



Universitat Autònoma de Barcelona

Estudi de la capacitat de la pellofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb d'aigües contaminades

TREBALL DE FI DE GRAU
GRAU DE CIÈNCIES AMBIENTALS
2017-2018

Autors: Raquel Gómez Pérez i Jénnifer Jiménez Martínez

Tutors: Cristina Palet Ballús, Almudena Hierro Gutiérrez i Ernest Marco Urrea





Estudi de la capacitat d'adsorció de la pellofa de cafè com a bioadsorbent de cadmi, crom, coure i plom d'aigües contaminades.

Autors: Jéniffer Jimenez Martínez i Raquel Gómez Pérez

Tutors: Cristina Palet Ballús, Almudena Hierro Gutiérrez i Ernest Marco Urrea.

GRAU DE CIÈNCIES AMBIENTALS

TREBALL DE FI DE GRAU

2017-2018

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA



Universitat Autònoma de Barcelona



Agraïments

En primer lloc, voldríem agrair a la tutora Dra. Cristina Palet Ballús els consells i ajudes proporcionades al llarg del projecte. Per compartir els seus coneixements sobre aquest àmbit de la ciència i per proporcionar-nos l'oportunitat de poder treballar en un tema actual i emergent.

Tanmateix volem agrair també als nostres co-tutors la Dra. Almudena Hierro Gutiérrez i el Dr. Ernest Marco Urrea els seus consells i correccions, que ens han motivat i permès millorar el projecte.

També agraiem a la Dra. Eliane Cristina de Resende la seva dedicació i paciència al llarg de tot el projecte, sense la seva ajuda aquest treball no hauria estat possible.

Per últim, gràcies a les nostres famílies i amics pel seu suport tan necessari durant aquest projecte.

RESUM EXECUTIU

Actualment l'increment de les activitats industrials, la utilització de fertilitzants i plaguicides químics arreu del món i l'abocament descontrolat de residus electrònics no reciclats adequadament; ha suposat un augment de la contaminació de sòls, aigües i aire. Provocant el deteriorament dels ecosistemes a causa de l'acumulació de metalls pesants, compostos sintètics, residus nuclears, etc (WHO, 2017). En un món on la demanda d'aigua dolça està en constant augment, on els escassos recursos hídrics es veuen cada vegada més afectats per la contaminació i el canvi climàtic; és totalment necessari una millor gestió de les aigües (UNESCO, 2017).

Els metalls pesants a altes concentracions presenten un risc elevat pels éssers vius. Aquests són contaminants tòxics i no biodegradables que s'acumulen en els organismes provocant la bioacumulació, causant diverses malalties i trastorns. (Londoño, et al., 2016). És per això que en els últims anys, la recerca de noves tecnologies més eficients i sostenibles pel tractament d'aigües contaminades amb metalls pesants, ha atret una atenció substancial en la comunitat científica; ja que les tecnologies convencionals presenten limitacions tecnològiques i són generalment costoses. Els estudis recents se centren en la investigació de bioadsorbents capaços de captar els metalls de les aigües (Volesky, 2000).

En aquest projecte, el bioadsorbent estudiat és la pellofa de cafè (*Coffea arabica*). Aquest és un residu que es produeix en grans quantitats a causa de l'increment de la producció de la indústria cafetera. És un bon candidat per ser un bioadsorbent per la seva composició, la lignina, la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa entre altres han demostrat ser bons bioadsorbents en diferents estudis. (Schwantes, et al., 2016) (Zhang, 2014) (López, et al., 2011).

L'objectiu principal marcat en el projecte és determinar la capacitat de la pellofa de cafè com a bioadsorbent dels metalls Cadmi (Cd), Crom (Cr), Coure (Cu) i Plom (Pb). Per tal d'assolir aquest objectiu principal establím com a objectius específics: 1) Estudiar la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent 2) Determinar la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció 3) Estudiar els models de bioadsorció cinètics i isotèrmics 4) Estudiar la influència del tractament tèrmic a l'adsorbent en la capacitat d'adsorció 5) Caracteritzar la composició de la pellofa de cafè.

Les anàlisis es van dur a terme en els laboratoris del Grup de Tècniques de Separació de la Facultat de Ciències i del Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona. Per la caracterització de la mostra es van utilitzar les tècniques Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM) i Espectroscopi ATR-FTIR. I a partir de les solucions resultants dels metalls pesants en solució aquosa es van analitzar les seves concentracions mitjançant la tècnica ICP-MS.

Una vegada realitzats les anàlisis es van obtenir els resultats explicats a continuació. Primer, en l'anàlisi de la capacitat d'adsorció segons la mida, es va observar que en comparació amb la pellofa original, la pellofa mòlta presenta un

4-6% més capacitat d'adsorció per a tots els metalls. Aquest petit augment no és significatiu, ja que cau dins del marge d'error experimental (que és d'un 10%).

Segon, d'acord amb l'estudi de la cinètica per la pellofa original (sense pirolitzar) el sistema assoleix l'equilibri entre les 5-6 hores de contacte. El Pb s'arriba a adsorbir un 70-80%, el Cu un 56-63%, el Cd un 10% i en el cas del Cr % es pot observar una tendència creixent de l'adsorció en el temps sense arribar a l'equilibri, després de 24 hores de contacte entre metall i adsorbent s'adsorbeix un 80%. Es pot associar aquest resultat a què el Cr pot tenir una alta capacitat d'adsorció però l'adsorció és més lenta que per la resta. La capacitat d'adsorció màxima més elevada és la del Pb, sent de $1.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, seguida pel Cu amb $0.611 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, el Cr amb $0.554 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ i per últim el Cd amb $0.245 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. El model cinètic més adient en aquest cas és el pseudo-primer ordre, per tant el pas limitant és l'adsorció física. En canvi, per la pellofa pirolitzada l'equilibri s'assoleix a les 2 hores, arribant a tenir una adsorció del 100% pel Pb i el Cu, un 90% pel Cr i un 93% pel Cd. La capacitat d'adsorció màxima més elevada és pel Pb sent de $3.02 \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$, seguida pel Cd amb $1.46 \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$, el Cu amb $0.904 \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ i per últim el Cr amb $0.523 \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$. El model cinètic més adient en aquest cas és el pseudo-segon ordre, per tant el pas limitant és l'adsorció química.

Tercer, a partir de l'estudi de la isoterma s'observa com a partir del tractament tèrmic augmenta l'eficiència d'adsorció i permet augmentar un 10% la capacitat d'adsorció. Per la pellofa original, el model isotèrmic que més s'ajusta és Langmuir. Aquest model considera que l'adsorció és química (quimioadsorció) i el solut adsorbit està confinat en una única capa amb un nombre finit de llocs actius idèntics. Per la pellofa pirolitzada el model isotèrmic que més s'ajusta és Freundlich. Aquest model considera que l'adsorció és física (fisiosorció) i la superfície de l'adsorbent és heterogènia on els llocs d'adsorció tenen diferents afinitats de manera que, en primer lloc, s'ocupen les posicions amb major afinitat i, posteriorment, es van ocupant la resta.

Quart, el pH té una influència clara en la capacitat d'adsorció, ja que a mesura que el pH de la solució augmenta l'adsorció per a tots els metalls també augmenta. Aquest fet es pot explicar per la competència dels protons (H^+) amb els metalls pesants pels llocs d'unió de la superfície de l'adsorbent (pels grups funcionals de l'adsorbent, grups carboxílics, grups amina, etc.). A partir dels resultats obtinguts es pot determinar com a òptim un pH 4 per a tots els metalls, ja que a pH 5 els metalls poden començar a precipitar (en forma d'hidroxils principalment).

Per concloure, cal respondre a l'objectiu principal marcat en el projecte: determinar la capacitat d'adsorció de la pellofa de cafè pels metalls indicats. A partir dels resultats obtinguts queda demostrat que la pellofa és un bon bioadsorbent, sobretot a partir del tractament tèrmic. Caldria doncs, un input energètic per aconseguir una major adsorció. Però convé destacar que és un adsorbent accessible, eficient, barat, que no genera cap tipus de residu químic ni fangs biològics, permet valoritzar un residu com és la pellofa de cafè i que existeix la possibilitat de recuperar els metalls a partir de la desorció.

Índex

Agraïments	7
Resum executiu	9
Acrònims	13
Figures	14
Taules.....	15

CAPÍTOL I

1. Antecedents	19
1.1. L'aigua com a recurs natural.....	19
1.2. Problemàtica de la contaminació de l'aigua per metalls pesants	20
1.2.1. Cadmi.....	23
1.2.2. Crom.....	26
1.2.3. Coure	28
1.2.4. Plom	29
1.3. Legislació	31
1.3.1. Unió Europea	31
1.3.2. Espanya.....	32
1.3.3. Catalunya:	33
1.4. El cafè.....	33
1.4.1. La producció de cafè	35
1.4.2. <i>Coffea arabica</i>	36
1.4.3. Residus generats en la producció	36
1.4.4. Composició de la pellofa de cafè.....	37
1.5. Eliminació de metalls pesant de l'aigua	37
1.5.1. Bioadsorció.....	39
1.5.2. Mecanisme de bioadsorció	39
2. Justificació	41
3. Objectius	41

CAPÍTOL II

4. Metodologia.....	45
4.1. Diagrama metodològic del projecte	45
4.2. Productes químics i materials.....	48
4.3. Procediment	49
4.3.1. Activitat 1: Pretractament de la pellofa de cafè.....	49
4.3.2. Activitat 2: Caracterització de l'adsorbent	50

4.3.3.	Activitat 3: Càlculs i preparació de solucions	52
4.3.4.	Activitat 4: Estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent	54
4.3.5.	Activitat 5: Anàlisi de la cinètica d'adsorció	54
4.3.6.	Activitat 6: Anàlisi de la isoterma d'adsorció.....	56
4.3.7.	Activitat 7: Determinació de la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció	58
4.3.8.	Activitat 8: Estudi de l'adsorció de l'adsorbent a partir d'un tractament tèrmic	58
4.3.9.	Activitat 9: Anàlisi de les mostres a l'ICP-MS.....	59

CAPÍTOL III

5.	Resultats i discussió	63
5.1.	Caracterització de l'adsorbent	63
5.1.1.	Morfologia de la pellofa de cafè.....	63
5.1.2.	Registre de l'espectre FTIR de la biomassa.....	64
5.2.	Estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent.....	66
5.3.	Anàlisi de la cinètica d'adsorció.....	67
5.4.	Anàlisi del model cinètic	69
5.5.	Anàlisi de la Isoterma d'adsorció.....	72
5.6.	Anàlisi del model d'Isoterma	73
5.7.	Determinació de la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció	77

CAPÍTOL IV

6.	Conclusions.....	83
6.1.	Caracterització de l'adsorbent	83
6.2.	Estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent.....	83
6.3.	Determinació de la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció	83
6.4.	Anàlisi de la cinètica d'adsorció.....	83
6.5.	Anàlisi de la Isoterma d'adsorció.....	84

CAPÍTOL V

7.	Propostes de millora	85
7.1.	Línies estratègiques i accions:.....	85
8.	Pressupost.....	99
9.	Bibliografia.....	102
	Annex.....	103

Acrònims

- ACA:** *Agència Catalana de l'Aigua*
- AECOSAN:** *Agència Espanyola de Consum, Seguretat Alimentària i Nutrició*
- AESAN:** *Agència Espanyola de Seguretat Alimentària i Nutrició*
- ATSDR:** *Agència per a Substàncies Tòxiques i Registre de Malalties*
- BOE:** *Butlletí Oficial de l'Estat*
- CAS:** *Serveis Químics Abstractes*
- CE:** *Comunitat Europea*
- CIC:** *Capacitat d'Intercanvi Catiònic*
- EFSA:** *Autoritat Europea de Seguretat Alimentària*
- EPI:** *Equip de Protecció Individual*
- FAO:** *Organització de les Nacions Unides per l'Alimentació i l'Agricultura*
- FTIR:** *Espectrometria Infraroja amb Transformada de Fourier*
- GTS:** *Grup de Tècniques de Separació*
- HEPA:** *Filtres d'Aire d'Alta Eficiència*
- IARC:** *Agència Internacional de Recerca del Càncer*
- ICO:** *Organització Internacional del Cafè*
- ICP-MS:** *Espectrometria de Masses per Plasma d'Acoblament Inductiu*
- IST:** *Ingesta Setmanal Tolerable*
- OMS:** *Organització Mundial de la Salut*
- PPB:** *Parts Per Bilió*
- PPM:** *Parts Per Milió*
- PNT:** *Procediment Normalitzat de Treball*
- PPT:** *Parts Per Trilló*
- RSC:** *Societat Real de Química*
- SEM:** *Microscòpia Electrònica d'Escombrat*
- SRM:** *Material Estàndard de Referència*
- UAB:** *Universitat Autònoma de Barcelona*
- UE:** *Unió Europea*
- ULPA:** *Filtres d'Aire de Baixa Penetració*
- UNEP:** *Programa de les Nacions Unides pel Medi Ambient*
- UNESCO:** *Organització de les Nacions Unides per l'Educació, la Ciència i la Cultura*
- UPC:** *Universitat Politècnica de Catalunya*
- USGS:** *Servei Geològic dels Estats Units*

Figures

Figura 1: Distribució de l'aigua a la Terra.	19
Figura 2: Cicle hidrològic de l'aigua a la Terra	20
Figura 3: Connexions entre els diferents compartiments ambientals.....	22
Figura 4: Mineral Esfalerita (ZnS).	23
Figura 5: Cicle de vida i exposició al cadmi.	25
Figura 6: Cromita (FeCr ₂ O ₄).....	26
Figura 7: Coure elemental	28
Figura 8: Formació de galena (PbS).....	29
Figura 9: Fruit del Coffea arabica.	34
Figura 10: Estructura del fruit i del gra del cafè.	34
Figura 11: Mapa de distribució de la producció mundial de cafè l'any 2016	35
Figura 12: Producció mundial de cafè per regions a l'any 2016.....	35
Figura 13: Distribució de la producció del Coffea arabica i el C. robusta.....	36
Figura 14: Termes bàsics implicats en l'adsorció	40
Figura 12: Producció mundial de cafè per regions a l'any 2016.....	35
Figura 13: Distribució de la producció del Coffea Arabica i el C. Robusta.....	36
Figura 14: Termes bàsics implicats en l'adsorció.	40
Figura 15: Pel·lofa de cafè amb tractament previ i sense.	49
Figura 16: Preparació de les mostres per la Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM).	51
Figura 20: Micrografies de la morfologia de la pel·lofa de cafè a partir del microscopi SEM	63
Figura 18: Banc de dilucions per la isoterma.....	56
Figura 19: Filtració de les solucions.....	57
Figura 20: Micrografies de la morfologia de la pel·lofa de cafè a partir del microscopi SEM (Servei de microscòpia UAB). a: Superfície sense pirolitzar b: tall transversal sense pirolitzar c: superfície pirolitzada i d: tall transversal pirolitzat.	63
Figura 21: Espectre infraroig de la pel·lofa de cafè original.	64
Figura 22: Espectre infraroig de l'holocel·lulosa, la cel·lulosa i la lignina.	65
Figura 23: Espectre infraroig de la pel·lofa de cafè pirolitzada a 400°C.....	66
Figura 24: Capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent sense pirolitzar	67
Figura 25: Cinètica d'adsorció de l'adsorbent sense pirolitzar.	68
Figura 26: Cinètica d'adsorció de l'adsorbent pirolitzat a 400 °C.	68
Figura 27: Equació de pseudo-primer ordre (PFO) de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar	69
Figura 28: Equació de pseudo-segon ordre (PSO) de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar	69
Figura 29: Equació de pseudo-primer ordre (PFO) de la pel·lofa de cafè pirolitzada.	70
Figura 30: Equació de pseudo-segon ordre (PSO) de la pel·lofa de cafè pirolitzada.	71
Figura 31: Isoterma d'adsorció de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar.....	72
Figura 32: Isoterma d'adsorció de la pel·lofa de cafè pirolitzada a 400°C.	73
Figura 33: Modelització de la isoterma amb Langmuir per la pel·lofa de cafè sense pirolitzar... ..	74
Figura 34: Modelització de la isoterma amb Freundlich per la pel·lofa de cafè sense pirolitzar. .	74
Figura 35: Modelització de la isoterma amb Langmuir per la pel·lofa de cafè pirolitzada.....	75
Figura 36: Modelització de la isoterma amb Freundlich per la pel·lofa de cafè pirolitzada.	76
Figura 37: Variació de l'adsorció de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar segons el pH de la solució.	77
Figura 38: Variació de l'adsorció de la pel·lofa de cafè pirolitzada a 400°C segons el pH de la solució.	78
Figura 39: Diagrama de distribució d'espècies en funció del pH.....	79

