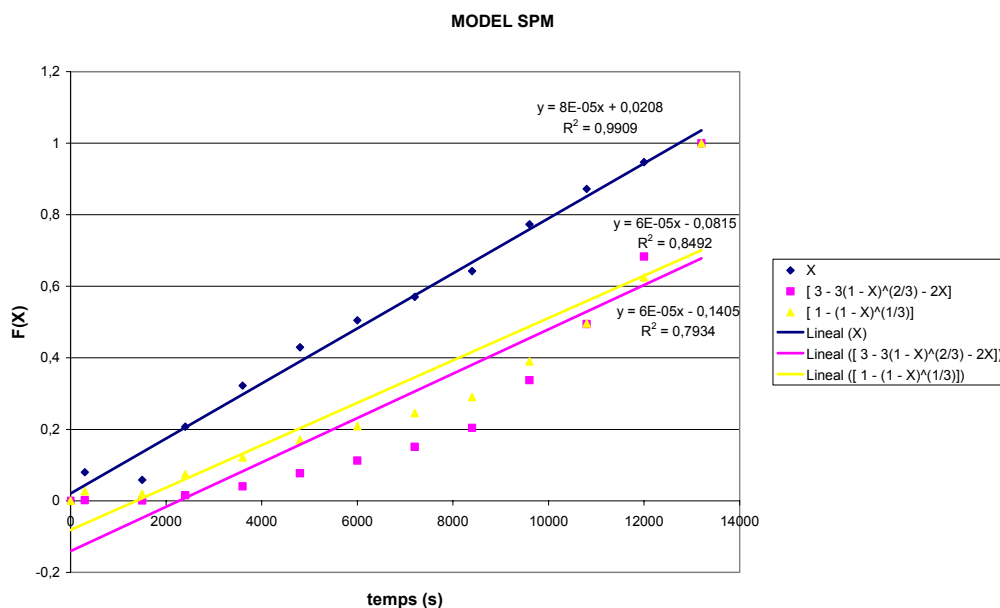


Fig. 6.22. Gràfic obtingut amb el model SPM pel cas del naftalè amb carbó actiu

6.2.4. Resultats obtinguts per a l'acetonafalè amb carbó actiu

Els paràmetres que s'han d'introduir al full d'Excel són els que apareixen a les Taules 6.11 i 6.12:

Massa adsorbent (g)	0,3
Volum solució (L)	0,5
Radi partícula (m)	0,0015
Co (ppm)	1
Cso = Co (ppm)	1
C (ppm)	1
Cr (ppm)	1
Coef. Estequiomètric	1

Taula 6.11. Paràmetres a introduir a la macro per a l'acetonafalè amb carbó actiu



Temps (s)	C (ppm)
0	1
300	1,05023
1200	0,88795
2400	0,81225
3600	0,70996
4800	0,61566
5400	0,54682
9360	0,33049
10200	0,35616
11400	0,22492
12600	0,23458
13800	0,22052
15000	0,18711

Taula 6.12. Paràmetres a introduir a la macro per a l'acetonafalè amb carbó actiu

MODEL HPDM

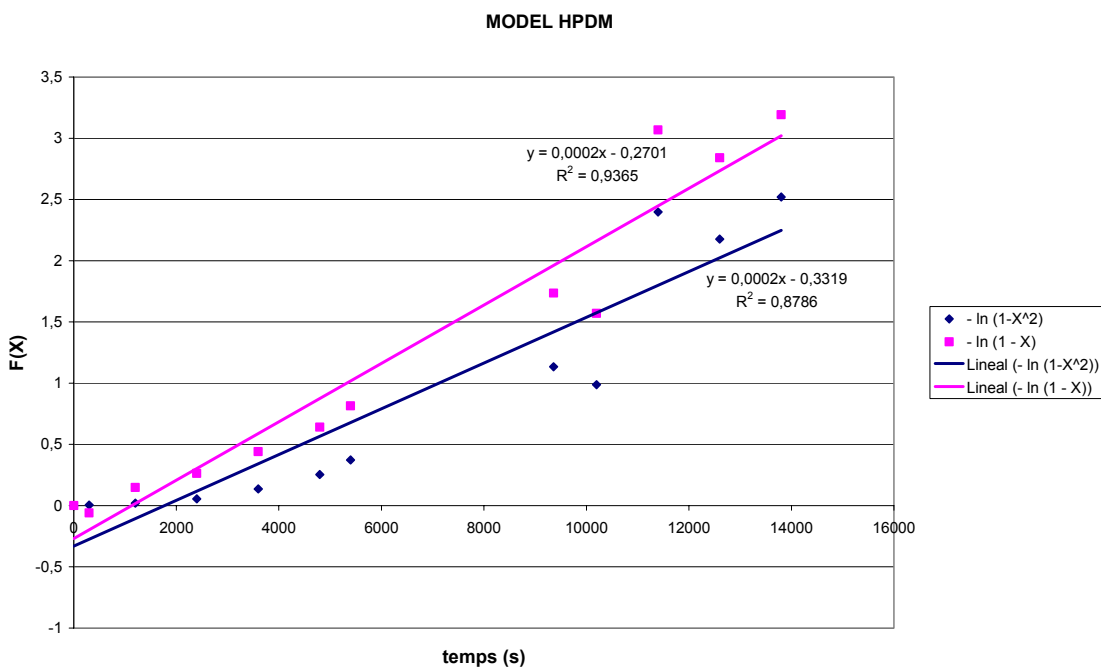


Fig. 6.23. Gràfic obtingut amb el model HPDM pel cas de l'acetonafalè amb carbó actiu



MODEL SPM

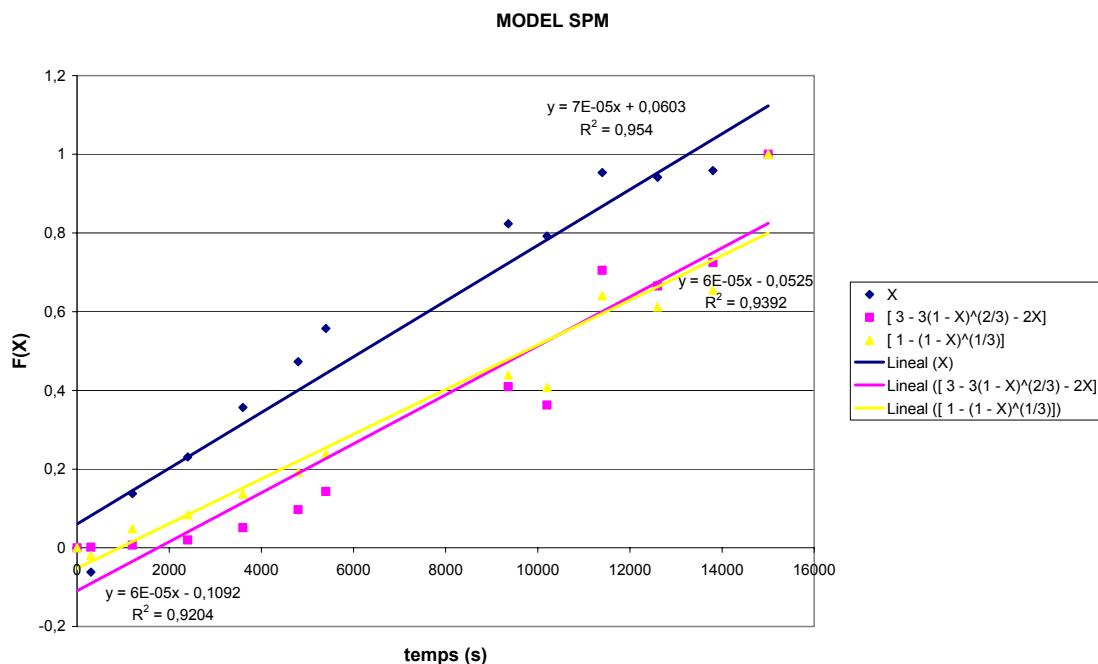


Fig. 6.24. Gràfic obtingut amb el model SPM pel cas de l'acetonaftalè amb carbó actiu

6.3. Aplicació del programa amb Maple per a la simulació del comportament d'un sistema a partir del model HSDM

En aquest apartat s'ha aplicat el programa a tres colorants, l'Àcid Yellow 117, l'Àcid Red 14 i l'Àcid Blue 80, ja que són tres contaminants molt típics dels efluentes industrials, sobretot dels procedents de la indústria tèxtil.

L'Àcid Yellow 117 s'ha utilitzat com a exemple d'aplicació d'aquest programa, mentre que els altres dos colorants s'han fet servir per estudiar la sensibilitat del sistema a la variació de tres paràmetres: el coeficient de transferència de massa, el coeficient de difusió i la massa d'adsorbent.



6.3.1. Exemple d'aplicació del programa per a l'Acid Yellow 117 (AY117)

Tal i com s'ha explicat a l'Apartat 5.3, el programa creat amb Maple, el qual segueix el model HSDM, permet calcular l'evolució de quatre variables (C , C_s , q i q_s) en funció del temps. En aquest apartat s'ha realitzat un exemple d'aplicació per a l'Acid Yellow 117.