Taules

Taula 1: Classificació dels metalls pesants segons la seva toxicitat.	21
Taula 2: Característiques generals del cadmi.	23
Taula 3: Característiques generals del crom	27
Taula 4: Característiques generals del coure.	29
Taula 5: Característiques generals del plom	30
Taula 6: Paràmetres químics establerts per la UE.	31
Taula 7: Caracterització dels paràmetres químics de metalls pesants.	32
Taula 8: Classificació taxonòmica del cafè.	33
Taula 9: Contingut dels constituents de la polpa i el pergamí	37
Taula 10: Tecnologies convencionals d'eliminació de metalls.	38
Taula 11: Programació del projecte.	47
Taula 12: Característiques del bioadsorbent.	48
Taula 13: Reactius de metalls pesants utilitzats.	48
Taula 14: Resum de la preparació de les dilucions per estudiar la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent.	54
Taula 15: Paràmetres de la PFO i la PSO de la pellofa de cafè sense pirolitzar.	70
Taula 16: Paràmetres de la PFO i la PSO de la pellofa de cafè pirolitzada.	71
Taula 17: Paràmetres dels models Langmuir i Freundlich de la pellofa de cafè sense pirolitzar.	75
Taula 18: Paràmetres dels models Langmuir i Freundlich de la pellofa de cafè pirolitzada.	76
Taula 19: Estratègies i accions de les propostes de millora.	85
Taula 20: Criteris utilitzats per definir el pressupost de les propostes de millora.	85
Taula 21: Criteris utilitzats per definir la prioritat de les propostes de millora.	86



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.



CAPÍTOL I



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.

1. Antecedents

Per situar-nos en el context, primer realitzarem una recerca prèvia sobre els aspectes més importants que engloba el nostre projecte i la problemàtica que se'n deriva.

1.1. L'aigua com a recurs natural

L'aigua és el recurs natural més important per a l'ésser humà, representa el 75% de la superfície de la Terra i es localitza principalment en mars i oceans. També la trobem en menor mesura en rius, llacs, glaceres i emmagatzemada subterràniament. D'aquest percentatge, només un 3% representa aigua dolça. No obstant això l'accessibilitat de l'aigua no és la mateixa en tots els llocs, no es distribueix de manera homogènia (Rodríguez, 2008).

Com es mostra a la **Figura 1**, la columna verda representa que el 3% de l'aigua de la Terra és dolça mentre que 97% de l'aigua de la Terra és salada, aquesta es troba ubicada en mars i oceans. A la columna marró es mostra que del 3% d'aigua dolça, un 68,7% es troba retinguda en glacials i glaceres i un 30,1% pertany a les aigües subterrànies no totes accessibles per als éssers vius. La columna blava mostra el desglossament final del 0,3% d'aigua superficial que forma part del 3% d'aigua dolça a la Terra que es troba en un 87% en llacs, un 11% en aiguamolls i un 2% en rius, que és la major part d'on procedeix l'aigua que utilitzem (H.Gleick, 1996).

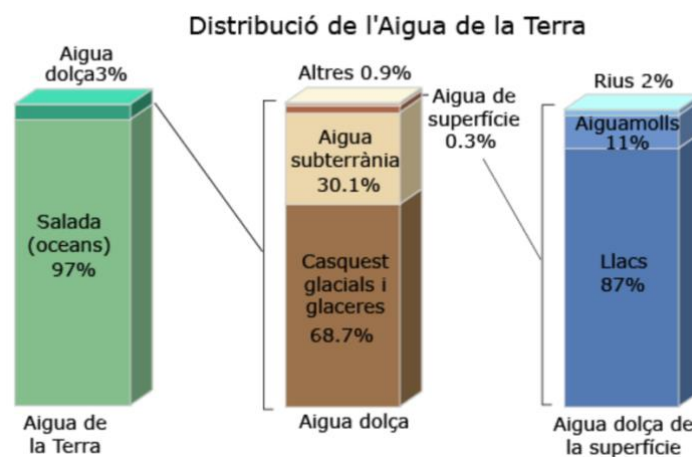


Figura 1: Distribució de l'aigua a la Terra (Font: Water resources. In Encyclopedia of Climate and Weather, Peter H.Gleick).

El cicle hidrològic és un sistema complex de circulació d'aigua que garanteix el manteniment de l'equilibri ecològic. En la **Figura 2**, es mostra el cicle hidrològic de l'aigua on l'atmosfera té un paper clau, ja que a partir de l'evaporació de l'aigua dels oceans cap a les capes baixes de l'atmosfera (troposfera) l'aigua és transportada com a vapor d'aigua, i sota l'efecte de la radiació solar, l'aigua es condensa parcialment en forma de núvols i precipita en forma de pluja i/o neu on per escolament superficial l'aigua és interceptada pels arbres i la vegetació. En l'escolament superficial l'aigua s'infiltra al sòl i recarrega els aquífers, sovint també succeeix la descàrrega d'aigua subterrània emmagatzemada a les deus i

a bases d'aigua dolça, finalment amb la precipitació i l'escolament superficial l'aigua arriba als oceans, rius i glaceres per a tornar a començar un nou cicle (Úbeda, 2002).



Figura 2: Cicle hidrològic de l'aigua a la Terra (Font: The U.S. Geological Survey, USGS).

En un món on la demanda d'aigua dolça està en constant augment, on els escassos recursos hídrics es veuen cada vegada més exigits per la captació excessiva, la contaminació i el canvi climàtic, és totalment necessari una millor gestió de les aigües. S'estima que en el món més del 80% de les aigües residuals (més del 95% en alguns països en desenvolupament) s'aboca al medi ambient sense cap tractament (Organització de les Nacions Unides per l'Educació, la Ciència i la Cultura (UNESCO), 2017).

1.2. Problemàtica de la contaminació de l'aigua per metalls pesants

Els metalls pesants es troben de manera natural al medi ambient en concentracions que normalment no perjudiquen les diferents formes de vida. No obstant això, l'increment de les activitats industrials, la utilització de fertilitzants i plaguicides químics arreu del món i el risc emergent dels residus electrònics que al no ser reciclats adequadament, ha suposat un augment de la contaminació de sòls, aigües i aire (Londoño, et al., 2016) (Organització Mundial de la Salut, OMS 2017).

Això suposa un conseqüent deteriorament dels ecosistemes a causa de l'acumulació de metalls pesants, compostos sintètics, residus nuclears, etc. L'exposició a metalls pesants com el mercuri (Hg), plom (Pb), arsènic (As), cadmi (Cd), coure (Cu), crom (Cr), entre altres, presenta un risc elevat per la salut humana i animal incloent la cadena tròfica, per tant hi ha una creixent atenció en

la seva eliminació del medi ambient. Aquests són contaminants perillosos i persistents que s'acumulen als organismes vius causant diverses malalties i trastorns (Londoño, et al., 2016).

Els metalls pesants es defineixen com metalls amb un pes específic generalment superior a 5,0 g/cm³. La majoria dels metalls pesants són elements de transició amb els orbitals d incomplets. Aquests orbitals proporcionen cations als metalls pesants en solució amb la capacitat de formar compostos complexos que poden o no ser redox-actius. Per tant, els ions dels metalls pesants són extremadament perjudicials per als éssers humans i les plantes a causa de la seva acumulació, toxicitat, la seva naturalesa no biodegradable i per les diverses malalties i trastorns que causen. La toxicitat dels metalls pesants es produeix fins i tot en concentracions baixes 1,0-10 mg/L d'aproximadament (Zhang, 2014), i es classifica com s'estableix en la **Taula 1**:

Taula 1: Classificació dels metalls pesants segons la seva toxicitat (Font: Zhang, 2014).

Metalls pesants	Toxicitat
Fe, Mo, Mn	Baixa
Zn, Ni, Cu, V, Co, W, Cr	Mitjana
As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb, U	Alta

La bioacumulació és el procés d'acumulació gradual durant un determinat temps, de substàncies tòxiques (metalls pesants i altres substàncies persistents) en organismes vius, com a conseqüència de què en aquests, la velocitat d'absorció supera la capacitat de l'organisme per eliminar les substàncies. La bioacumulació és l'enllaç directe entre els contaminants ambientals i els organismes exposats, la toxicitat pot manifestar-se després de la bioacumulació (Wang, 2016).

La bioacumulació augmenta a mesura que es puja per la xarxa tròfica, els grans mamífers presenten concentracions més elevades de substàncies tòxiques en el seu organisme. El grau d'acumulació depèn de factors com la naturalesa química del contaminant, el tipus d'organisme, l'estat fisiològic com la temperatura de l'aigua i la salinitat. Com a conseqüència del procés de bioacumulació succeeix la biomagnificació, que es pot considerar com un cas especial de bioacumulació, en el qual la concentració de substàncies tòxiques en un organisme s'excedeix mitjançant la dieta de l'organisme on s'absorbeixen les substàncies tòxiques d'un nivell tròfic inferior a un de superior a través de la depredació. Aquest terme relaciona el coeficient de concentració en els teixits d'un organisme depredador en comparació a la seva presa (Mackay.D, 2000).

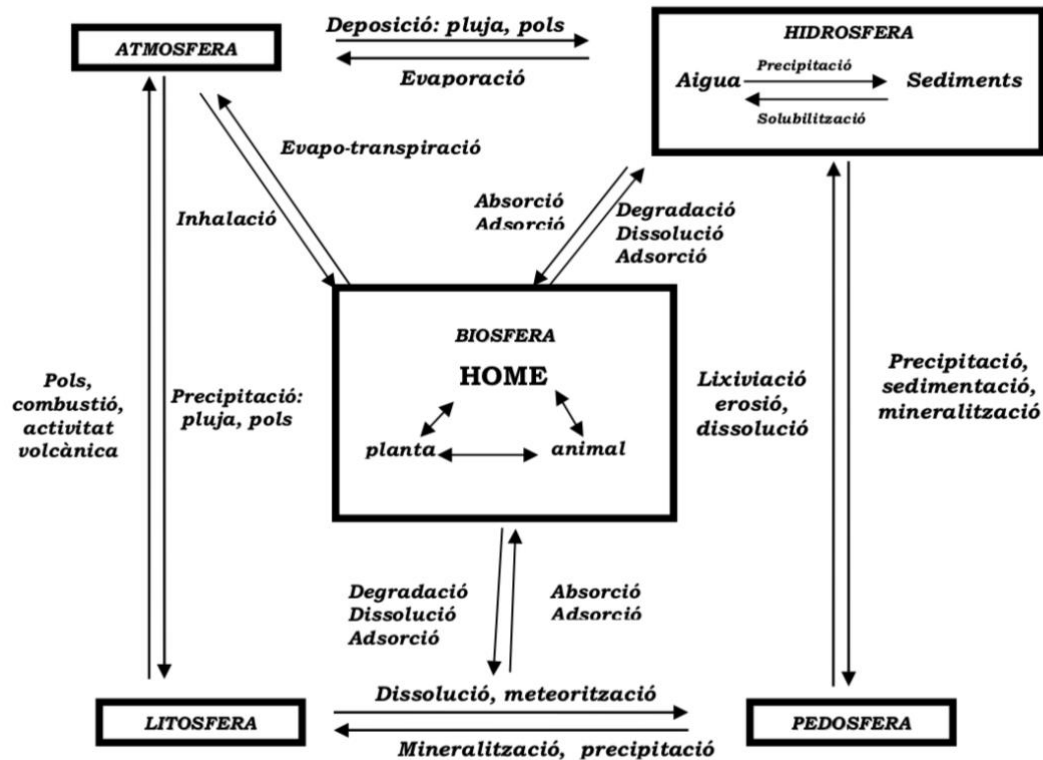


Figura 3: Connexions entre els diferents compartiments ambientals (Font: Mackay.D).

Els metalls pesants estan presents en tots els ecosistemes **Figura 3**, alguns són elements imprescindibles per al manteniment dels sistemes bioquímics dels éssers vius. Els metalls de les fraccions solubles en aigua són fàcilment alliberats a l'ambient, i aquests poden acabar sent absorbits per les plantes i entrar en la cadena tròfica. La transferència del metall des del sòl fins a la planta és un procés complex, ja que el sòl és un sistema dinàmic subjecte a canvis físics, químics i biològics. La disponibilitat i el transport del metall depèn de diferents factors associats al sistema sol- planta- aigua (Naidu, et al., 2008). Els principals factors del sòl que controlen la solubilitat i potencial disponibilitat dels metalls en el sòl són:

- El pH: El pH del sòl és un dels més importants, ja que afecta la disponibilitat de la majoria dels metalls pesants en afectar a l'equilibri entre l'especiació metàl·lica, solubilitat, adsorció i intercanvi d'ions a terra. A més, afecta l'adsorció del metall a les arrels de les plantes. Amb excepció del Mo, Es i As, la biodisponibilitat dels metalls pesants disminueix amb l'augment del pH del sòl a causa de la seva precipitació com hidròxids insolubles, carbonats i complexos orgànics. En sòls àcids, es produeix una competència dels ions H⁺ amb els cations metàl·lics pels llocs d'intercanvi, produint desorció dels metalls pesants, augmentant la seva concentració en el sòl i la seva biodisponibilitat (Alloway, 1995).
- La matèria orgànica del sòl: Aquesta té una gran quantitat de grups funcionals (COO⁻, OH, C = C, COOH, SH, COOH) que adsorbeixen els

ions metàl·lics per la seva alta afinitat, formant complexos estables amb ells. En general, les plantes no absorbeixen complexos metàl·lics grans pel que la seva biodisponibilitat disminueix, però, poden existir compostos orgànics solubles associats als metalls pesants (Alloway, 1995) (Kabata, 2000).

- La concentració d'anions: També pot tenir efecte sobre la solubilitat dels metalls; els anions tant inorgànics com orgànics poden formar complexos amb els cations metàl·lics i tal reacció pot afectar la biodisponibilitat dels metalls (Alloway, 1995).
- El tipus d'argila: Aquestes es caracteritzen per tenir càrregues elèctriques, principalment negatives en la seva superfície que són responsables de la capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) del sòl, constituint un fre al moviment dels cations metàl·lics en la solució del sòl, d'aquesta forma els metalls romanen per més temps a terra i disminueixen la seva solubilitat i biodisponibilitat (Alloway, 1995).

1.2.1. Cadmi

El cadmi va ser descobert per Fredrich Stromeyer l'any 1817. És un metall pesant tou, d'un color blanc lleugerament blavós i es representa pel símbol Cd. Normalment no es troba en estat lliure, sinó que es troba associat a minerals de zinc, com l'esfalerita (ZnS) (**Figura 4**). Quasi tot el cadmi s'obté com a subproducte del processament de minerals de zinc, coure i plom.



Figura 4: Mineral Esfalerita (ZnS)
(Font: Mindat).

També es pot trobar formant la greenockita (CdS), però és un mineral amb poca importància econòmica (Chemistry, 2017).

1.2.1.1. Característiques generals

Taula 2: Característiques generals del cadmi (Font: Royal Society of Chemistry).

CADMI (Cd)

Nombre atòmic	48
Grup de la taula periòdica	12
Massa atòmica	112,41 g/mol
Densitat	8.69 g/cm ⁻³ a 20°C
Estats d'oxidació	+2
Isòtops	¹¹⁴ Cd

Tal com s'observa a la **Taula 2** el cadmi es troba en valència +2 al medi natural, per això en solució forma complexos amb anions inorgànics com ara el carbonat, sulfat, clorur i l'hidròxid, així com amb compostos orgànics com ara l'EDTA i NTA, que tenen una estabilitat molt elevada. L'espècie soluble predominant en aigües de rius i llacs és el complex format per Cd^{2+} i CO_3^{2-} , és significativa en medi molt alcalins. Una altra part important d'aquest catió és adsorbida per la matèria orgànica particulada, i la sedimentació d'aquesta conforma un dels principals mecanismes d'eliminació del cadmi soluble (Domènech, 2014).

1.2.1.2. Cicle de vida

El contingut de cadmi a la geosfera és generalment baix, tot i que es poden produir concentracions relativament altes, per exemple, en associació amb les pissarres negres marines. L'enriquiment del cadmi natural produeix la greenockita (mineral cristal·lí de CdS) en contacte amb Zn, Pb i Cu, i també pot estar associat amb apatita en formacions de roques fosfatades. Per tant, les fonts naturals inclouen la meteorització de la roca i la pols que arrossega el vent, l'activitat volcànica, i els aerosols de la polvorització del mar. Per altra banda les fonts antropogèniques són les relacionades amb l'extracció i fosa de minerals de Zn, Pb i Cu, l'ús de fertilitzants amb fosfats, la crema de combustibles fòssils, torba i fusta, i la fabricació de ciment (McGeer, et al., 2011).

Els usos i aplicacions del cadmi han variat considerablement amb el temps i actualment inclouen bateries de Ni i Cd, pigments, estabilitzadors, recobriments i com a constituent secundari en alguns aliatges. També s'utilitza en alguns nanomaterials on exploten les seves propietats òptiques.

La producció de bateries representa el 83% del consum de cadmi. Actualment els programes de reciclatge que s'estan duent a terme, especialment per a les bateries, han aconseguit reduir el seu alliberament al medi ambient (McGeer, et al., 2011).

L'ús en pigments grocs i vermells (per exemple, en pintures, plàstics, vidres i ceràmiques) i com a estabilitzador per reduir la degradació a causa de la radiació ultraviolada en plàstics de policlorur de vinil està disminuint, però continua sent una gran aplicació pel cadmi (aproximadament un 15%) (Organització Mundial de la Salut (OMS) 1992); (Panagapko, 2007); (Agència per a Substàncies Tòxiques i Registre de Malalties (ASTDR), 2008).

Per tant la fabricació de productes que contenen cadmi, l'ús i eliminació incorrecta d'aquests productes al final del seu cicle de vida proporcionen fonts addicionals de cadmi al medi ambient. Per exemple les activitats de mineria i fosa, les activitats agrícoles que impliquen l'ús de fertilitzants i l'aplicació de fangs residuals per usos agrícoles, donen lloc a una elevada concentració de cadmi al sòl i les aigües (McGeer, et al., 2011).

1.2.1.3. Exposició i ecotoxicologia

Com ja s'ha indicat abans, normalment el cadmi s'allibera a l'aire, a la terra i a l'aigua per activitats humanes tal com s'observa en la **Figura 5**. En general, les

dues fonts principals són la producció i consum de cadmi i altres metalls no fèrrics, i l'eliminació de residus contaminats amb aquest metall (AESAN, 2011). Entre aquestes fonts es destaquen:

- Les zones properes a mines i foses no ferroses sovint presenten una contaminació de cadmi elevada.
- L'augment de la concentració de cadmi al sòl o a l'aigua es tradueix en un augment en la captació de cadmi per les plantes; per tant l'exposició humana augmenta en cultius agrícoles.
- L'aplicació de fertilitzants amb fosfats i la deposició atmosfèrica són fonts importants d'entrada de cadmi a sòls cultivables.
- Els fangs d'aigües residuals també són una font important.

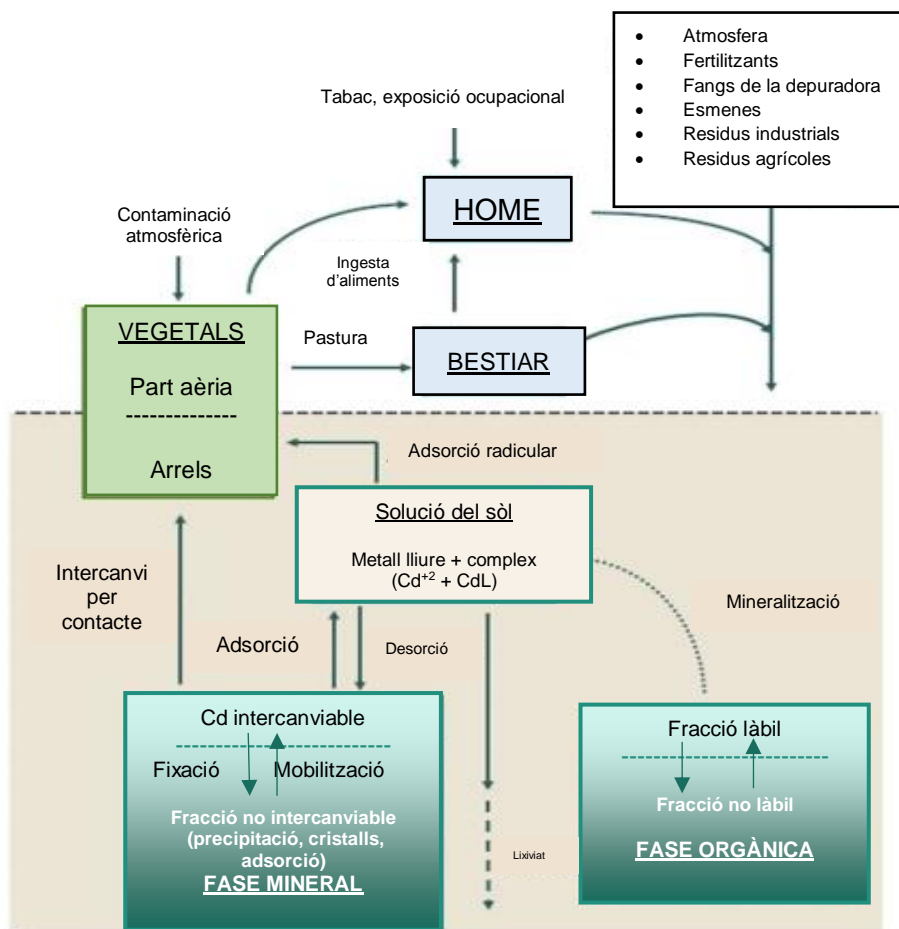


Figura 5: Cicle de vida i exposició al cadmi. (Agència Espanyola de Seguretat Alimentària i Nutrició (AESAN), 2011).

Aquestes fonts han produït un augment del contingut de cadmi en els aliments. Segons les dades disponibles, la ingesta mitjana setmanal de cadmi procedent dels aliments a la majoria dels països es troba dins del rang de 0,7-2,8 µg/kg de pes corporal. Tot i que l'absorció de cadmi a través de la dieta és baixa (3-5%), en àrees contaminades l'exposició a través dels aliments pot arribar fins a diversos centenars de µg/dia (Programa de les Nacions Unides pel Medi Ambient (UNEP), 2010).

També petites partícules de cadmi poden ser absorbides per l'aparell respiratori, especialment en treballadors de la indústria del cadmi i fumadors, i també pot afectar a no fumadors a través de l'exposició passiva al fum (UNEP, 2010).

Als humans, l'exposició d'aquest metall pot provocar que s'emmagatzemi al ronyó i al fetge. És especialment tòxic al ronyó a nivell cel·lular tubular podent originar una disfunció renal. També origina desmineralització òssia per lesió directa a l'ós o indirectament per disfunció renal. L'excreció és lenta, amb una vida mitjana molt llarga (dècades) al cos humà. Les concentracions de cadmi en la majoria dels teixits augmenten segons l'edat. La IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificat el Cd com carcinogen de tipus 1. (WHO, 1992), (Agència Espanyola de Seguretat Alimentària i Nutrició (AESAN), 2011) (UNEP, 2010).

A través d'una completa avaluació toxicològica, l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (EFSA), ha establert una ingesta setmanal tolerable (IST) de cadmi de 2,5 mg / kg de pes corporal, que és la màxima quantitat de cadmi que pot ingerir una persona setmanalment durant tota la seva vida sense manifestar efectes adversos (Agència Espanyola de Consum, Seguretat Alimentària i Nutrició (AECOSAN), 2017).

En vertebrats es tendeix a bioacumular en òrgans com el ronyó i el fetge, però els invertebrats aquàtics i les algues també poden generar concentracions relativament altes. Els efectes sobre les aus i els mamífers es deuen fonamentalment a dany renal. En els ocells marins i els mamífers marins en particular, el cadmi s'acumula a nivells relativament alts.

En els ecosistemes terrestres, els microorganismes del sòl i les plantes són més sensibles al cadmi que els invertebrats del sòl. Tant els invertebrats com les plantes poden acumular cadmi. Els depredadors que s'alimenten d'aquests invertebrats poden introduir el cadmi a la cadena alimentària, el que suggereix un risc d'enverinament secundari a través de la cadena alimentària de cucs a nivells tròfics més alts (ocells o mamífers) (UNEP, 2010).

1.2.2. Crom

El crom (Cr) va ser descobert per Nicholas Louis Vauquelin l'any 1798. El seu nom deriva de la paraula grega 'chroma' que significa color a causa dels diferents colors que presenten els seus compostos. És un metall dur d'un color platejat i es representa pel símbol Cr. És extret com mineral de cromita (FeCr_2O_4) (**Figura 6**). Els minerals de crom es troben sobretot en mines de Sud-àfrica, Turquia, Índia, Kazakhstan i Filipines (Chemistry, 2017).



Figura 6: Cromita (FeCr_2O_4). (Font: Mindat).

1.2.2.1. Característiques generals

Taula 3: Característiques generals del Crom (Font: Royal Society of Chemistry).

CROM (Cr)

Nombre atòmic	24
Grup de la taula periòdica	6
Massa atòmica	51.996 g/mol
Densitat	7.15 g/cm ⁻³ a 20°C
Estats d'oxidació	+0,+2,+3,+6
Isòtops	⁵² Cr (més abundant)

Dels estats d'oxidació que es mostren a la **Taula 3**, els que es troben normalment al medi natural són en els estats +3 i +6. En les condicions habituals dels sòls la forma +3 és la més estable, ja que forma complexos molt estables amb lligands orgànics i inorgànics que contenen àtoms d'oxigen i nitrogen.

A pH superior a 5 l'ió Cr³⁺ precipita com hidròxid Cr(OH)₃. En medis oxidants, l'espècie Cr (III) pot transformar-se a anió cromat, CrO₄²⁻, que és la forma tòxica del crom. De manera que el procés d'oxidació que és dona és:



Aquesta oxidació està més afavorida com major sigui el pH del medi, i també s'afavoreix per la presència d'òxids de Mn, que té una capacitat oxidant suficient per transformar el crom de l'estat d'oxidació +3 al +6. L'espècie Cr (VI) és més mòbil i biodisponible. Però normalment la major part es redueix de forma espontània a Cr (III) si el medi no és molt oxidant. El paper de la matèria orgànica és important, perquè actua d'agent reductor i complexant, amb el que afavoreix la retenció de Cr (III).

Per tant quan parlem de la contaminació d'un sistema aquàtic per crom, és important saber quines són les principals espècies implicades, la concentració i la velocitat de migració de l'element (Domènech, 2014).

1.2.2.2. Cicle de vida

El crom és un element natural que es troba en roques, animals, plantes i sòls. Pot existir en diferents formes. El crom metàl·lic, que és la forma crom (0), s'usa en la fabricació d'acer. El crom (VI) i el crom (III) s'usen en cromatges, colorants i pigments, adob de cuir i preservació de fusta.

El crom es pot trobar en l'aire, el sòl i l'aigua després de ser alliberat durant la seva manufactura o ús. Generalment no roman a l'atmosfera, sinó que es diposita al sòl i l'aigua (ASTDR, 2012).

1.2.2.3. Exposició i ecotoxicologia

L'exposició s'esdevé a causa d'ingerir aliments contaminats amb crom (III). Pot ocorre respirant l'aire contaminat o per contacte amb la pell durant el seu ús. També a causa de viure a prop de residus contaminats no controlats, o d'indústries que utilitzen cadmi. A causa del fum del tabac. I per últim al beure aigua contaminada (Richard, et al., 1991).

El crom és un nutrient essencial per al metabolisme vegetal i animal (metabolisme de la glucosa, síntesi d'àcids aminoàcids i àcids nucleics). No obstant això, quan s'acumulen a nivells alts, pot generar greus problemes i malalties (náusees, ulceracions cutànies, càncer de pulmó) i, a mesura que la concentració arriba a 0,1 mg / g de pes corporal, en última instància pot arribar a ser letal. El crom (VI) és la forma més tòxica per a bacteris, plantes i animals (Richard, et al., 1991).

Respirar nivells alts de crom (VI) pot produir irritació al revestiment intern del nas, úlceres nasals, secreció i problemes respiratoris com asma, tos, falta d'alè, podent fins i tot provocar càncer de pulmó. Els seus efectes es manifesten a concentracions molt més baixes que amb els del crom (III). En animals, la ingestió de compostos de crom (VI) pot provocar irritació, úlceres a l'estómac i/o a l'intestí prim, i anèmia. En mascles també s'ha observat dany als espermatozoides i al sistema reproductiu. En contacte amb la pell pot produir úlceres (ASTDR, 2012).

1.2.3. Coure

El coure (Cu) és un metall de color vermellós que es produeix de manera natural en minerals com la calcopirita i la bornita (**Figura 7**), s'obté mitjançant la fosa, lixiviació i electròlisi d'aquests.

Va ser el primer metall tractat per l'home a l'Edat de Bronze (Chemistry, 2018).

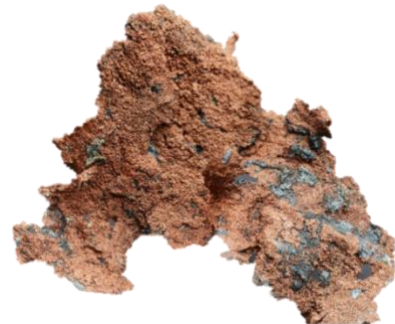


Figura 7: Coure elemental (Font: Mindat).

1.2.3.1 Característiques generals

Les seves propietats fisicoquímiques fan que sigui un metall fàcilment mal-leable explotat per l'ésser humà. S'utilitza comunament per fabricar cables elèctrics i materials de fontaneria (ASTDR, 2016).

Com es mostra a la **Taula 4**, els electrons $4s^1$ de l'última capa formen l'estat Cu (I), l'eliminació d'un electró de la capa 3d forma l'estat en Cu (II). Els processos combinats de complexació, adsorció i precipitació controlen el nivell de Cu (II) lliure (ASTDR, 2016).

Taula 4: Característiques generals del coure (Font: Royal Society of Chemistry).