Variables d'entrada:

Variable	Valor
C_0 (Kg/m ³)	0,1
M (Kg)	$1,7 \cdot 10^{-3}$
V (m ³)	$1,7 \cdot 10^{-3}$
R (m)	$6,7 \cdot 10^{-4}$
ρ_0 (Kg/m ³)	1200
k_L (m ³ /Kg)·(g/Kg)	40070
a_L (m ³ /Kg)	215,68
t_{final}	$1,71 \cdot 10^{-3}$
D_s (m ² /s)	$1,71 \cdot 10^{-14}$
k_f (m/s)	$5,043 \cdot 10^{-6}$
E_p	0,5
N	50
C_{S0} (Kg/m ³)	0
q_0 (g/Kg)	0
τ_0	0
Sumatori	0

Taula 6.13. Variables d'entrada al programa pel cas de l'AY117

Els gràfics obtinguts amb el programa de Maple són els cinc que es mostren a continuació. El primer és la corba de ruptura del sistema, mentre que els quatre últims són la variació amb el temps de les quatre variables anomenades anteriorment. D'aquests cinc gràfics, els que tenen una major utilitat són el de la corba de ruptura, el de la variació de la concentració a la fase líquida (C) amb el temps i el de la variació de q amb el temps.



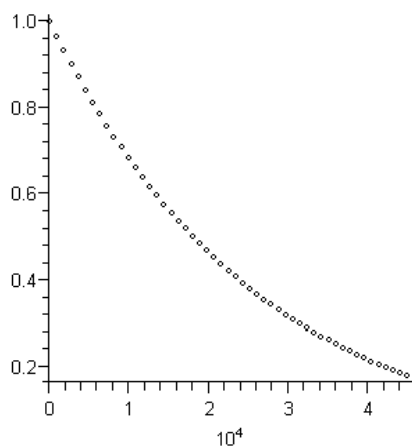


Fig. 6.25. Gràfic de C/C_0 (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117

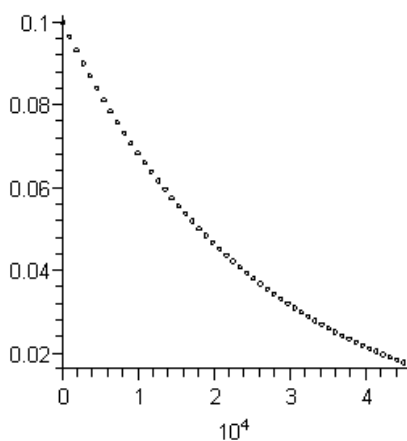


Fig. 6.26. Gràfic de C (kg/m^3) (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117

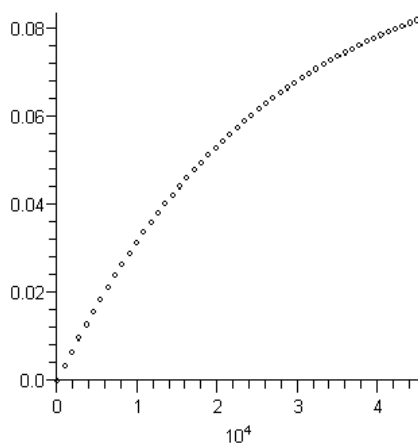


Fig. 6.27. Gràfic de q (g/kg) (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117



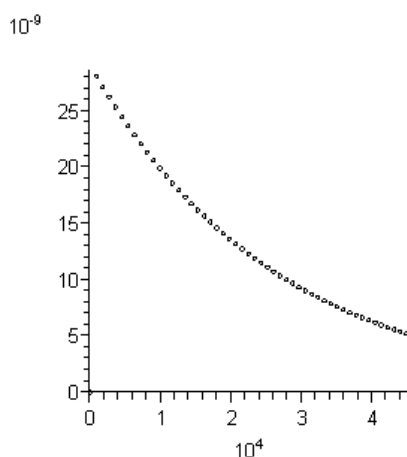


Fig. 6.28. Gràfic de C_s (kg/m^3) (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117

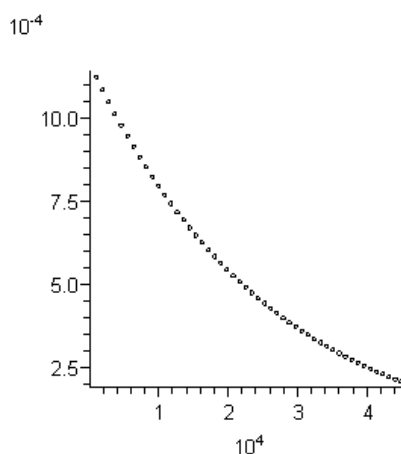


Fig. 6.29. Gràfic de q_s (g/kg) (eix y) en funció de t (s) (eix x) pel cas de l'AY117

En el cas de la Figura 6. 25, es pot veure representada la corba de ruptura. Tal i com s'observa en el gràfic, aquesta varia de 1 a aproximadament 0,2. L'evolució és lògica ja que, a mesura que el temps transcorre, la concentració C disminueix perquè el sòlid es va adsorbint. Pel mateix motiu, la Figura 6.26 segueix la mateixa evolució. La diferència és que, en aquest cas, al no estar la C dividida entre C_0 , el valor de l'eix de les y varia de 0,1, que és el valor inicial, fins a 0,02. Pel que fa a la variació de la variable q en funció del temps, a la Figura 6.27 es pot veure que aquesta té una tendència creixent. Tenint en compte que la variable q representa la quantitat adsorbida, aquesta és la forma natural ja que a mesura que passa el temps, més sòlid es va adsorbint. Finalment, es pot observar la tendència decreixent de C_s i q_s a les Figures 6.28 i 6.29.



6.3.2. Estudi de la variació de les corbes de ruptura al canviar determinades variables d'entrada

Les dades experimentals comunes per a tots els experiments detallats a continuació són les següents: $C_0 = 0,1 \text{ kg/m}^3$; $V = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; $R = 6.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}$; $\rho = 1200 \text{ kg/m}^3$; $k_L \text{ (AR14)} = 14903 \text{ (m}^3/\text{Kg)} \cdot \text{(g/Kg)}$; $a_L \text{ (AR14)} = 140 \text{ m}^3/\text{kg}$; $k_L \text{ (AB80)} = 25684 \text{ (m}^3/\text{Kg)} \cdot \text{(g/Kg)}$; $a_L \text{ (AB80)} = 200 \text{ m}^3/\text{kg}$.

a) Variació del coeficient de transferència de massa (k_f)

Acid Red 14		
M (kg)	k_f (m/s)	D_s (m ² /s)
1,7E-3	1,69E-6	3,66E-14
1,7E-3	2,69E-6	3,66E-14
1,7E-3	4,69E-6	3,66E-14
1,7E-3	5,19E-6	3,66E-14
1,7E-3	6,69E-6	3,66E-14

Taula 6.14. Dades per a l'AR14 per a l'estudi de la variació de k

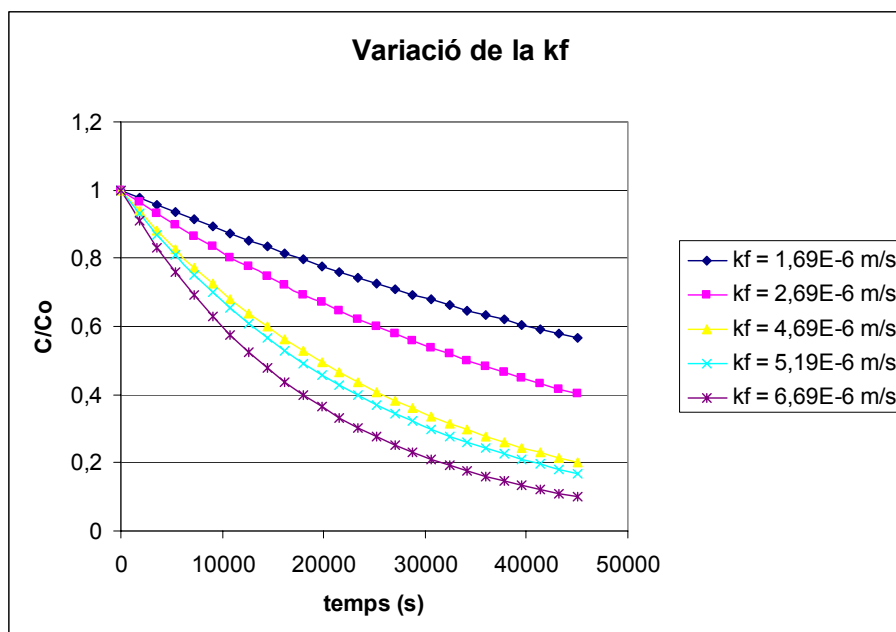


Fig. 6.30. Variació de les corbes de ruptura de l'AC14 per a diferents valors de k_f



Acid Blue 80		
m (kg)	k_f (m/s)	D_s (m ² /s)
1,7E-3	2,2E-6	4,07E-14
1,7E-3	3,2E-6	4,07E-14
1,7E-3	4,2E-6	4,07E-14
1,7E-3	5,2E-6	4,07E-14
1,7E-3	6,2E-6	4,07E-14

Taula 6.15. Dades per a l'AB80 per a l'estudi de la variació de k_f

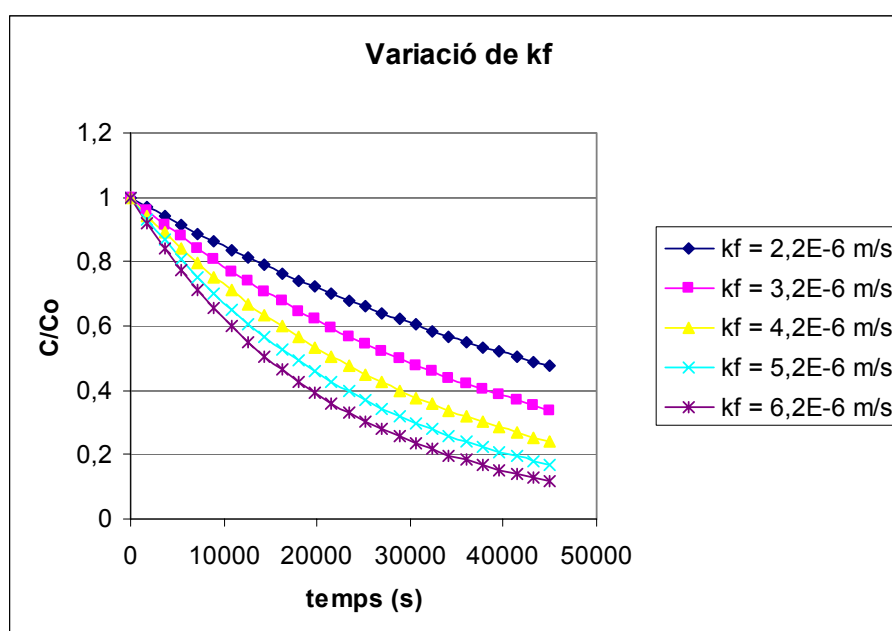


Fig. 6.31. Variació de les corbes de ruptura de l'AB80 per a diferents valors de k_f

b) Variació del coeficient de difusió superficial (D_s)

Acid Red 14		
m (kg)	k_f (m/s)	D_s (m ² /s)
1,7E-3	4,69E-6	3,66E-12
1,7E-3	4,69E-6	3,66E-13
1,7E-3	4,69E-6	3,66E-14
1,7E-3	4,69E-6	3,66E-15

Taula 6.16. Dades per a l'AR14 per a l'estudi de la variació de D_s



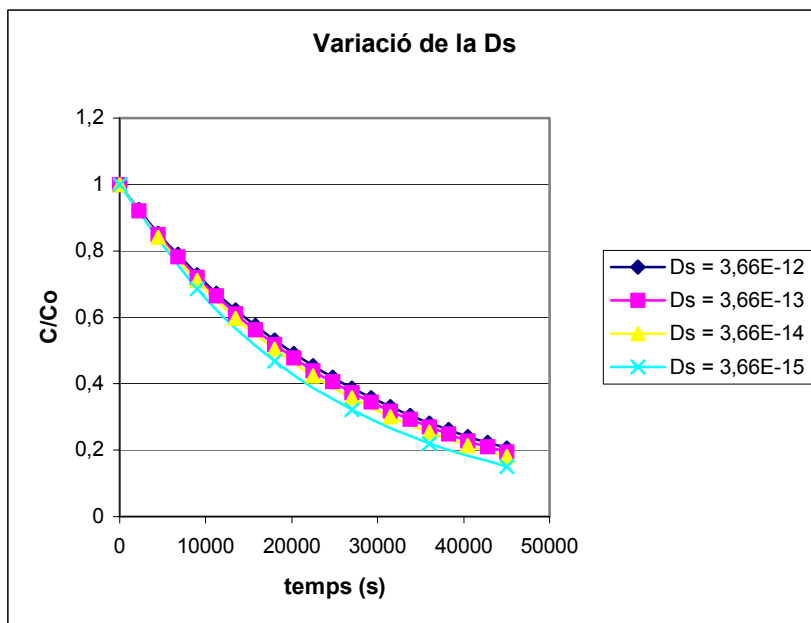


Fig. 6.32. Variació de les corbes de ruptura de l'AR14 per a diferents valors de D_s

Com que en el gràfic no es pot observar gaire bé l'evolució de la corba de ruptura amb la D_s i per tal de poder intuir millor quina és la tendència, a la taula següent es mostra quin és el valor de C/C_0 al temps final per a cadascun dels valors de D_s :

D_s (m^2/s)	C/C_0 ($t = 45000$ s)
3,66E-12	0,2057
3,66E-13	0,1939
3,66E-14	0,1801
3,66E-15	0,1507

Taula 6.17. Valors de C/C_0 al temps final per a les diferents D_s per a l'AR14

Acid Blue 80		
M (kg)	k_f (m/s)	D_s (m^2/s)
1,7E-3	4,2E-6	4,07E-12
1,7E-3	4,2E-6	4,07E-13
1,7E-3	4,2E-6	4,07E-14
1,7E-3	4,2E-6	4,07E-15

Taula 6.18. Dades per a l'AB80 per a l'estudi de la variació de D_s



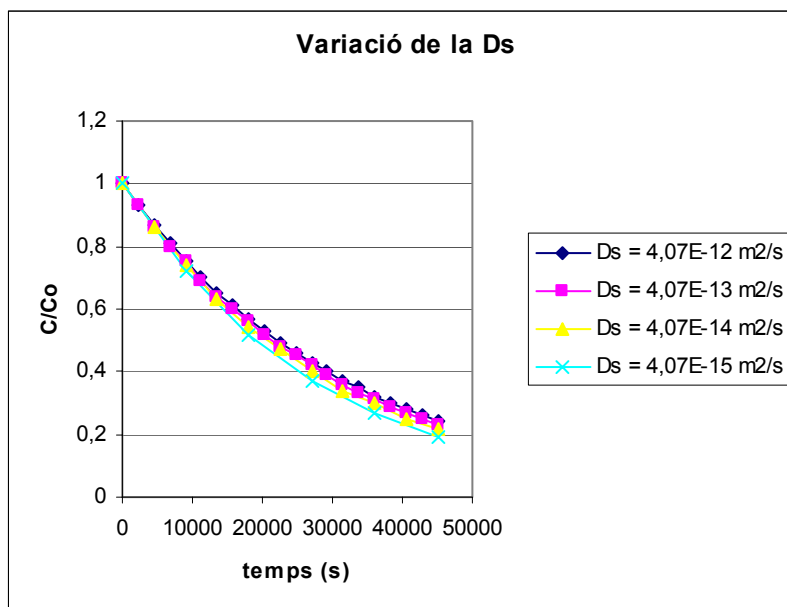


Fig. 6.33. Variació de les corbes de ruptura de l'AB80 per a diferents valors de D_s

Igual que en el cas de l'AR14, en el gràfic no es pot observar gaire bé l'evolució de la corba de ruptura amb la D_s ; és per això que per poder intuir millor quina és la tendència, a la Taula 6.19 es mostra quin és el valor de C/C_0 al temps final per a cadascun dels valors de D_s :

$D_s \text{ (m}^2/\text{s)}$	$C/C_0 \text{ (t = 45000 s)}$
3,66E-12	0,2428
3,66E-13	0,2316
3,66E-14	0,2186
3,66E-15	0,1907

Taula 6.19. Valors de C/C_0 al temps final per a les diferents D_s per a l'AB80



c) Variació de la massa de carbó actiu (*m*)

Acid Red 14		
M (kg)	k_f (m/s)	D_s (m ² /s)
0,4E-3	4,69E-6	4,82E-14
0,8E-3	4,69E-6	5,21E-14
1,2E-3	4,69E-6	4,69E-14
1,7E-3	4,69E-6	3,66E-14
2,2E-3	4,69E-6	3,88E-14

Taula 6.20. Dades per a l'AR14 per a l'estudi de la variació de *m*

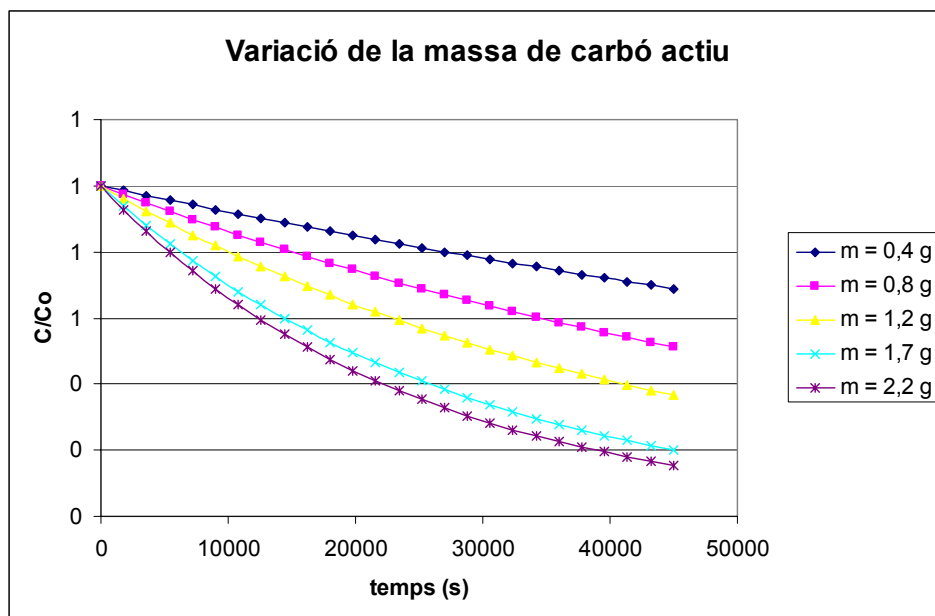


Fig. 6.34. Variació de les corbes de ruptura de l'AR14 per a diferents valors de *m*

Acid Blue 80		
m (kg)	k_f (m/s)	D_s (m ² /s)
0,4E-3	4,2E-6	2,55E-14
0,8E-3	4,2E-6	3,77E-14
1,2E-3	4,2E-6	4,15E-14
1,7E-3	4,2E-6	4,07E-14
2,2E-3	4,2E-6	4,17E-14