COURE (Cu)	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Nombre atòmic	29
Grup de la taula periòdica	11
Massa atòmica	63,54 g/mol
Densitat	8.96 g/cm ⁻³ a 20°C
Estats d'oxidació	+2
Isòtops	⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu

1.2.3.1. Cicle de vida

El coure és un element natural que es troba present en tots els ecosistemes, pot ser alliberat al medi de forma natural i antropogènica, les fonts d'origen natural són: l'emissió de partícules procedents de l'activitat volcànica, les tempestes de pols, els incendis forestals i els aerosols marins. D'altra banda, les principals fonts antropogèniques són: els aerosols de l'activitat minera, els processos de combustió, l'activitat agrícola en l'ús de fertilitzants i la producció de metalls i fusta. La concentració mitjana de coure en aigües naturals oscil·la entre 4 i 10 ppb (ASTDR, 2016).

S'utilitza comunament per fabricar cables elèctrics i materials de fontaneria. Els compostos de coure també s'utilitzen com a pesticides agrícoles i per al control d'algues en llacs i embassaments. El coure és un oligoelement necessari en la dieta dels éssers vius, concentracions elevades o la presència de diferents formes de crom són perjudicials per als éssers vius (ASTDR, 2016).

1.2.3.2. Exposició i ecotoxicologia

La toxicitat del coure s'atribueix a la forma Cu⁺² que genera complexos amb substàncies orgàniques i inorgàniques. L'exposició a altes concentracions de coure poden causar irritacions de les mucoses, marejos, mals de cap, vòmits i diarrees, com danys al fetge i als ronyons, fins i tot pot ocasionar la mort.

L'exposició laboral al coure pot causar una sobre sensibilitat en forma de grip coneguda com la febre del metall (Lenntech, 2017).

1.2.4. Plom

El plom (Pb) és un element metàl·lic de la Taula Periòdica que és utilitzat des de l'antiguitat. Tal com s'observa a la **Figura 8**, és de color gris blavós per la seva oxidació en contacte amb l'oxigen, es troba en estat sòlid a temperatura ambient amb un punt de fusió relativament baix de 327,5°C que permet ser dúctil i mal·leable.



Figura 8: Formació de galena (PbS). (Font: Mindat).

El plom es troba en forma d'isòtops ^{204}Pb , ^{205}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{210}Pb .

L'isòtop més abundant és el ^{208}Pb , mentre que el ^{206}Pb procedeix de la cadena de desintegració de l'Urani 238.

Té una configuració electrònica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ que pertany al grup 14, període 6, bloc p, situat entre els metal·loides i els semimetalls (Chemistry, 2017).

1.2.4.1. Característiques generals

La seva forma elemental no suposa cap problema ambiental, la toxicitat prové de les seves formes iòniques. Com es mostra la **Taula 5** els electrons p^2 de l'última capa poden ser fàcilment eliminats mitjançant processos naturals redox amb estat d'oxidació +2, mentre que l'estat d'oxidació + 4 apareix de perdre els electrons de la capa s^2p^2 .

El plom en el seu estat fonamental és estable, si entra en contacte amb ambients àcids i en presència d'oxigen, dona lloc a Pb^{+2} .



Els compostos de Pb^{+2} són iònics, mentre que els compostos de Pb^{+4} són covalents.

Els compostos de Pb^{+4} tenen un comportament similar als elements del seu grup de la taula periòdica, formant compostos tetra alquílics PbR_4 , els més importants formats a partir dels grups metils CH_3 i etil CH_2CH_3 . El tetrametilplom $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ i el tetraetilplom $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. (Baird, et al., 2014), (Klein, et al., 2003) i (Mager, 2011).

Taula 5: Característiques generals del Plom (Font: Royal Society of Chemistry).

PLOM (Pb)	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Nombre atòmic	82
Grup de la taula periòdica	14
Massa atòmica	207.19 g/mol
Densitat	11.3 g/cm ⁻³ a 20°C
Estats d'oxidació	+2 +4
Isòtops	^{204}Pb , ^{205}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb (més estable), ^{210}Pb .

1.2.4.2. Cicle de vida

El plom és un metall tòxic que es troba de forma natural en l'escorça terrestre, que s'obté principalment del mineral Galena (PbS). Les fonts naturals de contaminació són principalment l'activitat volcànica i els processos d'erosió i transport de dipòsits naturals. Les fonts de contaminació antropogèniques del plom són: l'extracció dels minerals de plom de la indústria minera, l'ús d'additius de plom a la benzina, el refinament i fosa de metalls, l'aplicació de fertilitzants i

plaguicides, la utilització de pigments en pintures i el revestiment de canonades. També s'utilitzen en molts altres productes com munició d'armes, joguines i productes cosmètics (WHO, 2017); (L.Doadrio, 2006).

1.2.4.3. Exposició i ecotoxicologia

L'exposició crònica al plom rep el nom de saturnisme, aquesta presenta un quadre clínic caracteritzat per alteracions orals amb pigmentacions en les genives, problemes hematològics amb anèmia i paràlisi motora que afecta les extremitats (L.Doadrio, 2006).

L'exposició al plom pot afectar a tots els òrgans i sistemes del cos, el més sensible és el sistema nerviós. Els casos greus poden produir encefalopaties que poden deixar seqüeles permanents com discapacitats o retard mental. En dones embarassades pot provocar malformacions en el fetus o fins i tot l'avortament, en els homes pot ocasionar danys als espermatozoides (ASTDR, 2016).

1.3. Legislació

Les normes comunitàries relatives a paràmetres de qualitat i salubritat essencials i preventives de les aigües destinades a consum humà resulten necessàries per definir els objectius mínims de qualitat del medi ambient que s'han d'assolir per tal de mantenir i fomentar l'ús sostenible de les aigües per consum humà.

1.3.1. Unió Europea

En primer lloc, a la Directiva 98/83/CE es fixen els valors paramètrics límit per protegir la salut humana (**Taula 6**). Aquests valors es basen en les recomanacions sobre la qualitat de l'aigua potable de l'Organització Mundial de la Salut (OMS) i el dictamen del comitè científic de la Comissió per l'estudi de la toxicitat i l'ecotoxicitat dels compostos químics (UE, Directiva 98/83/CE).

Taula 6: Paràmetres químics establerts per la UE (Font elaboració pròpia a partir de la UE).

Paràmetre	Valor paramètric	Unitats
Cadmi	5.0	µg/l
Crom	50	µg/l
Coure	2.0	mg/l
Plom	10	µg/l

Pel cas del plom s'especifica que al cap de quinze anys naturals de la data d'entrada en vigor de la Directiva el valor paramètric serà de **10 µg/l**. Per al període comprès entre el cinquè i el quinzè any a partir de l'entrada en vigor de la Directiva, el valor del paràmetre del plom serà de **25 µg/l**.

Darrerament es va aprovar la Directiva (UE) 2015/1787 de la Comissió del 6 d'octubre de 2015, on es modifiquen els annexos II i III de la Directiva 98/83/CE del Consell (UE, Directiva 2015/1787). Aquí s'especifica la recurrència mínima

de mostreig i anàlisis para el control del compliment. També estableix que els resultats característics especificats suposen que el mètode d'anàlisi utilitzat ha de ser capaç, com a mínim, de mesurar concentracions iguals al valor paramètric amb un límit de quantificació igual o inferior al 30% del valor paramètric pertinent i una incertesa de mesura com es mesura en la **Taula 7**.

Per límit de quantificació s'entén el múltiple declarat del límit de detecció a una concentració del determinant que es pot determinar raonablement amb un grau acceptable d'exactitud i precisió. El límit de quantificació es pot calcular utilitzant un patró o mostra adequada i es pot obtenir del punt de calibratge més baix en la corba de calibratge, exclòs el valor del blanc (UE, Directiva 2009/90/CE).

El resultat s'expressarà emprant com a mínim el mateix nombre de xifres significatives que el valor paramètric considerat en la **Taula 6**.

Taula 7: Caracterització dels paràmetres químics de metalls pesants (Font: elaboració pròpia a partir de UE).

Paràmetre	Exactitud ¹	Precisió ²	Límit de detecció ³	Incertesa de la mesura, % del valor paramètric
Cadmi	10	10	10	25
Crom	10	10	10	30
Coure	10	10	10	25
Plom	10	10	10	25

¹ Per exactitud s'entén l'error sistemàtic i representa la diferència entre el valor de la mitjana del nombre de mesures reiterades i el valor exacte.

² Per precisió s'entén l'error aleatori i s'expressa habitualment com la desviació típica de la dispersió de resultats en torn a la mesura. Es considera una precisió acceptable el doble de la desviació típica relativa.

³ El límit de detecció és el triple de la desviació típica d'una mostra natural que contingui una baixa concentració del paràmetre, o bé el quintuple de la desviació típica relativa d'una mostra en blanc.

Segonament, l'any 2000 va entrar en vigor la Directiva Marc de l'Aigua (2000/60/CE), on s'estableix un marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües (UE, Directiva 2000/60/CE). L'aigua deixa de ser vista exclusivament com a recurs, i es considera un element bàsic dels ecosistemes hídrics i una part fonamental per al sosteniment d'una bona qualitat ambiental. L'objectiu és retornar els sistemes aquàtics a un bon estat ecològic a finals de 2015; i fins al 2020 es planteja una reducció de les substàncies contaminants i prioritàries fins als nivells òptims establerts en les normes de qualitat i l'eliminació del medi de les substàncies prioritàries perilloses, com són el cadmi i el plom. El llistat es pot consultar a la Decisió 2455/2001/CE del Parlament Europeu i del Consell, que va publicar, en data de 15 de Desembre 2001, una llista de 33 substàncies prioritàries (UE, Decisió 2455/2001/CE).

1.3.2. Espanya

La normativa vigent a Espanya és el Real Decret 140/2003 del 7 de febrer, pel qual s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà (BOE, Real Decreto 140/2003). Segons aquesta legislació, els valors paramètrics límits són els mateixos que estableix la Directiva 98/83/CE.

Darrerament va patir diferents modificacions que no van significar cap canvi en els paràmetres establerts a la **Taula 7**.

1.3.3. Catalunya:

Respecte a la legislació autonòmica es va aprovar el Decret Legislatiu 3/2003, de 4 de novembre, pel qual s'aprova el text refós de la legislació en matèria d'aigües de Catalunya. En els seus principis s'especifica que la Generalitat és l'encarregada d'exercir les seves competències en matèria d'aigües i obres hidràuliques i que l'Agència Catalana de l'Aigua és l'entitat que té l'autoritat d'exercir aquestes competències.

1.4. El cafè

El cafè pertany al gènere *Coffea* amb aproximadament 100 espècies. Totes són llenyoses i comprenen des d'arbustos fins a arbres de 5 a 10 metres d'altura. És de fulla perenne, coriàcia i poden ser de diferents colors: color verd llima, verd obscur, bronze o amb matisos púrpures.

Les espècies més cultivades comercialment són: *Coffea arabica* (cafè aràbic), *C. canephora* (cafè robusta) i *C. liberica* (cafè de libèria). A la **Taula 8** es poden observar les categories taxonòmiques del cafè.

Taula 8: Classificació taxonòmica del cafè (Font: Cultivo y beneficiado del café (llibre)).

CLASSIFICACIÓ TAXONÒMICA DEL CAFÈ	
Regne	Plantae
Divisió	Magnliophyta
Subdivisió	Angiospermae
Classe	Magnoliata
Subclasse	Asteridae
Ordre	Rubiales
Família	Rubiaceae
Gènere	Coffea
Espècie(s)	Arabica, canephora, liberica, etc.

A partir de la fecundació de l'ovari, aquest es transforma en fruit i finalment en llavor. Els grans de cafè són les llavors del fruit. Com es pot observar en la **Figura 9** el fruit és semblant a les cireres, amb la superfície o exocarpi llisa i brillant, podent ser de color verd, vermell o groc.



Figura 9: Fruit del *Coffea arabica* (Font: Illycaffè).

A la **Figura 10** es representen les parts que formen el fruit. Per sota de la polpa (el mesocarpi), es troben dos grans aplanats l'un contra l'altre, cadascuna d'ells recobert per una espècie de pergamí (l'endocarpi). Quan el fruit està madur, una capa prima i viscosa de mucíl·lag recobreix el pergamí. Per sota del pergamí els grans estan recoberts d'una altra membrana més prima, una pell platejada (la llavor revestida). Cada cirera conté en general dos grans de cafè; quan hi ha només un, pren una forma més arrodonada i es diu caragol (Alvarado, et al., 1994) (Rothfos, 1980).

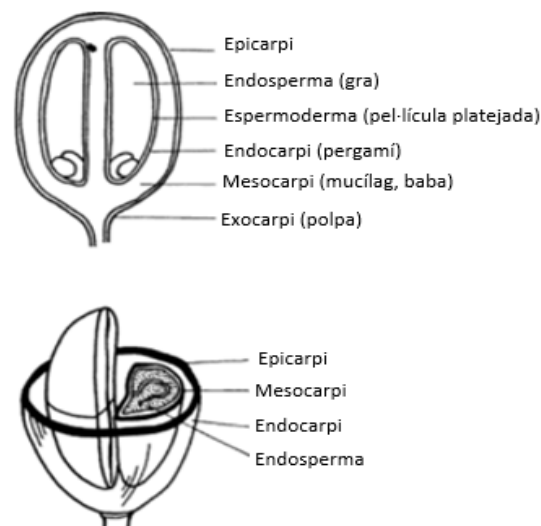


Figura 10: Estructura del fruit i del gra del cafè (Font: Cultivo y beneficiado del café (llibre)).

En la realització del projecte s'ha utilitzat el pergami o endocarpí sec que és una membrana de cel·lulosa. És de consistència dura i de color groc que protegeix les llavors. Quan el gra es seca es torna trencadissa.

1.4.1. La producció de cafè

L'any 2016 s'estima que es van produir 9.2 milions de tones a escala mundial en una superfície cultivada de 10.98 milions d'hectàrees. Al mapa representat a la **Figura 11** es pot observar que els països majors productors de cafè són Brasil, Colòmbia, Vietnam, Indonèsia i Etiòpia (FAO, 2016).

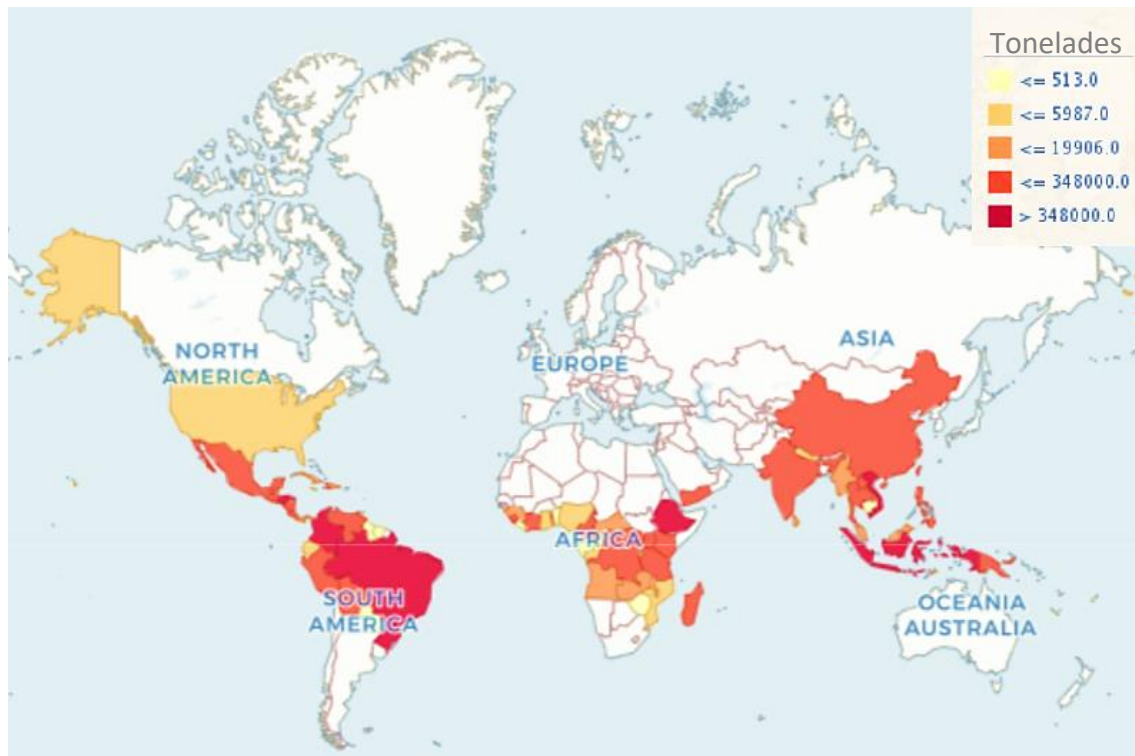


Figura 11: Mapa de distribució de la producció mundial de cafè l'any 2016 (Font: FAO).