Taula 6.21. Dades per a l'AB80 per a l'estudi de la variació de *m*



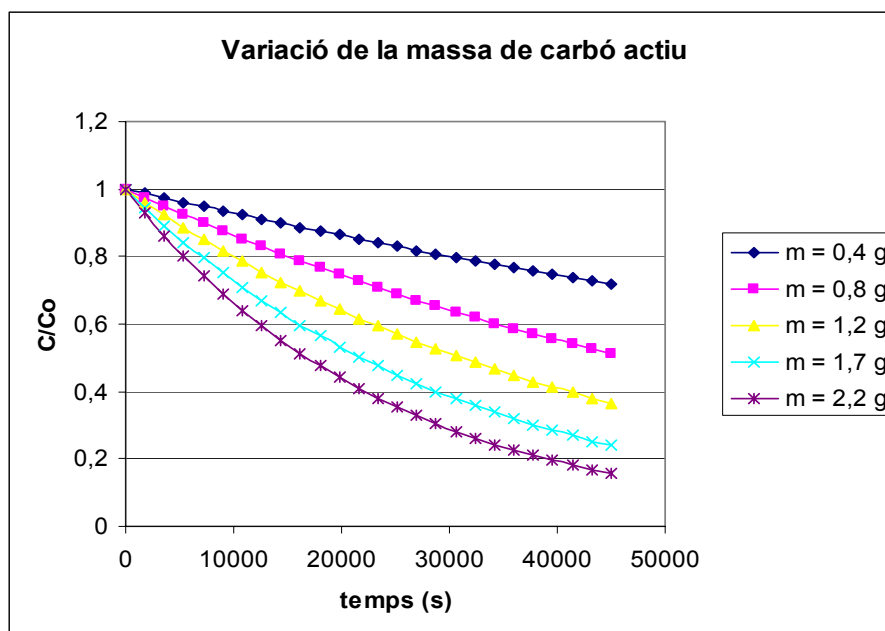


Fig. 6.35. Variació de les corbes de ruptura de l'AB80 per a diferents valors de m

6.4. Discussió dels resultats obtinguts

6.4.1. Estudis d'equilibri

Els estudis d'equilibri realitzats a l'Apartat 5.2 mostren que, generalment, les dues isoterms que donen uns resultats més satisfactoris són l'equació de Langmuir i la de Temkin. Pel que fa al coeficient de regressió obtingut en la realització de la de la recta, en els exemples anteriors sempre sol ser la de Langmuir la que el presenta més elevat; però per altra banda, la q d'equilibri obtinguda amb la isoterma de Temkin és la que més s'aproxima a la q experimental.

En quan als estudis realitzats amb la isoterma de Redlich-Peterson, els resultats obtinguts també són bons, tot i que s'ha de tenir en compte que la tria del valor del coeficient a_R és subjectiva, ja que en un cert interval de valors d'aquesta variable els resultats que s'obtenen no varien significativament. De totes maneres, es pot veure que si es realitza un càlcul acurat d'aquesta isoterma amb d'altres programes, s'obtidran uns resultats satisfactoris.

6.4.2. Estudis de cinètica mitjançant els models HPDM i SPM

En el cas del fluoroantè i l'antracè amb resina MN200, pel que fa al model HPDM, no s'observa una predominança clara ni per part de la resina ni per part de la fase líquida, ja que s'obtenen uns coeficients de regressió molt similars. Per altra banda, a l'aplicar-se el model SPM, sí que s'observa que l'etapa predominant és la difusivitat a la fase de la resina, ja que presenta un coeficient de regressió lineal significativament més elevat que la fase



líquida i la reacció química.

En el cas del naftalè i acetonaftalè amb carbó actiu, pel que fa al model HPDM, sí que es pot observar que predomina la difusió a la fase líquida sobre la difusió a la fase sòlida, mentre que pel cas del model SPM és també la fase líquida la que predomina sobre les altres dues.

6.4.3. Estudis de cinètica mitjançant el model HSDM

Tal i com es pot observar als gràfics de l'Annex D.2.2, les corbes de ruptura són sensibles a canvis en el valor del coeficient de transferència de massa, canvis en el coeficient de difusió, i també a canvis en la massa d'adsorbent, que en aquest cas és carbó actiu.

Primerament, pel que fa a la variació de les corbes de ruptura amb el coeficient de transferència de massa, podem observar que a l'augmentar el valor de k_f disminueix el valor de C/C_0 ; això és degut a que com més gran és el valor del coeficient de transferència de massa, més transferència de solut hi haurà, s'adsorbirà més sòlid, i per tant, la relació C/C_0 disminuirà.

En segon lloc, observant els gràfics obtinguts per a la variació de D_s , es pot veure que la tendència és la contrària a la del cas anterior, ja que a l'augmentar el coeficient de difusió la relació C/C_0 també augmenta, ja que s'afavoreix el transport de solut. Cal comentar que en aquest cas, s'ha variat en ordres de magnitud, ja que si no era així no s'observava cap canvi significatiu amb la tendència de les corbes de ruptura.

Finalment, en referència a la variació de la massa d'adsorbent, s'observa que quan s'augmenta aquest paràmetre C/C_0 disminueix. Aquesta tendència és la més lògica, ja que com més quantitat d'adsorbent tinguem, més adsorbat podrà adsorbir el sistema, i per tant, C/C_0 disminuirà.



7. DISSENY D'EQUIPAMENT DE LABORATORI PER A LA CARACTERITZACIÓ DE SISTEMES DE SORCIÓ

L'adsorció i l'intercanvi iònic són processos de separació sòlid-líquid amb característiques molt particulars que fan que es diferenciïn entre sí. Malgrat això, les tècniques utilitzades en enginyeria química per a aquests dos processos són tan semblants que s'estudiaran simultàniament a continuació.

El sòlid adsorbent i la dissolució que conté l'adsorbat poden posar-se en contacte mitjançant cinc sistemes: contacte en batch, llit fix (flux ascendent o descendent), llit pulsant, llit mòbil i llit fluïditzat. En aquest treball s'estudia el sistema en *batch* i el sistema en *columna en llit fix*.

7.1. Disseny d'un equip de laboratori per a un sistema batch

En un sistema tipus batch, la solució a tractar que conté l'adsorbat es posa en contacte amb una certa massa d'adsorbent en un recipient que sol ser un tanc de vidre d'un volum que oscil·la entre 500 i 1000 mL, en funció de quin sigui el volum de la solució. Seguidament el recipient s'agita amb un agitador a una temperatura constant (20 – 25 °C) fins que s'assoleix l'equilibri.

Per a dur a terme el disseny d'aquests sistemes és necessari conèixer tant les dades d'equilibri com les cinètiques. La variable més important, un cop estan definides les dimensions de la instal·lació, és el temps de contacte entre la dissolució i el sòlid per a assolir en grau de separació desitjat.

A la Figura 7.1 es mostren possibles agitadors utilitzats en aquests tipus de reactors que se suposen de mescla perfecta.



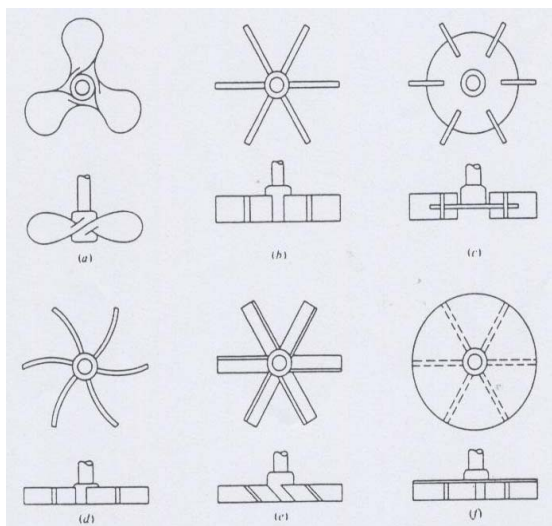


Fig 7.1. Agitadors més habituals per a reactors en batch. (a) Agitador d'hèlix marina; (b) Turbina de pales planes; (c) Turbina de pales planes en disc; (d) Turbina de pales corbades; (e) Turbina de pales inclinades; (f) Turbina de làmines

Cal comentar que hi ha la possibilitat d'incorporar bafles per a prevenir la formació de vòrtex, per reduir el moviment relatiu entre el líquid i les partícules sòlides i, conseqüentment, per reduir les pèrdues degudes a l'entrada d'aire a l'agitador. Una situació habitual dels bafles és posar-les amb una separació de 60° entre cadascun d'ells. A la Figura 7.2. es pot observar un esquema del disseny bàsic d'un reactor agitat:

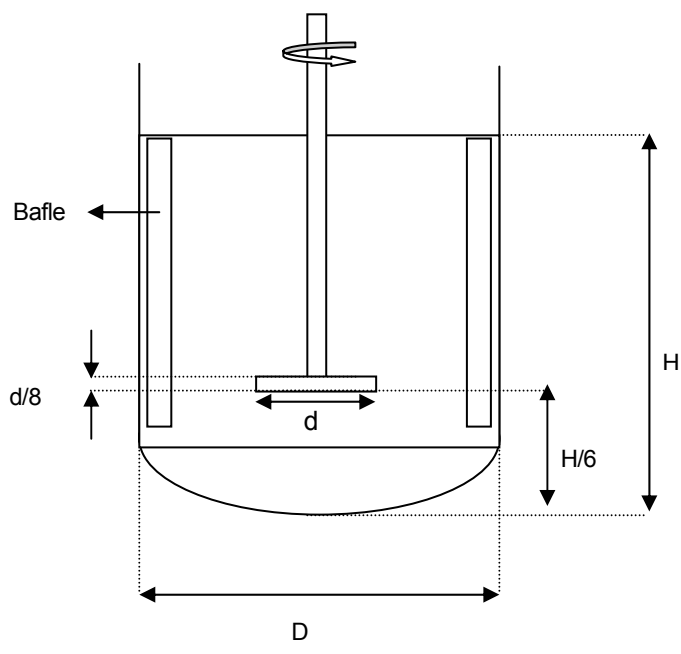


Fig 7.2. Esquema de disseny bàsic d'un reactor agitat



Tal i com es pot observar a l'esquema anterior, les variables necessàries per al disseny d'un reactor batch són el diàmetre del tanc (D), l'alçada del nivell del líquid (H) i el diàmetre de l'agitador (d). Per a agitadors radials, $0,3 \leq \frac{d}{D} \leq 0,6$. Per altra banda, l'agitador es sol col·locar a una alçada del fons igual a la sisena part de l'alçada del líquid. En quan als bafles, solen tenir una amplada igual a la dotzena part del diàmetre del tanc.

Un altre paràmetre és la velocitat de l'agitador. Les velocitats estàndard dels motors comercials són: 37, 45, 56, 68, 84, 100, 125, 155, 190 i 320 rpm.

Un cop s'ha assolit l'equilibri, s'agafen mostres de la solució sense adsorbent i es mesura l'absorbància mitjançant l'espectrofotòmetre UV-VIS.

Per a poder obtenir la seva correspondència en unitats de concentració, és necessari elaborar una recta de calibrat amb patrons de concentració coneguda.

En el cas que tinguem un volum de solució inferior als 100 mL, una metodologia més còmode per a realitzar els experiments en batch és posar la solució i l'adsorbent en un tub d'assaig i utilitzar un agitador rotatiu, tal i com es mostra a la Figura 7.3:



Fig 7.3. Agitador rotatiu

Les isoterms d'adsorció es determinen mitjançant un sistema en batch amb agitador rotatiu. Primerament es preparen una sèrie de volums fixats de solucions amb unes concentracions inicials de contaminant predeterminades i es posen en contacte amb masses establertes d'adsorbent en tubs d'assaig. A continuació es posa en marxa l'agitador rotatiu i es deixa passar el temps necessari per a assolir l'equilibri (un mínim de 3 hores). Finalment es mesura



l'absorbància de la solució sense adsorbent amb l'espectrofotòmetre UV-visible.

Cal comentar que pel cas d'intercanviadors iònics, la configuració en batch no pot aplicar-se per a retornar l'intercanviador a la seva forma iònica original, ja que el procés de regeneració en discontinu no és químicament eficient. En aquest cas, és necessari recuperar l'intercanviador per decantació i transferir-lo a una columna per a poder procedir a la seva regeneració.

7.2. Disseny d'un equip de laboratori per a un sistema en columna

Les etapes a seguir per a treballar amb columna són les següents: empaquetament, tractament, agitació amb aigua, regeneració i rentat.

L'etapa d'*empaquetament* consisteix en introduir l'adsorbent a l'interior de la columna. S'ha d'anar en compte i evitar la formació de bosses d'aire entre les seves partícules, així com deixar l'espai suficient perquè l'adsorbent hi càpiga un cop hagi incrementat el seu volum. Cal tenir en compte que aquesta etapa només es realitza a l'inici del cicle que formen les quatre etapes següents.

En l'etapa de *tractament o de càrrega*, la dissolució passa a través de la columna perquè es produeixi la sorció. Quan l'adsorbent comença a estar saturat, s'observa un augment de la concentració d'adsorbat a la dissolució que surt de la columna. Quan aquesta concentració és igual a la concentració a l'entrada significa que l'adsorbent ha esgotat tota la seva capacitat en les condicions d'operació.

Seguidament, es procedeix a l'etapa d'*agitació amb aigua*, en la qual es realitza un rentat de l'adsorbent amb aigua a contracorrent. Amb aquest procés s'eliminen recobriments dipositats en l'adsorbent i les matèries filtrades entre les partícules de l'adsorbent, i també serveix per a expandir el llit d'adsorbent que ha estat empaquetat i comprimit per a la circulació de la dissolució anterior.

Durant l'etapa de *regeneració* es fa passar una solució regenerant a través de l'adsorbent. Aquest procés està detallat a l'Apartat 4.3.6 pel cas del carbó actiu.

Finalment, abans de reiniciar el cicle, cal realitzar l'etapa de *rentat*, en la qual s'elimina l'excés de regenerant que roman a l'interior de la columna.

En el procés en columna es pot treballar de dues maneres:



1. Introduint la dissolució de càrrega i de regeneració per la part superior de la columna. A la Figura 7.4 es pot veure aquest mètode de treball, anomenat a *co-corrent*, pel cas d'una resina d'intercanvi iònic.

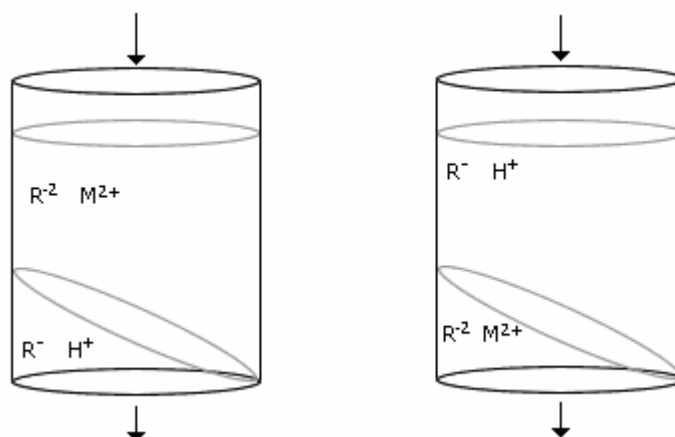


Fig 7.4. Columna treballant a co-corrent pel cas d'una resina d'intercanvi iònic
[www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/]

2. Introduint la dissolució de càrrega per la part superior de la columna i el regenerant per la part inferior, procés que s'anomena a *contracorrent*. A la Figura 7.5. es pot observar un esquema d'una columna d'aquest tipus pel cas d'una resina d'intercanvi iònic:

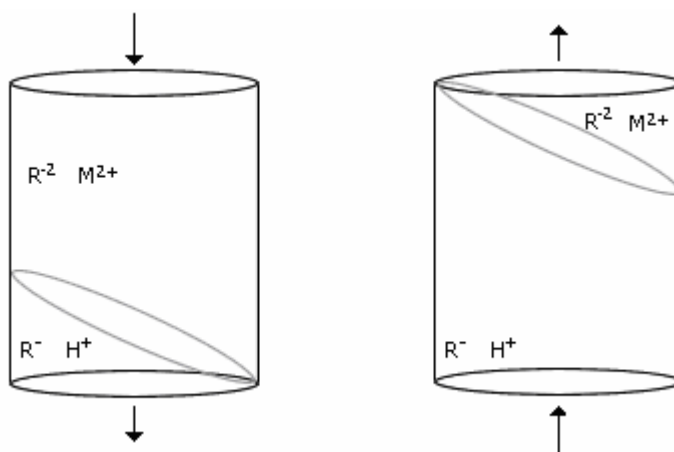


Fig 7.5. Columna treballant a contracorrent pel cas d'una resina d'intercanvi iònic
[www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/]

Tant si es treballa d'una manera com d'una altra, s'ha de tenir en compte que la introducció de la dissolució de càrrega i la regeneració no es produeixen al mateix temps, sinó una després de l'altra.



El procediment més habitual és el primer, ja que l'equipament és més econòmic. No obstant, aquest mode d'operació utilitza el regenerant menys eficientment que el procés en contracorrent. En aquest, al passar el regenerant de baix cap a dalt, es fluïditzava el llit de l'adsorbent, de manera que s'augmenta la superfície de contacte, la regeneració és més ràpida i es necessita menys volum de regenerant.

Per tal d'optimitzar l'eficàcia de les columnes, és recomanable utilitzar adsorbents amb una mida de partícula petita, que presentin un bon empaquetament.

En quan al material, les columnes utilitzades en els processos de sorció acostumen a ser d'acer dolç, tot i que en alguns casos també s'utilitza el plàstic o el vidre. Si el tractament es realitza en condicions més o menys neutres, només caldrà galvanitzar l'acer, mentre que si es treballa en condicions bàsiques o àcides, s'escollirà el PVC, el polietilè o el vidre, tot i que aquest últim és menys econòmic que els anteriors.

Els paràmetres necessaris per a calcular la capacitat d'operació del sistema de tractament d'aigües en columna són els següents:

- L'anàlisi de l'aigua de partida
- La qualitat de l'aigua requerida
- La velocitat de flux
- La durada del cicle
- La temperatura de l'aigua a tractar
- El tipus, la quantitat, la velocitat de flux i la temperatura del regenerant

Per tant, la capacitat d'operació de la columna dependrà de les variables enumerades anteriorment. Primerament, cal realitzar una anàlisi de l'aigua de partida, per així poder saber el grau de contaminació d'aquesta aigua residual. En segon lloc, cal decidir el nivell d'exigència pel que fa a la qualitat de l'aigua de sortida, ja que no és el mateix dissenyar una columna que elimini el 50% de contaminant o que n'elimini el 80%. Un altre paràmetre a especificar és la velocitat de flux, la qual és millor que sigui més aviat reduïda, tot i que s'ha d'intentar arribar a un compromís entre el rendiment del procés i l'economia, ja que si es treballa a velocitats de flux massa baixes, augmentarà molt la durada del cicle.