Tal com s'observa a la **Figura 12**, l'any 2016 el 56,2% del cafè mundial es va produir a Amèrica, cal destacar Brasil com la gran productora del continent amb el 32,7% de la producció mundial. A Àsia es va produir un 31%, on Vietnam va produir el 15,84% de la producció mundial. A Àfrica es va produir el 12,2% i a Oceania el 0,6% (FAO, 2016).

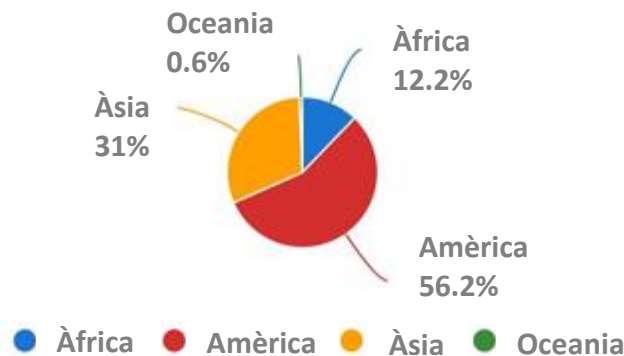


Figura 12: Producció mundial de cafè per regions a l'any 2016 (Font:FAO).

1.4.2. *Coffea arabica*

El *Coffea arabica* és genèticament diferent d'altres espècies de cafè, ja que és tetraploide, la qual cosa li fa tenir un total de 44 cromosomes en lloc de 22. Es tracta d'un arbust gran, d'uns 5 metres d'altura, amb fulles ovalades i de color verd fosc brillant. La floració es produeix després del període de pluges, i les seves flors són blanques. Els fruits, verds i ovalats, es tornen vermells quan maduren al cap de 7-9 mesos. Cada fruit conté habitualment dues llavors d'aspecte aplanat, allargades, de color verd-blavós, i presenten un solc poc pronunciat i sinuós. La seva planta és més delicada i requereix més cuidats que el *C. robusta*.

La **Figura 13** representa que l'hàbitat idoni de la *Coffea Arabica* està situat entre els 600 i els 2.000 metres d'altitud: com més al capdamunt creix, millors seran les qualitats organolèptiques dels seus grans. Aquesta espècie és conreada principalment a Amèrica Central i del Sud, però es pot trobar d'òptima qualitat també en algunes zones d'Àfrica i Àsia (Lavazza, 2018) (Waller, et al., 2007) (Small, 2009).

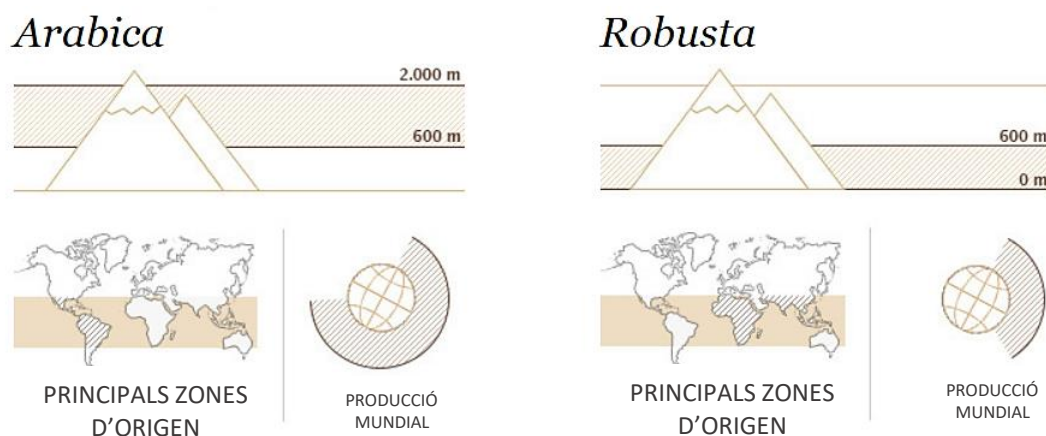


Figura 13: Distribució de la producció del *Coffea Arabica* i el *C. Robusta* (Font: Lavazza).

El *Coffea arabica* representa dos terços de la producció mundial de cafè. Va representar el 63,2% de la producció mundial del cafè durant l'any cafè 2016/17, amb 97,3 milions de sacs de 60 kg, mentre que la producció de robusta era de 56,6 milions, o el 36,8% del total.

1.4.3. Residus generats en la producció

Els residus que es generen a la indústria del cafè es produeixen al separar el gra de cafè per la seva comercialització. Una vegada recollits els fruits madurs, el primer procés és la despolpa. Existeixen dos tipus de despolpa, la despolpa per via seca i la despolpa per via humida. La despolpa per via seca, és el mètode més simple on els fruits es deixen assecar al sol després de la recol·lecció i posteriorment es separa la polpa dels grans. En aquest mètode s'obté com residu l'epicarpí amb la polpa i el pergamí. En canvi, en la despolpa per via humida, primer es despolpa amb una màquina i després els grans es deixen fermentar durant un curt temps per després deixar-los assecar al sol. En aquest mètode en

la primera etapa es retira l'epicarpi de la polpa, i en la segona part es retira el pergamí (Brum, 2007).

1.4.4. Composició de la pellofa de cafè

Taula 9: Contingut dels constituents de la polpa i el pergamí (Font: Elaboració pròpia segons Brum, 2007).

Composició	Pergamí	Polpa
Holocel·lulosa (%)	75,97 ± 1,37	52,50 ± 0,30
Cel·lulosa (%)	41,20 ± 1,15	25,90 ± 0,30
Lignina insoluble (%)	20,49 ± 0,27	16,48 ± 0,16
Lignina soluble (%)	1,50 ± 0,27	1,07 ± 0,18
Hemicel·luloses (%)	34,77 ± 1,25	26,60 ± 0,30
Extractes (%)	7,00 ± 0,00	26,00 ± 1,00
Matèria inorgànica (%)	1,37 ± 0,01	9,65 ± 0,03
Matèria seca (%)	93,00 ± 0,13	89,31 ± 0,04
Taní condensat (%)	0,70 ± 0,01	3,90 ± 0,08
Nitrogen (%)	0,59 ± 0,00	1,85 ± 0,06
P (%)	0,020 ± 0,00	0,16 ± 0,00
K (%)	0,38 ± 0,02	3,65 ± 0,06
Ca (%)	0,14 ± 0,015	0,30 ± 0,00
Mg (%)	0,03 ± 0,00	0,07 ± 0,00
S (%)	0,06 ± 0,01	0,18 ± 0,01
B (ppm)	3,90 ± 0,10	33,20 ± 0,4
Cu (ppm)	7,00 ± 0,00	13,55 ± 0,35
Mn (ppm)	17,50 ± 0,00	32,95 ± 0,05
Zn (ppm)	7,10 ± 0,10	9,25 ± 0,25
Fe (ppm)	137,60 ± 0,50	172,30 ± 5,9

Segons la **Taula 9**, el major component de la pellofa de cafè és l'holocel·lulosa, aquesta està composta per cel·lulosa i hemicel·lulosa. El segon component majoritari és la lignina (Brum, 2007). La lignina inclou grups funcionals com alcohols, aldehids, cetones, grups carboxílics, fenols. Aquests grups tenen la capacitat d'unir-se als metalls pesants mitjançant la donació d'un parell d'electrons d'aquests grups a complexos de la solució d'aquests metalls (Zhang, 2014)

La pellofa de cafè és un bon candidat per ser un bioadsorbent per la seva composició. La lignina, la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa entre altres han demostrat ser bons bioadsorbents en diferents estudis (Schwantes, et al., 2016) (Zhang, 2014) (López, et al., 2011).

1.5. Eliminació de metalls pesant de l'aigua

En relació a les plantes de tractament d'aigües municipals residuals, aquestes no estan dissenyades i equipades per manipular residus tòxics. Els metalls i la seva toxicitat persisteixen fins i tot en els fangs i subproductes de les depuradores. Per això cal que s'eliminin en les fonts emissores en un tractament

específic previ a l'emissió. Aquest tractament ha de ser barat, ja que sovint s'ocupa de grans volums.

Avui dia s'apliquen diferents tècniques pel tractament dels metalls pesants de les aigües residuals, entre les més utilitzades trobem la precipitació, la filtració per membrana (osmosi inversa, nanofiltració, etc.), l'intercanvi iònic, processos electroquímics i/o extracció de solvent, però la seva aplicació es veu moltes vegades limitada per qüestions tècniques o econòmiques. A la **Taula 10** s'especifiquen els mètodes convencionals més utilitzats i els seus avantatges i desavantatges (Volesky, 2000).

Taula 10: Tecnologies convencionals d'eliminació de metalls (Font: (Zhang, 2014) i (Volesky, 2000)).

Mètode	Desavantatges	Avantatges
Precipitació química	Es produeixen grans quantitats de fangs La presència d'agents orgànics disminueix el seu rendiment	Simple Baix cost La majoria dels metalls poden ser eliminats
Coagulació química	Cost elevat Elevat consum de productes químics	Sedimentació de fangs Deshidratació
Intercanvi d'ions	Cost elevat S'eliminen un menor nombre d'ions metàl·lics Problema de competència entre metalls pesants i altres cations	Elevada regeneració dels materials Alta selectivitat És possible eliminar els metalls a concentracions baixes
Tractament electroquímic	Cost molt elevat Per concentracions elevades	Selectiu pels metalls No hi ha consum de productes químics
Adsorció utilitzant carbó actiu	El cost del carbó actiu No es pot regenerar	La gran majoria dels metalls es poden adsorbir Gran eficiència (>99%)
Separació per membrana	Cost molt elevat Baix caudal L'adsorció disminueix amb la presència d'altres metalls Requeriment de manteniments freqüent	Es produeixen menys sòlids Poc consum de productes químics Gran eficiència (<95% per cada metall)

La recerca de noves tecnologies netes i barates ha centrat la seva atenció en els sistemes de bioadsorció, que es basa en la capacitat d'unió de diversos materials biològics amb els metalls. La bioadsorció es defineix com la capacitat dels materials biològics per acumular compostos com els metalls a partir d'aigües residuals a través de vies de captació metabòlicament intervingudes o de les seves característiques fisicoquímiques (Volesky, 2000).

1.5.1. Bioadsorció

La bioadsorció és un procés d'adsorció que consisteix en la captació de diverses espècies químiques, entre elles els metalls pesants, utilitzant biomassa (viva o morta) a través de mecanismes fisicoquímics com l'adsorció o l'intercanvi iònic (Pinzón, et al., 2009).

L'avantatge de la bioadsorció és l'ús de matèries primeres de biomassa que són abundants o els residus provinents d'altres operacions industrials. Cada tipus de biomassa pot ser més o menys selectiu per concentrar i immobilitzar metalls pesants. Això depèn, en certa mesura:

- del tipus de biomassa
- la barreja en la solució
- del tipus de preparació de biomassa
- i de l'entorn del procés químic-físic.

Els bioadsorbents de gran abast poden recollir tots els metalls pesants de la solució amb un petit grau de selectivitat entre ells. És important tenir en compte que la concentració d'un metall específic es podria aconseguir mitjançant la manipulació de les propietats d'un bioadsorbent o la desorció durant el cicle de regeneració del bioadsorbent (Volesky, 2000).

Els avantatges que presenta la bioadsorció en comparació amb els mètodes convencionals són:

- L'ús de materials renovables que poden ser produïts a baix cost o residus orgànics.
- Alta capacitat per acumular ions metàl·lics de manera eficaç i ràpida.
- Baix capital invertit.
- Capacitat de manipular diferents metalls pesants i mescles de residus (Volesky, 2000).

1.5.2. Mecanisme de bioadsorció

Per tal d'entendre la bioadsorció és necessari explicar en què consisteix l'adsorció i com es produeix.

Com es pot observar a la **Figura 14**, aquest procés implica una fase sòlida o biomassa (adsorbent) i una fase líquida (solvent) que conté les espècies dissoltes (adsorbat) que poden ser retingudes pel sòlid. L'adsorció és el resultat d'un desequilibri de forces superficials o energia superficial, que inclou tant mecanismes físics com químics i és necessari que existeixi una afinitat de l'adsorbent per l'adsorbat. El mecanisme actua fins que s'estableix un equilibri entre l'adsorbat dissolt i l'adsorbat enllaçat al sòlid (Pinzón, et al., 2009).

Es poden diferenciar tres fases en l'adsorció:

1. L'adsorbat es mou a través de la solució mitjançant adveccions i dispersions, fins a arribar a la capa límit, que és una de pel·lícula fixa que envolta l'adsorbent.
2. Transport difusiu que mou l'adsorbat a través de la capa límit.
3. Processos que actuen per connectar l'adsorbat a la superfície del medi de l'adsorbent (Zhang, 2014).

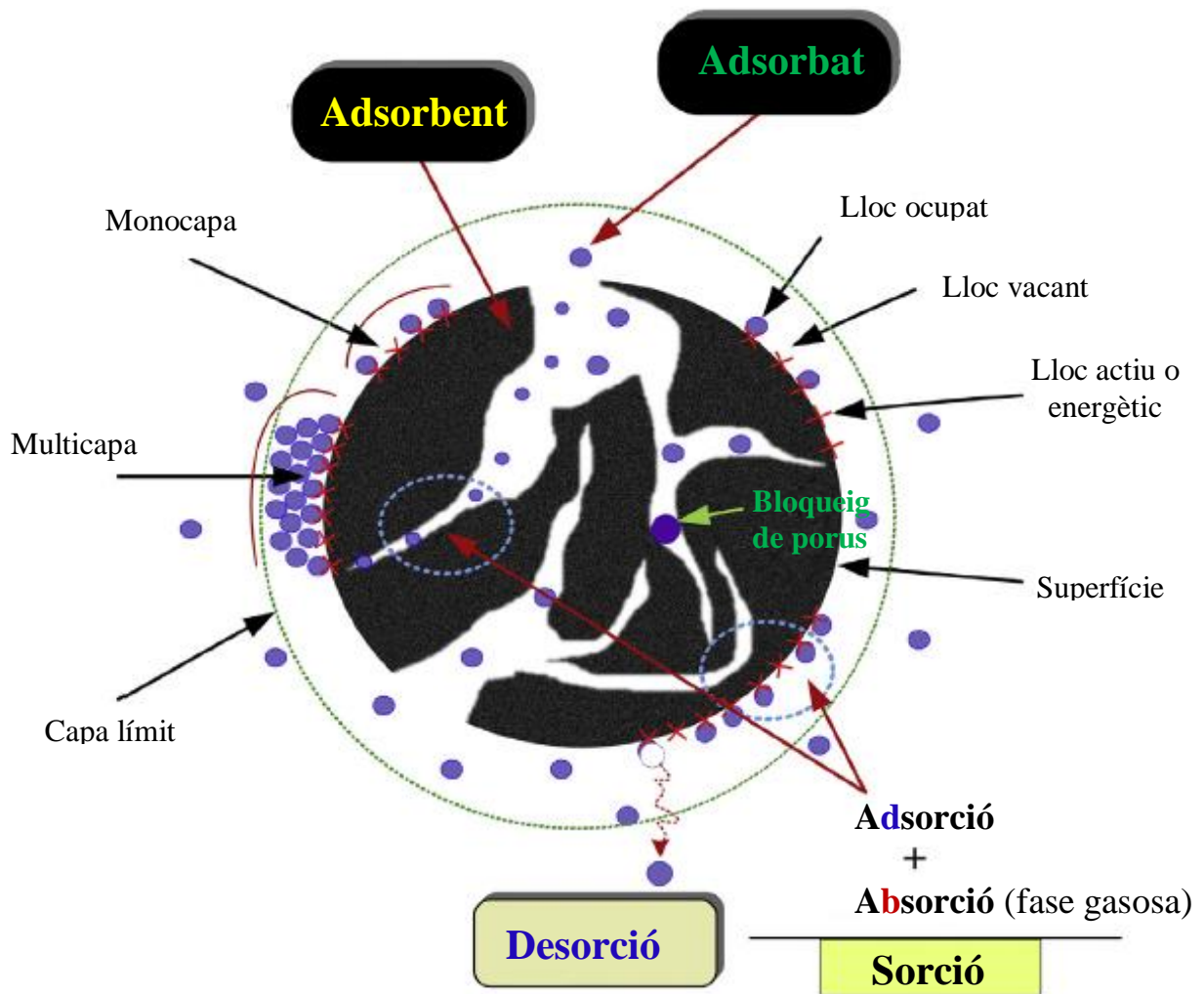


Figura 14: Termes bàsics implicats en l'adsorció (Font: (Nguyen, et al., 2016)).