Per altra banda, cal comentar que en aquest projecte tots els experiments s'han realitzat isotèrmicament, per tant, el paràmetre temperatura és important mantenir-lo constant a una valor que estigui, en general, entre 20 i 25°C aproximadament.

Finalment, en funció de quin sigui l'adsorbent i l'adsorbat, caldrà escollir un regenerant adequat,



arribar a una relació òptima entre la quantitat i la velocitat de flux d'aquest, i escollir una temperatura adient.

Els paràmetres característics a l'hora de dissenyar un sistema en columna són:

- El diàmetre de la columna (D_c)
- La longitud (L)
- La velocitat del fluid (v)
- El temps de contacte en llit buit (EBCT)
- La pèrdua de càrrega (ΔP)

El temps de contacte en llit buit ve donat per la següent expressió:

$$EBCT = \frac{S \cdot H}{Q} \quad (Eq. 6.2)$$

On: S és la secció de pas de la columna (m^2), H és l'alçada ocupada per l'adsorbent (m) i Q és el cabal de l'efluent (m^3/s)

El valor del temps de contacte en llit buit dependrà tant de l'adsorbent com del contaminant a tractar; de totes maneres, conegut l'adsorbent, el full d'especificacions d'aquest ens recomana un valor òptim d'aquest paràmetre. Aleshores, l'alçada de carbó actiu en la columna i el cabal de circulació de l'aigua contaminada, s'escullen en funció del temps de contacte a columna buida.

A escala de laboratori, es simulen les columnes mitjançant xeringues de 2,6 cm de diàmetre i 60 mL de capacitat. Un esquema d'aquestes columnes utilitzades el mostra la Figura 7.6:

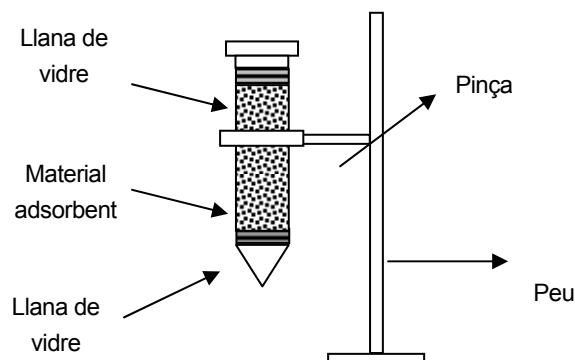


Fig 7.6. Esquema d'una columna utilitzada a escala de laboratori



A part de la columna on es produirà el procés de sorció es necessiten dos tancs d'emmagatzematge, un per a l'aigua que s'hagi de tractar i un per a l'aigua ja tractada, una bomba peristàltica que bombegi l'aigua cap a l'interior de la columna i un sistema de connexió entre els diferents elements. L'esquema experimental està representat a la Figura 7.7.

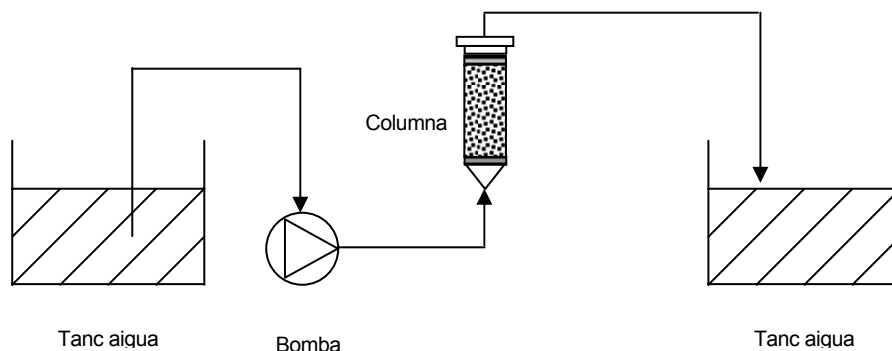


Fig 7.7. Esquema general d'una instal·lació per a treballar amb columna

D'altra banda, tot i la rellevància dels cinc paràmetres anteriorment enumerats, també és molt important el punt i la corba de ruptura per a cada sistema estudiat per tal de dissenyar correctament els processos de sorció.

En un sistema en columna, l'adsorbent està fixat i el fluid que conté l'adsorbat es desplaça al llarg d'aquesta. Al llarg del llit es poden distingir tres zones:

- Zona activa*, on encara no s'ha retingut adsorbat;
- Zona d'adsorció*, on s'està produint la transferència de matèria;
- Zona de saturació*, on l'adsorbent es troba saturat d'adsorbat.

El moviment progressiu de la zona d'adsorció es pot representar gràficament mitjançant les corbes de ruptura. Aquestes es poden definir com corbes en forma de "S" que típicament s'obtenen representant la relació C/C_0 (essent C la concentració d'adsorbat a l'efluent i C_0 la de la corrent d'entrada al llit) en front del temps. Les corbes de ruptura poden ser construïdes en proves pilot o a escala real.

Hi ha tres paràmetres que afecten la forma de les corbes de ruptura. Aquests són: la difusivitat efectiva (D_{eff}), la capacitat d'equilibri (q_e) i el coeficient de transferència de massa externa (k_f).

El punt de ruptura és el punt de la corba de ruptura on la concentració d'adsorbat de l'efluent assoleix la concentració màxima permesa, fet que es produeix quan la zona d'adsorció arriba al final del llit i comença a sortir solut per l'efluent. En aquest moment, la concentració d'adsorbat



en l'efluent augmenta ràpidament fins a assolir la concentració d'entrada, i es diu que el llit es troba saturat. A la Figura 7.8 pot veure's una representació gràfica d'una corba de ruptura:

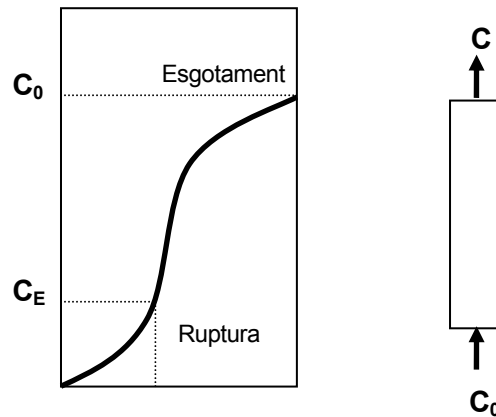


Fig. 7.8. Corba de ruptura típica en una columna d'adsorció

Normalment, l'operació d'una columna d'adsorció no es porta a terme fins el seu esgotament. Quan el temps de ruptura és molt més petit que el d'esgotament, no és econòmic enviar el contingut de la columna a regeneració en el moment que la concentració d'efluent assoleix la concentració de ruptura. En aquest cas es poden utilitzar varies columnes operant en sèrie, de manera que l'efluent d'una columna sigui l'alimentació de la següent.

En el cas d'un sistema ben dissenyat, quan la concentració de l'efluent de la última columna de la sèrie assoleix la concentració de ruptura, la columna inicial de la sèrie ha d'estar gairebé esgotada. En aquest moment, la columna inicial s'ha de regenerar i l'efluent s'ha d'aplicar a la següent columna de la sèrie. Simultàniament, una columna fresca ja regenerada, s'ha de situar al final de la sèrie immediatament davant de la columna en la qual la concentració de ruptura hagi estat assolida en aquell moment. D'aquesta manera, la concentració final de l'efluent de la sèrie de columnes mai supera la concentració de ruptura especificada.

Per altra banda, quan es té un sistema en batch, al no operar de manera contínua, s'assimila que aquest treballa com un sistema en forma de pols, de manera que la forma de la corba de ruptura típica per a aquest cas és la que mostra la Figura 7.9:



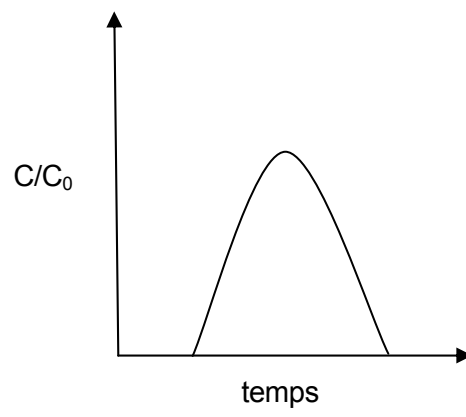


Fig. 7.9. Corba de ruptura típica treballant en forma de pols



8. AVALUACIÓ ECONÒMICA DEL PROJECTE

En aquest capítol es detallen quins han estat els diferents costos del projecte, desglossant-los en tres grups: recursos humans, costos de la part experimental i altres.

RECURSOS HUMANS			
Activitat	Quantitat (h)	Cost unitari (€/h)	Cost total (€)
Recerca i estudi bibliogràfic	300	30	9000
Treball experimental al laboratori	45	25	1125
Anàlisi de les dades	400	30	12000
Redacció de la memòria escrita	75	25	1875
COSTOS TOTALS RECURSOS HUMANS			24000

Taula 8.1. Costos de recursos humans

PART EXPERIMENTAL			
Reactius			
	Quantitat	Cost unitari (€)	Cost total (€)
Acetonaftalè	100 g	37	37
Acid Red 80	50 g	Mostra gratuïta	-
Acid Red 14	50 g	Mostra gratuïta	-
Acid Yellow 117	50 g	Mostra gratuïta	-
Antracè	100 g	28	28
Fenol	25 g	55,5	55,5
Fluoroantè	100 g	48	48
Naftalè	100 g	17	17
Naftalensulfonat de sodi	500 g	26,5	26,5
Carbó actiu F-400	100 g	0,1	0,1
Resina Aurix	100 g	0,2	0,2
Resina MN200	100 g	0,2	0,2
Resina MN300	100 g	0,2	0,2



Hidròxid de sodi	250 g	21	21
Àcid clorhídric	1 L	20	20
Llana de vidre	250 g	22,5	22,5
Equips de laboratori			
	Quantitat (unitats)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
Material general de laboratori	-	-	200
Tubs de vidre amb taps de rosca	50	10	500
Agitador rotatori	1	300	300
Bomba peristàltica Gilson Minipuls-3	1	2000	2000
Tubs connexió bomba peristàltica (paquet 10 unitats)	1	22	22
Tubs de teflon de 1,65 mm (rotlle de 10 m)	1	10	10
pHímetre	1	200	200
Espectrofotòmetre	Quantitat (h)	Cost unitari (€/h)	Cost total (€)
Anàlisi UV-VIS	50	15	750
COSTOS TOTALS PART EXPERIMENTAL			4258,2

Taula 8.2. Costos de la part experimental

ALTRES	
Descripció	Cost total (€)
Material d'oficina	50
Suport i material informàtic	200
Despeses generals (llum, aigua...)	150
COSTOS TOTALS ALTRES	400

Taula 8.3. Altres costos



PRESSUPOST TOTAL DEL PROJECTE	
Costos totals recursos humans	24000
Costos totals part experimental	4258,2
Costos totals altres	400
Subtotal	28658,2
Imprevistos	+ 10%
Cost total del projecte	31600

Taula 8.4. Pressupost total del projecte





CONCLUSIONS

L'objectiu central d'aquest projecte ha estat realitzar un estudi detallat de la modelització dels processos de sorció. Les conclusions obtingudes després de la realització d'aquest treball es presenten a continuació.

Primera. Per tal que la sorció sigui un mètode efectiu, és essencial escollir un sorbent adequat. Tot i que són diversos els sorbents utilitzats per al tractament d'aigües, el més usat és el carbó actiu degut a la seva bona capacitat d'adsorció, però té l'inconvenient que la necessitat de regeneració tèrmica és costosa. Això fa que s'estigui promovent la utilització de sorbents polimèrics que poden ser regenerats químicament, com són alguns dels casos que s'han estudiat en aquest projecte.

Segona. Existeixen dues metodologies de treball, en continu o en discontinu, i en funció de les dades que es vulguin obtenir, se n'utilitza una o l'altra. En el cas de voler obtenir dades d'equilibri, sempre s'utilitza un sistema en batch, mentre que en el cas de la cinètica s'utilitzen indistintament ambdues tècniques.

Tercera. Analitzant els resultats obtinguts per a les dades d'equilibri mitjançant els càlculs realitzats amb la macro corresponent, s'ha arribat a la conclusió que les isotermes que millor s'ajusten a les dades experimentals obtingudes són les de Langmuir i Temkin. Entre ambdues, la més àmpliament utilitzada és la de Langmuir, degut bàsicament a la seva senzillesa.

Quarta. Els resultats obtinguts a la part de cinètica mitjançant els models HPDM i SPM mostren que en la sorció de compostos poliaromàtics, el pas determinant de velocitat depèn tant de l'adsorbent com de l'adsorbat del sistema. En els exemples realitzats s'ha pogut observar que el pas controlant de la velocitat acostuma a ser la difusió a la fase sòlida o bé a difusió a través de la pel·lícula líquida, tenint en compte que s'han estudiat compostos poliaromàtics amb la resina MN200 i amb carbó actiu.

Cinquena. Qualsevol optimització dels processos de sorció o estudis de comparació d'aquests amb processos alternatius es facilita de manera substancial un cop es disposa del model matemàtic i els paràmetres que descriuen el sistema. Per a obtenir-los i poder calcular el coeficient de transferència de massa i de difusió de la manera més acurada possible, és important escollir un model adequat en funció de cada cas. Així doncs, s'ha volgut aprofundir més en la matèria i estudiar, a més a més dels models HPDM i SPM, el model HSDM, d'una complexitat més elevada.



Sisena. El fet de disposar d'una eina eficaç per a simular les corbes de ruptura, així com l'evolució d'altres paràmetres característics del sistema en funció del temps sense necessitat de realitzar estudis experimentals previs, suposa un estalvi de temps considerable pel que fa a treball experimental, i permet predir certs comportaments del sistema amb molta més facilitat.

Setena. Les corbes de ruptura d'un sistema tenen una clara dependència dels paràmetres cinètics, el coeficient de transferència de matèria i el coeficient de difusió, així com també de la massa d'adsorbent del sistema. En les simulacions realitzades amb el programa Maple s'ha observat que per un augment de k_f , la relació C/C_0 disminueix, en el cas de la variació de massa d'adsorbent la tendència és la mateixa que pel paràmetre k_f , però en el cas de la variació en el coeficient de difusió, la tendència és la contrària, és a dir, que a l'augmentar D_s , la relació C/C_0 augmenta.

Vuitena. Un disseny adequat del sistema de tractament d'aigües mitjançant processos de sorció és fonamental per obtenir uns resultats satisfactoris. En aquest projecte s'ha realitzat un disseny molt bàsic, ja que s'ha donat prioritat bàsicament a l'estudi matemàtic d'aquests processos, per així poder predir-ne el comportament. És per això que es recomana seguir amb les proves i experiments a nivell de laboratori per a poder ampliar les conclusions d'aquest treball. A més a més, aquests experiments portats a major escala donaran uns resultats més propers a la realitat i, juntament amb els models estudiats, seran de gran utilitat per al disseny definitiu del sistema d'eliminació dels microcontaminants orgànics mitjançant els processos de sorció.



AGRAÏMENTS

En primer lloc, voldríem agrair al nostre director de projecte Dr. José Luís Cortina tot el suport i interès que ha mostrat durant aquests mesos de treball, i al César Valderrama per tota l'atenció i dedicació incondicional.

Per altra banda, voldríem donar les gràcies també a l'Antoni Susín, a la Montserrat Pons i a la Rosa Argelaguet, per la seva ajuda en la part matemàtica d'aquest projecte.

També voldríem agrair als nostres pares el seu suport il·limitat durant aquests mesos de projecte i durant els cinc anys de carrera; a les nostres parelles per la seva comprensió i ajuda en els moments difícils i també a les nostres germanes i familiars per haver estat sempre al nostre costat.

Agraïm també als nostres amics el seu suport anímic, especialment a la Núria, que hi ha estat sempre que l'hem necessitat.

Finalment, donem les gràcies al projecte del ministeri "Desarrollo de Procesos de extracción para la Eliminación y recuperación de Micro-contaminantes Inorgánicos y Orgánicos en efluentes industriales (PREMIO) y MCYT Programa de Procesos Químicos PPQ06C02-004 (Ministerio de Educación y Ciencia de Espanya)", sense el qual no hagués estat possible aquest treball.

A tots, moltes gràcies, sense vosaltres no haguéssim pogut realitzar aquest projecte.





BIBLIOGRAFIA

Referències bibliogràfiques

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. *Chemical principles of environmental pollution*. Blackie Academic & Professional. Londres, 1993

ALTHER, G.R. Capacity or Organoclay for Heavy Metals. Proc Int. Conf. Soil Sediment and Water. Massachusetts University, Amherst, USA (2003)

ÁLVAREZ-AYUSO, E., GARCIA-SÁNCHEZ, A. Removal of Heavy Metals from Waste Waters by Natural and Na-exchanged Bentonites. *Clays and Clay minerals*: 51(5), 475-480 (2003)

CALLISTER, WILLIAM D. Jr. *Introducción a la Ciencia e ingeniería de los materiales*. Ed. Reverté, 1997

CHOY, KEITH K, H.; MCKAY, GORDON; PORTER, JOHN F. *Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon*. *Resources, Conservation and Recycling* 27 (1999) 57-71

CONNELL, D.W. *Basic concepts of environmental chemistry*. Lewis Publishers. Boca Raton, 1997

CORTINA, J.L., [et al.]. *Kinetics of goldcyanide extraction using ion-exchange resins containing piperazine functionality*. *Reactive & Functional Polymers* 54 (2003) 25-35

COULSON, E.H. [et al.]. *Química Avanzada. Intercambio iónico. Estudio específico*. Ed. Reverté. Barcelona, 1974

DOVAL, M. *Bentonitas*. En: Recursos Minerales de España. J. García Guinea y J. Martínez Frias (Coordinadores). Textos Universitarios, C.S.I.C., España: 15: 45-69 (1990)

DOVAL, M., [et al.]. *Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones*. En: Yacimientos Minerales. R. Lunar y R. Oyarzun (eds.). Centro de Estudios Ramon Areces, Madrid: 582-608 (1991)

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

GALAN, E. *Arcillas* En: Recursos Minerales de España. J. García Guinea y J. Martínez Frias (Coordinadores). Textos Universitarios, C.S.I.C., España: 15, 23-25 (1990a)



GALAN, E. *Palygorskita y Sepiolita* En: Recursos Minerales de España. J. García Guinea y J. Martínez Frias (Coordinadores), C.S.I.C., España: 15, 71-94 (1990b)

GOMEZ-SALAZAR, S.; HEYDWEILLER, J.C; TAVLARIDES, L.L. Analysis of Cadmium Adsorption on Novel Organo-Ceramic Adsorbents with a Thiol Functionality. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2003), 42, 3403

GRIM, R. E. E., GUVEN, N.M. *Bentonites: Geology, Mineralogy and Uses*. Elsevier, New York (1978)