Si la interacció entre adsorbent i adsorbat té una naturalesa física (fisiosorció), les interaccions d'atracció són les forces de van der Waals, per tant és una adsorció feble i reversible. Mentre que els mecanismes d'adsorció química (quimiosorció) impliquen la formació de complexos iònics i la formació de vincles químics entre adsorbats i adsorbents, requereix una gran energia i pot ser irreversible (De Gisi, et al., 2016). A causa d'aquesta irreversibilitat, s'espera la formació d'una monocapa en l'adsorció química, mentre que la multicapa es troba en l'adsorció física (Zhang, 2014).

En les últimes dècades, l'adsorció ha guanyat importància com un procés de depuració a escala mundial. Per exemple el carbó actiu s'ha anat utilitzant per captar els metalls pesants. Però aquest és relativament car (Zhang, 2014). També s'ha de tenir en compte el procés de desorció. Aquest consisteix en l'eliminació de l'adsorbat de l'adsorbent, es pot realitzar modificant el dissolvent per un on l'adsorbat sigui més soluble. També es poden modificar paràmetres com la temperatura, el pH o la concentració (Worch, 2012).

2. Justificació

Davant la problemàtica associada a la presència i els efectes ecotoxicològics dels metalls pesants, creiem necessari la seva captació del medi per prevenir possibles efectes sobre els éssers vius. En primer lloc la primera actuació hauria de ser la prevenció de l'alliberament d'aquests metalls al medi, però malauradament a la realitat observem que predominen les actuacions de correcció. Tot i que les lleis són cada vegada més restrictives, haurien de ser-ho encara més per assegurar un medi ambient sense contaminants.

La necessitat de noves tecnologies d'adsorció més econòmiques i eficients és evident i utilitzar un residu sense cap valor, com és la pellofa de cafè, per adsorbir els contaminants podria ser una bona alternativa. La pellofa de cafè és un bon candidat per ser un bioadsorbent per la seva composició. La lignina, la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa entre altres han demostrat ser bons bioadsorbents en diferents estudis.

3. Objectius

L'objectiu principal del treball és determinar la capacitat de la pellofa de cafè com a bioadsorbent dels metalls Cadmi (Cd), Crom (Cr), Coure (Cu) i Plom (Pb) de les aigües contaminades.

Per tal d'assolir aquest objectiu principal establím uns objectius específics:

- 1- Estudiar la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent.
- 2- Determinar la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció.
- 3- Estudiar el model de bioadsorció cinètic.
- 4- Estudiar el model de bioadsorció isotèrmic.
- 5- Estudiar la influència del tractament tèrmic a l'adsorbent en la capacitat d'adsorció.
- 6- Caracteritzar la composició de la pellofa de cafè.
- 7- Incorporar propostes de millora.



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.



CAPÍTOL II



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.



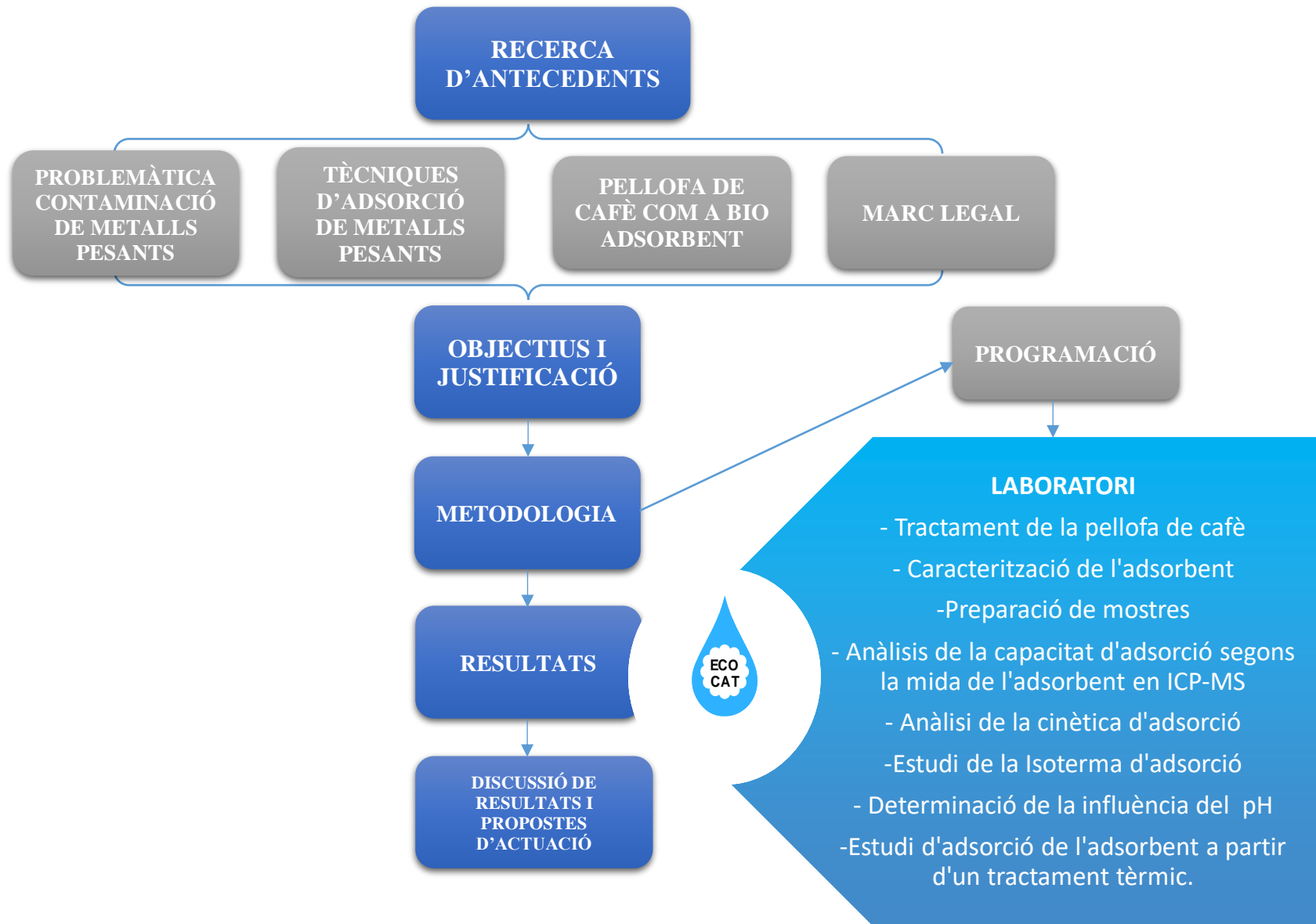
4. Metodologia

Per tal d'assolir els nostres objectius treballarem amb la col·laboració de la Dra. Cristina Palet Ballús Coordinadora de Ciències ambientals i Responsable del Grup de Tècniques de Separació en Química de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB).

Hem rebut una acollida al Grup de Tècniques de Separació amb la lectura dels corresponents PNT's i normes de seguretat al laboratori.

4.1. Diagrama metodològic del projecte

A continuació s'adjunta el diagrama on queda esquematitzat el procediment del treball realitzat.



Taula 11: Programació del projecte.

		2017-2018																				
		Setembre		Octubre				Novembre					Desembre				Gener				Febrer	
		38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	1	2	3	4	5	6
TREBALL DE SEGUIMENT	Seminaris																					
	Defensa/Entrega																					
TREBALL TEÒRIC	Recerca d'informació																					
	Redacció del projecte																					
	Interpretació de dades																					
TREBALL DE LABORATORI	Activitat 1: Pretractament de la pellofa																					
	Activitat 2: Caracterització de l'adsorbent																					
	Activitat 3: Càlculs i preparació de les solucions																					
	Activitat 4: Estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent																					
	Activitat 5: Anàlisi de la cinètica d'adsorció																					
	Activitat 6: Anàlisi de la isoterma d'adsorció																					
	Activitat 7: Determinació de la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció																					
	Activitat 8: Estudi de l'adsorció de l'adsorbent a partir d'un tractament de piròlisi a 400°C.																					


4.2. Productes químics i materials

Tots els reactius utilitzats en els experiments són de grau analític (p.a).

Adsorbent:

L'adsorbent utilitzat als experiments és el residu de la pellofa de cafè **Taula 12**, aquesta és subministrada per l'empresa cafetera de Brasil: MINAS GERAIS CAFE IMPORTADORA Y EXPORTADORA, SL.

Taula 12: Característiques del bioadsorbent.

Bioadsorbent	
Pellofa del cafè, residu del cafè. <i>Espècie: Coffea arabica</i> Procedent de la indústria cafetera de Brasil.	

Adsorbat:

Els adsorbats són preparats mitjançant reactius de marques comercials **Taula 13**.

Taula 13: Reactius de metalls pesants utilitzats.

Nom del producte	Fórmula estequiomètrica	Núm de CAS	Marca comercial
Nitrat de Crom (III) 9-hidrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	2150954	Merck
Nitrat de Coure (II) 3-hidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	10031-43-3	Panreac
Nitrat de Cadmi (II) 4-hidrat	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	10022-86-1	Montpelet&Esteban
Nitrat de Plom (II)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	10099-74-8	Aldrich

4.3. Procediment

Les anàlisis s'han dut a terme en els laboratoris del Grup de Tècniques de Separació de la Facultat de Ciències i del Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Per assolir els objectius plantejats hem programat les següents activitats:

1. Pretractament de la pellofa de cafè.
2. Caracterització de l'adsorbent.
3. Càlculs i preparació de solucions.
4. Estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent.
5. Anàlisis de la cinètica d'adsorció.
6. Anàlisis de la isoterma d'adsorció.
7. Determinació de la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció.
8. Estudi de l'adsorció de l'adsorbent a partir d'un tractament de piròlisi a 400 °C.
9. Anàlisi de les mostres a l'ICP-MS.

4.3.1. Activitat 1: Pretractament de la pellofa de cafè

És necessari realitzar pretractaments físics a l'adsorbent per tal d'obtenir una major eficiència en l'adsorció.

Separació i neteja de l'adsorbent

La matèria primera procedent de la indústria cafetera conté impureses i altres elements no desitjables que poden interferir en els resultats experimentals i és essencial realitzar una correcta separació i neteja de la pellofa de cafè. A la **Figura 15** es pot observar l'estat de la pellofa abans i després del pretractament.



Figura 15: Pellofa de cafè amb tractament previ i sense.

Pel pretractament de neteja, primer es realitza la separació manual dels residus i altres elements de la pellofa. Una vegada separada la pellofa es realitzen continus rentats amb aigua destil·lada. L'última rentada es realitza amb aigua Milli-Q. Finalment, es deixa assecar a l'estufa incubadora (BM 400, MEMMERT GmbH) a 50 ± 1 °C durant 24 hores.

Pirolització de l'adsorbent

Es proposa aplicar un procés de piròlisi de la biomassa original (de la pellofa de cafè) per tal de comprovar si és possible augmentar el número de porus així com la superfície d'adsorció.

Per això, cal afegir la mostra neta en un recipient apte per la mufla (HOR01, P. SELECTA). Es sotmet la mostra a un tractament tèrmic de 400 °C durant 1 hora. Transcorregut aquest temps, s'extreu el recipient i es deixa a temperatura ambient en un dessecador.

S'hauran de caracteritzar ambdós materials, la biomassa original i la pirolitzada, per comprovar quins canvis morfològics i químics ha comportat a l'adsorbent. Així mateix es realitzaran les anàlisis descrites a continuació pels dos tipus d'adsorbent. D'aquesta manera es poden comparar els resultats obtinguts.

Mòlta de l'adsorbent

Per dur a terme l'activitat relativa a la comparació de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent, es procedeix a moldre la biomassa original, per reduir la mida de la partícula i augmentar la superfície activa per unitat de massa.

Per dur a terme la molta, cal afegir la mostra neta en un molinet elèctric i moldre totalment la mostra fins que la mida de les partícules presentin un aspecte homogeni.

4.3.2. Activitat 2: Caracterització de l'adsorbent

Inicialment cal realitzar una anàlisi de l'estructura morfològica de la pellofa de cafè que es podrà relacionar amb la seva capacitat bioadsorbent de metalls pesants, tant per la biomassa tractada pel procediment de piròlisi com la biomassa original.

Les tècniques utilitzades per dur a terme la caracterització són la Microscòpia Electrònica d'Escombrat (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) i Espectrometria d'Infraroig per Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectrometry*, FTIR).

Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM)

Per la caracterització física es realitzen imatges d'alta resolució de la superfície dels components d'ambdues mostres mitjançant la microscòpia SEM (MERLIN FE-SEM, ZEISS).

Aquesta tècnica de microscòpia realitza un escombratge a la superfície de la mostra mitjançant un feix d'electrons, que provoca l'emissió d'electrons secundaris i retrodispersats que donen com a resultat una imatge de la superfície.

Com es pot observar a la **Figura 16**, per a l'obtenció de les imatges les mostres es col·loquen en uns suports (stubs) amb adhesiu de carboni i es tracten amb un metal·litzador d'Au-C (K550 SPUTTER COATER, EMITECH). El metal·litzador recobreix les mostres per polvorització catòdica, inhibint la càrrega i reduint el dany tèrmic, millorant l'emissió d'electrons secundaris.



Figura 16: Preparació de les mostres per la Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM).

Espectroscopi ATR-FTIR

El FTIR (SENSOR 27, BRUKER) s'empra per identificar els components i la puresa dels materials. També per determinar l'estructura química d'aquests materials. La radiació infraroja arriba a la mostra, de manera que una part de la radiació és absorbida per la mostra i l'altra part la travessa. El senyal resultant representa un espectre que és diferent i característic segons la composició i l'estructura química de la mostra.

Una molècula absorbirà l'energia d'un feix de llum infraroja quan aquesta energia incident sigui igual a la necessària perquè es doni una transició vibracional de la molècula. És a dir, la molècula comença a vibrar d'una determinada manera gràcies a l'energia que se li subministra mitjançant llum infraroja.

En principi, cada molècula presenta un espectre IR característic (empremta dactilar), a causa que totes les molècules (excepte les espècies diatòmiques homonuclears com O₂ i Br₂) tenen algunes vibracions que, en activar-se, provoquen l'absorció d'una determinada longitud d'ona a la zona de l'espectre electromagnètic corresponent a l'infraroig.

D'aquesta forma, analitzant quines són les longituds d'ona que absorbeix una substància a la zona de l'infraroig, podem obtenir informació sobre les molècules que componen aquesta substància.

4.3.3. Activitat 3: Càlculs i preparació de solucions

Preparació de solucions mare

Una solució mare és una solució de concentració coneguda preparada al laboratori que serveix per elaborar les solucions de treball per a cada activitat. A continuació es detallen els càlculs realitzats:

Cr: Preparació de Cr (NO₃)₃ .9 H₂O 250,0 ml a 1000 ppm → 1,9238 g de reactiu.

Cu: Preparació de Cu (NO₃)₂ .3 H₂O 250,0 ml a 1000 ppm → 0,95118 g de reactiu.

Cd: Preparació de Cd (NO₃)₂ .4 H₂O 250,0 ml a 1000 ppm → 0,6860 g de reactiu.

Pb: Preparació de Pb (NO₃)₂ 250,0 ml a 1000 ppm → 0,3996 g de reactiu.

Per a la realització de cadascuna de les solucions mare, es pesa en una balança analítica (SBC 21, SCALTEC) els grams de reactiu corresponents en un vas de precipitats, s'afegeix aigua Milli-Q, tot traspasant la solució a un matràs aforat de 250,0 ml. Finalment s'enrasa amb aigua Milli-Q fins als 250,0 ml.

Preparació de solucions de treball per l'estudi de la mida de partícula, la cinètica i la influència del pH en l'adsorció

Per tal de treballar amb una molaritat equivalent, s'ha de preparar una solució de cada metall amb una concentració de 0,18 mmol/L.

Es calcula a partir de la fórmula següent:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

Ci: Concentració inicial
 Vi: Volum inicial
 Cf: Concentració final
 Vf: Volum final

Cr: Preparació de Cr (NO₃)₃ .9 H₂O 250,0 ml de solució amb concentració 0,18 mmol/L → 2,34 ml Cr de la solució mare.

Cu: Preparació de Cu (NO₃)₂ .3 H₂O 250,0 ml de solució amb concentració 0,18 mmol/L → 2,85 ml de la solució mare.

Cd: Preparació de Cd (NO₃)₂ .4 H₂O 250,0 ml de dilució amb concentració 0,18 mmol/L → 5,06 ml de la solució mare.

Pb: Preparació de Pb (NO₃)₂ 250,0 ml de dilució amb concentració 0,18 mmol/L → 9,30 ml de la solució mare.

Per a la realització de cadascuna de les solucions, es pipeteja el volum calculat amb una pipeta automàtica i s'aboca a un matràs aforat de 250,0 ml on s'enrasa amb aigua Milli-Q fins als 250,0 ml.

Treballem a concentracions més elevades que els valors legiscats en les aigües de la Unió europea per tal d'estudiar la capacitat màxima d'adsorció dels metalls diana en la pellofa de cafè.

Preparació de les solucions per l'anàlisi de la isoterma

Es realitzen solucions a diferents concentracions dels metalls 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 75 ppm i 100 ppm a partir de les solucions mare.

Preparació de 100,0 ml de solució amb concentració **100 ppm** → 10,0 ml de la solució mare de 1000 ppm de cada metall.

Preparació de 100,0 ml de solució amb concentració **75 ppm** → 7,5 ml de la solució mare de 1000 ppm de cada metall.

Preparació de 100,0 ml de solució amb concentració **50 ppm** → 5,0 ml de la solució mare de 1000 ppm de cada metall.

Preparació de 100,0 ml de solució amb concentració **25 ppm** → 2,5 ml de la solució mare de 1000 ppm de cada metall.

Preparació de 100,0 ml de solució amb concentració **10 ppm** → 10,0 ml de la solució de 100 ppm preparada anteriorment.

Preparació de 100,0 ml de solució amb concentració **5 ppm** → 5,0 ml de la solució de 100 ppm preparada anteriorment.

Aquestes solucions s'enrasen amb aigua Milli-Q fins als 100,0 ml.

Càlculs necessaris per a l'estudi de l'adsorció

El percentatge de bioadsorció de cada metall en cada activitat realitzada es calcula a partir de l'equació següent:

$$\% \text{ adsorció} = \frac{C_o - C_f}{C_i} \times 100,$$

on C_o i C_f són la concentració inicial i final de cada metall en la solució aquosa en mmol/L o mg/L.

La captació del metall en qualsevol temps q_t (en mg/g) són els mg de metall adsorbits per un de gram d'adsorbent, i es calcula amb la següent equació:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} V,$$

on V és el volum total de la solució (en L) i la m és la massa de l'adsorbent utilitzada (en g).

La quantitat de metall adsorbit a l'equilibri q_e (en mg/g) són els mg de metall adsorbits per un gram d'adsorbent, es calcula amb la següent equació:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V,$$

on C_e (en mg/L o mmol/L) és la concentració de cada metall en la solució a l'equilibri.

La q_{\max} és el valor màxim de la capacitat d'adsorció obtinguda a partir de les q_t calculades segons els resultats de les anàlisis efectuats.

4.3.4. Activitat 4: Estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent

Es realitza aquest estudi per determinar si la mida dels grànuls de la pellofa de cafè interfereixen en la capacitat d'adsorció.

Les anàlisis es duen a terme amb les mostres tractades anteriorment, mostra mòlta i mostra neta original sense moldre, també és necessari realitzar una prova blanc (sense bioadsorbent) per tal de comparar els resultats (**Taula 14**). Es realitza l'anàlisi del blanc per determinar la concentració dels metalls en cada solució pel mateix mètode d'anàlisi que la resta de mostres.

Es procedeix a la pesada en balança analítica (SBC 21, SCALTEC) de 25,00 mg de cadascun dels materials (biomassa i biomassa pirolitzada) per separat en tubs estèrils de 10 ml i per duplicat. S'afegeix a cada tub de mostra una alíquota de 2,5 ml amb pipeta automàtica (TRANSFERPETTE S, BRAND) de les solucions mare de cada metall de concentració 0,18 mmol/L i es prepara una prova blanc en un tub estèril sense afegir-li cap tipus de material, seguint el mateix procediment. Es dipositen els tubs a l'agitador rotatori (CE-2000 ABT-4, SBS INSTRUMENT) a 25 rpm durant 24 hores. Finalitzat el temps d'agitació es filtren les solucions amb filtres de 0.22 µm (Airekacells, MCE) emprant xeringues estèrils de 10 ml i es traspassen a tubs estèrils de 10 ml.

Taula 14: Resum de la preparació de les dilucions per estudiar la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent.

TIPUS	ADSORBENT	DILUCIÓ
BLANC ORIGINAL	Sense adsorbent 25 mg sense moldre	2,5 ml de cadascuna de les solucions mare dels metalls amb concentració 0,18 mmol/L a un volum final de 10 ml.
MÒLTA	25 mg adsorbent mòlt	

4.3.5. Activitat 5: Anàlisi de la cinètica d'adsorció

L'estudi de la cinètica d'adsorció consisteix a identificar el temps òptim on s'assoleix la màxima capacitat d'adsorció, de manera que es posa en contacte l'adsorbent i l'adsorbat durant 5, 10, 15, 20, 60 min i 2, 4, 8, 16 i 24 hores.

Segons les dades experimentals obtingudes, aquestes s'ajusten a un model cinètic o altra, el qual determinarà quin és el pas limitant del procés de bioadsorció.

Tal com es mostra a la **Figura 17**, per preparar aquest estudi cinètic es pesen 25,00 mg de l'adsorbat tractat en tubs estèrils de 10 ml a la balança analítica (SBC 21, SCALTEC), als quals s'agrega una alíquota de 2,5 ml amb pipeta automàtica (TRANSFERPETTE S, BRAND) de solució de concentració de 0,18 mmol/L de cada metall preparades anteriorment. Es realitzen per duplicat les solucions preparades per a cada un dels temps especificats.

Es dipositen els tubs a l'agitador rotatori (CE-2000 ABT-4, SBS INSTRUMENT) a 25 rpm i es deixen agitant els temps indicats anteriorment. Transcorregut el temps especificat per a cada parell de tubs, es separa la fase sòlida de la fase líquida. Es filtra la fase aquosa amb xeringues estèrils de 10 ml i filtres de 0.22 μm (Airekacells, MCE). Finalment es recull la solució filtrada en tubs estèrils de 10 ml i s'analitzen les mostres a l'ICP-MS (THERMO X SERIES 2, THERMO ELEMENTAL).

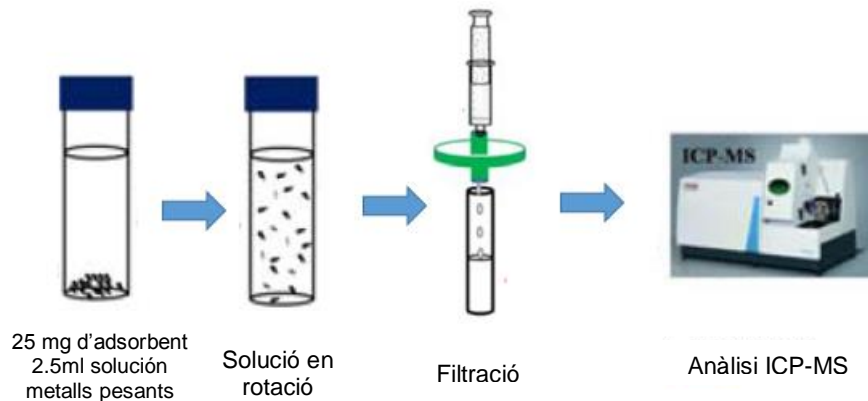


Figura 17: Esquema de la metodologia per la preparació de l'adsorció.

Després d'estudiar el temps requerit per l'equilibri i el temps de contacte òptim és adient analitzar quin model matemàtic s'apropa més a l'adsorció de cada metall. Els models que s'han emprat són el pseudo-primer ordre i el pseudo-segon ordre.

Equació del pseudo-primer ordre:

Es pot expressar de forma:

$$\text{No lineal: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

$$\text{Lineal: } \log(q_e - q_t) = \frac{k_1}{2.303} t + \log(q_e) ; \ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln(q_e)$$

on q_e i q_t és la quantitat de metall adsorbit per unitat de massa de l'adsorbent a l'equilibri o en qualsevol temps t (min); i k_1 (min^{-1}) és la constant de l'equació de primer ordre.

Utilitzant l'Excel es pot representar la relació $\ln(q_e - q_t)$ versus t i així obtenir el valor k_1 amb el valor del pendent de la recta. I $\ln(q_e)$ es pot obtenir a partir del valor del punt de tall de la recta a l'eix y .

Aquesta equació és apropiada per estudiar els primers 20-30 minuts (Nguyen, et al., 2016), perquè les equacions descrites anteriorment només són lineals fins als primers 30 minuts.

Equació del pseudo-segon ordre:

L'equació utilitzada en aquest model és:

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$$

on k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) és la constant de l'equació de segon ordre.

Utilitzant l'Excel es pot representar la relació $1/q_t$ versus $1/t$ i així obtenir el valor $(1/(k_2 q_e^2))$ amb el valor del pendent de la recta. I $1/q_e$ es pot obtenir a partir del valor del punt de tall de la recta a l'eix y.

4.3.6. Activitat 6: Anàlisi de la isoterma d'adsorció

La isoterma d'adsorció representa la relació d'equilibri entre adsorbent i adsorbat, que generalment es descriu com la relació entre la quantitat de solut adsorbit (q_{eq}) versus la quantitat de solut present en la solució a l'equilibri (C_{eq}). Per obtenir la isoterma es parteix d'una quantitat coneguda de solut i adsorbent. Finalment es calcularà la quantitat de metall adsorbit per l'adsorbent.

Per realitzar l'anàlisi es preparen solucions de diferents concentracions de metall: 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 75 ppm i 100 ppm a partir de les solucions mare preparades.

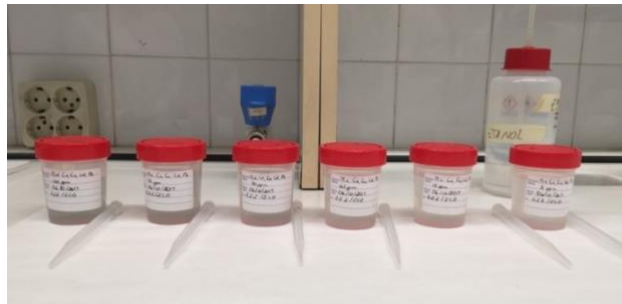


Figura 18: Banc de dilucions per la isoterma.

Per això es prepara 100,0 ml de les solucions mescla dels metalls a les diferents concentracions tal com s'ha esmentat i s'enrasen els matrassos corresponents amb aigua Milli-Q (**Figura 18**). En tubs de 10 ml s'afegeix 25,00 mg de la pellofa de cafè i s'agrega 2,5 ml de les solucions anteriors. En cada tub s'utilitza una concentració diferent i se'n prepara un duplicat. Després es deixa a l'agitador rotatori (CE-2000 ABT-4, SBS INSTRUMENT) durant 24 h, per assegurar que arribi a l'equilibri. L'endemà es filtra la solució (Airekacells, MCE 0.22 μm) com es pot observar a la **Figura 19**, i es recull la solució en tubs de plàstic estèrils de 10 ml. Per últim, s'analitzen les mostres amb l'ICP-MS (THERMO X SERIES 2, THERMO ELEMENTAL).



Figura 19: Filtració de les solucions.

Realitzar la isoterma d'adsorció és una estratègia útil per descriure la relació entre la concentració d'adsorbat dins la solució (fase líquida) i l'adsorbent (fase sòlida) a una temperatura constant. Hi ha una àmplia varietat de models isotèrmics. D'aquests, el de Langmuir i Freundlich són els models més utilitzats a causa de la utilitat dels seus paràmetres i la seva simplicitat.

Isoterma de Langmuir:

La teoria d'aquest model considera que:

1. L'adsorció és reversible.
2. Hi ha un nombre fix de llocs accessibles a la superfície de l'adsorbent i tots els llocs actius tenen la mateixa energia, són homogenis.
3. Només una molècula d'adsorbat és capaç d'ocupar un mateix lloc, formant una monocapa.
4. No hi ha cap interacció entre adsorbat i adsorbent.

La forma no lineal d'aquest model es descriu a continuació:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

on q_m (mg/g) i K_L (L/mg) són característiques de l'equació de Langmuir i designen la capacitat teòrica de saturació de la superfície en monocapa i la constant d'equilibri del procés d'adsorció, respectivament. Les dues constants es poden obtenir per mètodes d'ajust lineal a partir de la següent equació derivada de l'equació anterior:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Utilitzant l'Excel es pot representar la relació C_e/q_e versus C_e i així obtenir el valor $1/q_m$ amb el valor del pendent de la recta. I $1/q_m K_L$ es pot obtenir a partir del valor del punt de tall de la recta a l'eix y.

Isoterma de Freundlich:

A diferència de Langmuir, el model de Freundlich considera que el procés d'adsorció pot ocórrer en multicapa, en el qual els llocs d'adsorció no són iguals. Segons els seus estudis Freundlich va trobar que la quantitat de solut adsorbida augmentava exponencialment com el valor de la concentració del solut a l'equilibri, C_e , per un factor $1/n$ per temperatures constants. Podent ser expressat d'aquesta forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

on K_F i n són els coeficients de Freundlich. Els paràmetres d'aquests model es poden calcular ajustant l'equació anterior a un model lineal:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Utilitzant l'Excel podem representar la relació $\log q_e$ versus $\log C_e$ i així obtenir el valor $1/n$ amb el valor del pendent de la recta. I $\log K_F$ a partir del valor del punt de tall de la recta a l'eix y.