HELFFERICH, F; dins: *Ion Exchange*, Mc Graw-Hill, New York, USA, pp. 234-319 (1962)

KENDALL, T. *Bentonite*. Major Market Review. *Industrial Minerals*: 5, 2-37 (1996)

K. E., NOLL; V., GOUNARIS.; W.S., HOU. *Adsorption technology for air and water pollution control*. Lewis Publishers. Chelsea, 1992

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

LIBERTI, L., [et al.]. *Ion Exchange and Solvent Extraction*. Vol. 7, Marcel Dekker, New York, 1977, Chapter 3

LIU, BAOJIAN; YANG, YIWEN; QILONG, REN. *Parallel pore surface diffusion of levulinic acid in basic polymeric adsorbents*. *Journal of Chromatography A*, 1132 (2006) 190-200

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

METCALF – EDDY. *Ingeniería Sanitaria. Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales*. Editorial Labor S.A. Colombia, 1994

METCALF –EDDY. *Tratamiento y depuración de las aguas residuales*. Editorial Labor S.A. Barcelona, 1977

NEWMAN, A.C.D., BROWN, G. *The Chemical Constitution of Clays*. En: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Newman, A.C.D. (Ed.). Mineralogical Society, Monograph nº 16. Longman Scientific & Technical Mineralogical Society, London (1987)

ODOM, I. *Smectite Clay Minerals: Properties and Uses*. *Phil Trans. R. Soc. London*: A 311, 391-409 (1984)



OROZCO, C. [et al.]. *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*. Paraninfo S.A. Madrid, 2003

PETRUZZELLI, D [et al.]. *Chloride/sulfate exchange kinetics: solution for combined film and particle diffusion control*. *React. Polym.* 5 (1987) 219-227

RIPQPT. *Registro Internacional de Productos Químicos Potencialmente Tóxicos. Pentaclorofenol y Pentaclorofenato de sodio*. Boletín N°. 1. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Suiza. p. 38-41 (1988)

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

SERRA BIGAS, E. *Adsorbents a partir de fangs biològics excedents de depuradora mitjançant l'aplicació de microones: estudi d'obtenció, caracterització i aplicació en fase líquida*. Tesi doctoral. Universitat de Girona, 2003

SKOOG, HOLLER, NIEMAN. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill, Madrid (1992)

SOTELO, J.L, [et al.]. *Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción – regeneración en carbón activo*. Dpto. de Ingeniería Química, Fac.de Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid, España

TUESTA, E. G. [et al.]. *Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes*. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2005, 71, N°1, (26-36)

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

www.agualatinoamerica.com/docs/PDF/5-6-02avilla.pdf. Data consulta: Abril 2007

www.gencat.es. Data de consulta: Març 2007

www.incar.csic.es. Data de consulta: Abril 2007

www.minambiente.gov.co/. Data de consulta: Abril 2007

www.mtas.es/insht. Data de consulta: Abril 2007

www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/ Data consulta: Abril 2007

www.textoscientificos.com. Data consulta: Març 2007



www.webs.ono.com/desmineralizadores/tipos.html. Data consulta: Abril 2007

Bibliografia complementària

ANDRADE, L., COVELO, E.F., VEGA, F.A. *Use of Special Clays for Wastewater Treatment*. Inf. Tecnol., 2005, vol. 16, no.1, p.3-10. ISSN 0718-0764

ARNALDOS, J. [et al.]. *Transparències de Medi Ambient*. Barcelona: ETSEIB-CPDA (2006)

CAVAZZINI, ALBERTO [et al.]. *Adsorption equilibria of butyl-and amylbenzene on monolithic silica-based columns*. Journal of Chromatography A, 957 (2002) 111-126

KO, DANNY C.K; PORTER, JOHN F.; McKAY, GORDON. *A Branched Pore Model Analysis for the Adsorption of Acid Dyes on Activated Carbon*. Adsorption 8: 171-188, 2002

Department of the army. U.S ARMY Corps of Engineers. *Engineering and Design. Adsorption design guide*. Design Guide No 1110-1-2. 1 Mar 2001

FAUST, SAMUEL D.; ALY, OSMAN M. *Adsorption processes for water treatment*. Butterworth Publishers. Stoneham, 1987

GOMEZ-SALAZAR, S.; HEYDWEILLER, J.C; TAVLARIDES, L.L. *Solution of adsorption problems with steep concentration gradients and nonlinear isotherms*. Computers and Chemical Engineering 28 (2004) 1913-1917

GRITTI, FABRICE; GEORGES, GUIOCHON. *Effect of the surface coverage of C18-bonded silica particles on the obstructive factor and intraparticle diffusion mechanism*. Chemical Engineering Science 61 (2006) 7636-7650

Guia Ambiental de la UPC. *Medi ambient i tecnologia*. Edicions UPC, 1998

INSTITUT CATALÀ D'ENERGIA. *Gestió de l'aigua a la indústria. Estalvi i depuració*. Generalitat de Catalunya. Barcelona, 1994

KACZMARSKI, KRZYSZTOF; GRITTI, FABRICE; GUIOCHON, GEORGES. *Thermodynamics and mass transfer kinetics of phenol in reversed phase liquid chromatography*. Chemical Engineering Science 61 (2006) 5895-5906

KIM, B.R., [et al.]. *J. Water Pollut. Cont. Fed.* 48, 120 (1976)

KIM, HYUNJUNG; KACZMARSKI, KRZYSZTOF; GUIOCHON, GEORGES. *Intraparticle mass*



transfer kinetics on molecularly imprinted polymers of structural analogues of a template. Chemical Engineering Science 61 (2006) 1122-1137

KIM, HYUNJUNG; KACZMARSKI, KRZYSZTOF; GUIOCHON, GEORGES. *Isotherm parameters and intraparticle mass transfer kinetics on molecularly imprinted polymers in acetonitrile/buffer mobile phases.* Chemical Engineering Science 61 (2006) 5249-5267

KIM, HYUNJUNG; KACZMARSKI, KRZYSZTOF; GUIOCHON, GEORGES. *Mass transfer kinetics on the heterogeneous binding sites of molecularly imprinted polymers.* Chemical Engineering Science 60 (2005) 5425-5444

KKH, CHOY; JF, PORTER; G. MCKAY. *Film-surface diffusion during the adsorption of acid dyes onto activated carbon.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 79:1181-1188. Online: 2004

KENT S. KNAEBEL. *A "How To" Guide for Adsorber Design.* Adsorption Research, Inc. Dublin, Ohio 43016

KOH, JOON-HO; WANKAT, PHILLIP C.; WANG, N. H., LINDA. *Pore and Surface Diffusion and Bulk-Phase Mass Transfer in Packed and Fluidized Beds.* Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 228-239

LAN HONG, [et al.]. *Measurement of intraparticle diffusion in reversed phase liquid chromatography.* Chemical Engineering Science 59 (2004) 3399-3412

MA, Z.; WHITLEY, R. D.; WANG, N.H.L. *Pore and Surface Diffusion in Multicomponent Adsorption and Liquid Chromatography Systems.* School of Chemical Engineering. Purdue University, West Lafayette, IN 47907. May 1996. Vol. 42, No 5

MALGORZATA GUBERNAK, [et al.]. *Mass Transfer Kinetics in the Chromatography of Insulin Variants under Nonlinear Conditions.* Biotechnol. Prog. 2004, 20, 1496-1506

MONTGOMERY, J.M., CONSULTING ENGINEERS. *Water treatment principles and design.* John Wiley & Sons, 1985

NEWMAN, A.C.D.; BROWN, G. *The Chemical Constitution of Clays. En: Chemistry of Clays and Clay Minerals.* Newman, A.C.D. (Ed.). Mineralogical Society, Monograph nº 16. Longman Scientific & Technical Mineralogical Society, London (1987)

PEAVY H.S., ROWE D.R, TCHOBANOGLOUS G. *Environmental Engineering.* McGraw Hill,



1985

PRITZKER, MARK D. *Model for parallel surface and pore diffusion of an adsorbate in a spherical adsorbent particle*. Chemical Engineering Science 58 (2003) 473-478

RAMALHO, R.S. *Tratamiento de aguas residuales*. Editorial Reverté, S.A Barcelona, 1996

SAVIDAN, L. *Resinas cambiadoras de iones*. Editorial Alhambra, S.A. Madrid, 1967

SIRVENT MASIAS, GEMMA. *Desenvolupament de mètodes de determinació de compostos fenòlics en aigües i sòls. Caracterització dels processos d'adsorció en diferents tipus de sòls*. Doctorat. Universitat de Girona, 2005

WESLEY ECKENFELDER W., Jr. *Industrial Water Pollution Control*. McGraw Hill. 3^a Edició, 2000

Z., MA; R. D., WHITLEY; N. H. L., WANG. *Pore and Surface Diffusion in Multicomponent Adsorption and Liquid Chromatography Systems*. School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907 (1996). Vol. 42, No. 5

ZHANG, WEIMING [et al.]. *Adsorption enhancement of laterally interacting phenol/aniline mixtures onto nonpolar adsorbents*. Chemosphere 66 (2007) 2044-2049

www.adsorption.com/publications.htm. Data consulta: Març 2007

www.adsorption.org/. Data consulta: Març 2007

www.carbonactivo.com. Data consulta: Febrer 2007

www.lenntech.es. Data consulta: Febrer 2007

www.textoscientificos.com/efluentes

www2.medioambiente.gov.ar/documentos/prodia/contaminacion/manual02.pdf