4.3.7. Activitat 7: Determinació de la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció

Els pH estudiats en aquesta activitat són els següents: 2,3,4 i 5. No es treballa amb pH més alts perquè els metalls poden precipitar. La finalitat d'aquest experiment és estudiar com varia l'adsorció dels metalls segons el pH de la solució, i pretén establir un pH òptim per l'adsorció.

Per la realització de les solucions es parteix de les solucions de concentració 0,18 mmol/L de cada metall i es realitza una solució mescla. La dilució es prepara en un matràs aforat de 250,0 ml, deixant la dilució sense enrasar per si es necessita afegir àcid (HCl 1M, Panreac) o base (KOH 2M, Panreac) per ajustar el pH als indicats anteriorment.

En tubs de 10 ml afegir 25,00 mg de l'adsorbent i agregar 2,5 ml de les solucions anteriors. En cada tub s'utilitza un pH diferent i se'n prepara un duplicat. Deixar a l'agitador rotatori 24 h, i l'endemà, amb una xeringa s'agafa la solució i es filtra (filtres Airekacells, MCE 0.22 μ m). La part sòlida queda retinguda en el filtre i la solució s'ha de recollir en tubs de plàstic estèrils de 10 ml. Finalment s'analitza la mostra amb l'ICP-MS (THERMO X SERIES 2, THERMO ELEMENTAL).

4.3.8. Activitat 8: Estudi de l'adsorció de l'adsorbent a partir d'un tractament tèrmic

Realitzar les anàlisis anteriors (Activitats 4, 5, 6 i 7) amb l'adsorbent pirolitzat a 400 °C.

4.3.9. Activitat 9: Anàlisi de les mostres a l'ICP-MS

L'espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament és una tècnica analítica amb una alta precisió i sensibilitat. S'utilitza per detectar elements metàl·lics traça en solució, i el límit de detecció d'aquest instrument és de ppb. És un mètode ràpid que permet l'anàlisi de múltiples mostres.

Per la realització de les anàlisis l'aparell ha d'estar situat en una sala blanca per evitar possibles contaminacions i interferències. També requereix que les mostres siguin líquides, ja que seran bombejades al nebulitzador on es transformaran en aerosol mitjançant plasma (produït pel gas argó) a temperatures de fins a 10.000 K. Això produeix una ionització dels àtoms de la mostra i es separen segons la seva càrrega/massa. Finalment arribaran al detector on seran quantificats.

Per analitzar les mostres a l'ICP (THERMO X SERIES 2, THERMO ELEMENTAL) necessitem diluir les mostres amb solució Rinse (2% de HNO₃ (T. Baker) amb aigua Milli-Q). Després cal afegir 0.1 ml de patró intern de Ga (T. Baker, 1 ppm), Bi (Sigma- Aldrich, 1 ppm), In (Fluka, 1000 ppm) i Sc (T. Baker, 1 ppm). Els patrons interns es disposen en dissolucions de 1000 ppm, i cal preparar in situ la dilució amb una concentració de 5 ppb. S'empren aquests elements com a patrons interns perquè tenen una massa semblant a la dels metalls pesants de l'estudi.

A més a més, cal realitzar una recta de calibratge. Per això s'utilitza com a mostra una solució dels metalls a una concentració d'1 ppm i es realitzen dilucions successives (0, 5, 10, 25, 50, 100, 200 i 300 ppb), mantenint sempre un volum de 0.1 ml de patró intern (Ga, Bi, In i Sc).



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.



CAPÍTOL III



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.

5. Resultats i discussió

En aquesta secció exposarem els resultats obtinguts a partir de les anàlisis de les mostres obtingudes arran dels experiments realitzats (tal com s'han explicat anteriorment a la metodologia). Compararem la capacitat d'adsorció de la pellofa de cafè per eliminar el Cd (II), Cr (III), Pb (II) i Cu (II) d'aigües, sota diferents condicions. Els paràmetres estudiats que poden influir en l'adsorció són el temps de contacte, el pH de la solució aquosa, la mida de l'adsorbent i la concentració inicial dels metalls.

5.1. Caracterització de l'adsorbent

Per a la caracterització de la morfologia i la composició de l'adsorbent s'han realitzat imatges per Microscòpia SEM de la mostra pirolitzada i sense pirolitzar i s'han obtingut els seus espectres per l'espectre FTIR.

5.1.1. Morfologia de la pellofa de cafè

A partir de les imatges obtingudes pel Microscopi d'Escombrat Electrònic (SEM) (**Figura 20**) podem observar la morfologia de la pellofa de cafè sense pirolitzar (**a i b**) i pirolitzada (**c i d**). A les mostres **a** i **c** s'observa la superfície dels adsorbents, mentre que les mostres **b** i **d** s'observa un tall transversal dels materials, de la pellofa de cafè i d'aquesta pirolitzada, respectivament.

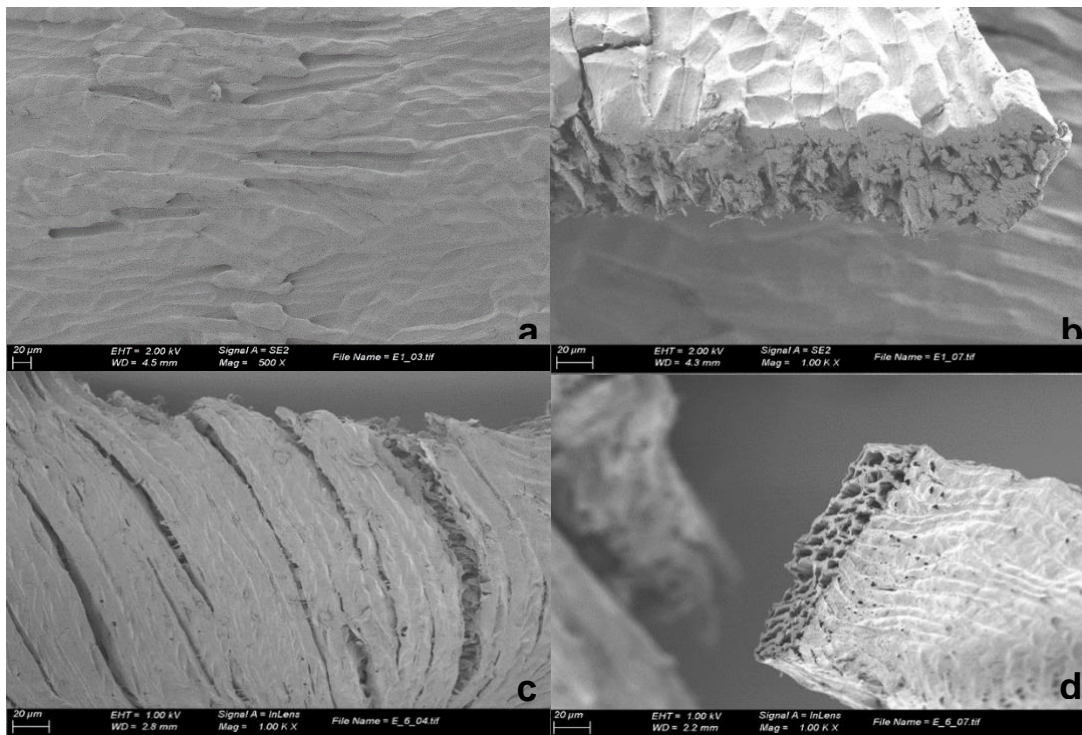


Figura 20: Micrografies de la morfologia de la pellofa de cafè a partir del microscopi SEM (Servei de microscòpia UAB). a: Superfície sense pirolitzar b: tall transversal sense pirolitzar c: superfície pirolitzada i d: tall transversal pirolitzat.

A la mostra **a** podem veure que la superfície de la pel·lofa de cafè original és una mica rugosa i sense porus. En canvi, com es pot observar a la mostra **c**, quan es pirolitza a 400 °C la superfície es torna força rugosa, fibrosa i amb certa porositat.

Com s'ha esmentat, el tall transversal de l'interior de la pel·lofa de cafè s'observa a la mostra **b**, aquesta forma una massa més o menys compacte amb pocs espais buits a l'interior. En canvi a la mostra **d** de la pel·lofa pirolitzada s'observa com el procés de piròlisi augmenta força la porositat del material, fet que incideix en un augment de la superfície de contacte pel procés d'adsorció.

5.1.2. Registre de l'espectre FTIR de la biomassa

A continuació es mostren els espectres d'Infraroig per Transformada de Fourier (FTIR) de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar i pirolitzada **Figures 21 i 23**. Els pics representen la vibració de diferents grups químics dels possibles grups funcionals principals de l'adsorbent en cada cas.

La zona de l'espectre FTIR que va de la regió de 600 fins a 1400 cm^{-1} es reconeix com l'empremta dactilar, que és característica de cada molècula. Cada tipus d'enllaç absorbeix a unes longituds d'ona característiques i això permet identificar els grups funcionals que conté la molècula. Cada longitud d'ona es relaciona amb els estats vibracionals dels diferents enllaços covalents entre àtoms de carboni i entre àtoms de carboni i oxigen, nitrogen principalment; d'aquesta manera es pot desxifrar la composició de la pel·lofa de cafè.

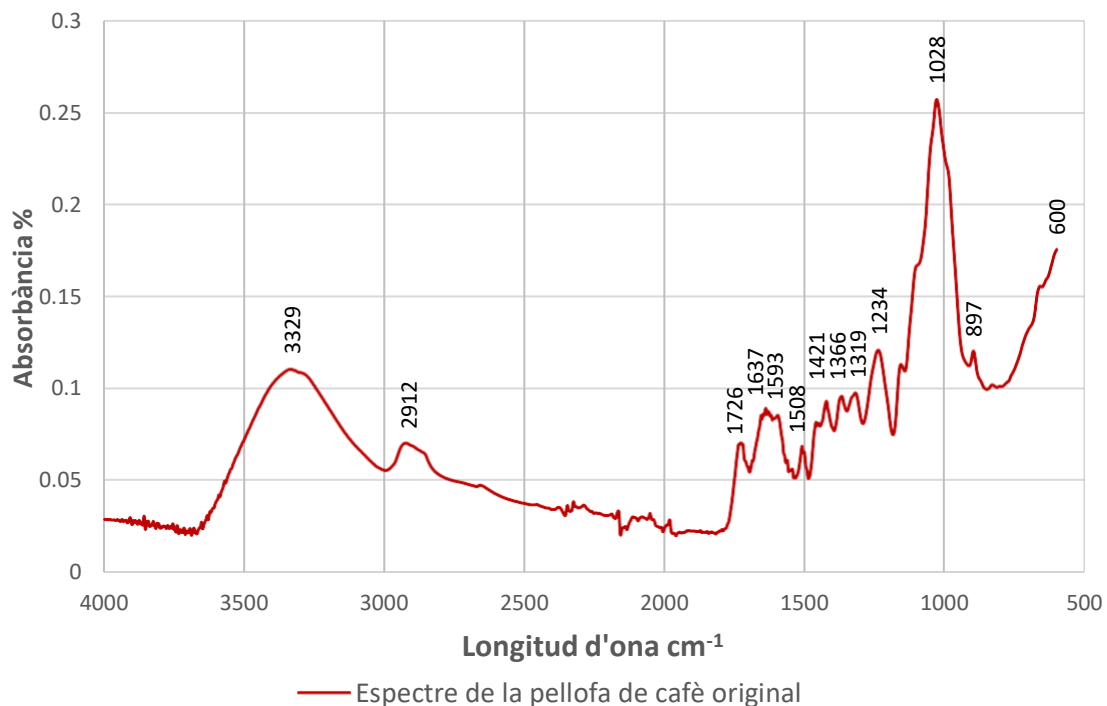


Figura 21: Espectre infraroig de la pel·lofa de cafè original.

A la **Figura 21** es mostra que en la regió entre 3600 i els 3000 cm^{-1} es localitza una banda ampla que correspon a la vibració per tensió dels grups hidroxils O-H també anomenada banda d'aigua.

De 3000 als 2850 cm^{-1} hi ha una banda una mica més petita que es relaciona amb la vibració simètrica C-H a l'estructura de la pellofa de cafè.

A longituds d'ona més baixes trobem una sèrie de pics, entre els quals es destaca el pic de 1726 cm^{-1} que representa al grup C=O, i el pic de 1637 cm^{-1} correspon tant a la presència d'enllaços C=C com a les vibracions de flexió de les molècules d'aigua. I el pic 1028 cm^{-1} representa les vibracions de flexió dels grups C=O.

La resta de pics de la regió de l'empremta dactilar corresponen a èters aromàtics i èters alifàtics (Beauchamp, 2017).

Per poder identificar els components majoritaris presents en l'adsorbent hem utilitzat els espectres representats a la **Figura 22**. Comparant els espectres de la lignina, la cel·lulosa i la holocel·lulosa amb els de la pellofa de cafè podem observar que:

- Fins als 2400 cm^{-1} els tres compostos tenen un espectre molt semblant entre si, d'igual manera que el de la pellofa. De manera que la banda dels 3600 fins als 3000 cm^{-1} es pot atribuir a la vibració dels grups OH de les molècules d'aigua amb ponts d'hidrogen i als grups OH presents a la cel·lulosa, l'holocel·lulosa i la lignina.
- La banda dels 2912 cm^{-1} relacionada amb la vibració dels grups C-H es representant d'aquests tres components majoritaris.
- El pic que s'observa als 1726 cm^{-1} és representant dels grups C=O de l'holocel·lulosa, ja que només queda reflectit en el seu espectre.
- El pic dels 1637 cm^{-1} significa la presència d'holocel·lulosa i cel·lulosa però no de lignina.
- Es pot entreveure un pic als 1010 cm^{-1} molt característic de la cel·lulosa.
- El pic 1508 cm^{-1} és característic de les vibracions dels enllaços C=C que formen els anells aromàtics de la lignina (Cheng, et al., 2016).

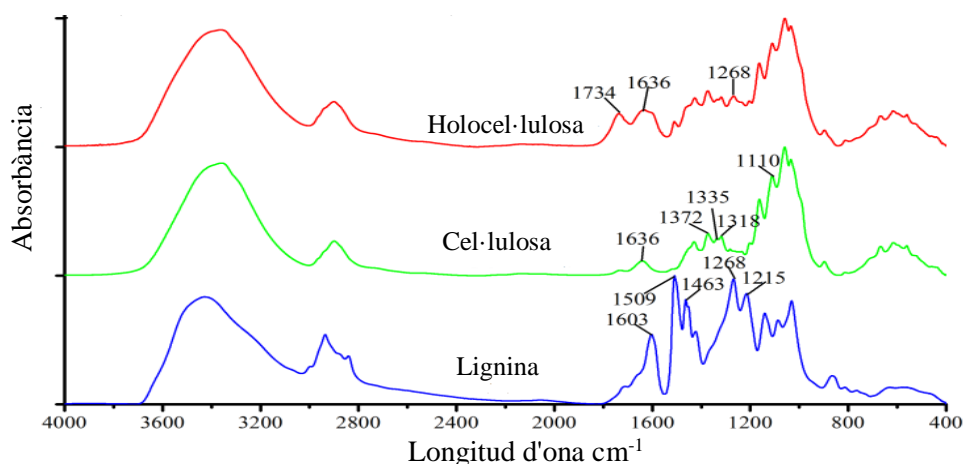


Figura 22: Espectre infraroig de l'holocel·lulosa, la cel·lulosa i la lignina. (Cheng, et al., 2016).

Una vegada identificats els grups funcionals característics de la pellofa, podem observar com han variat després de la piròlisi a 400°C a partir del seu espectre (**Figura 23**).

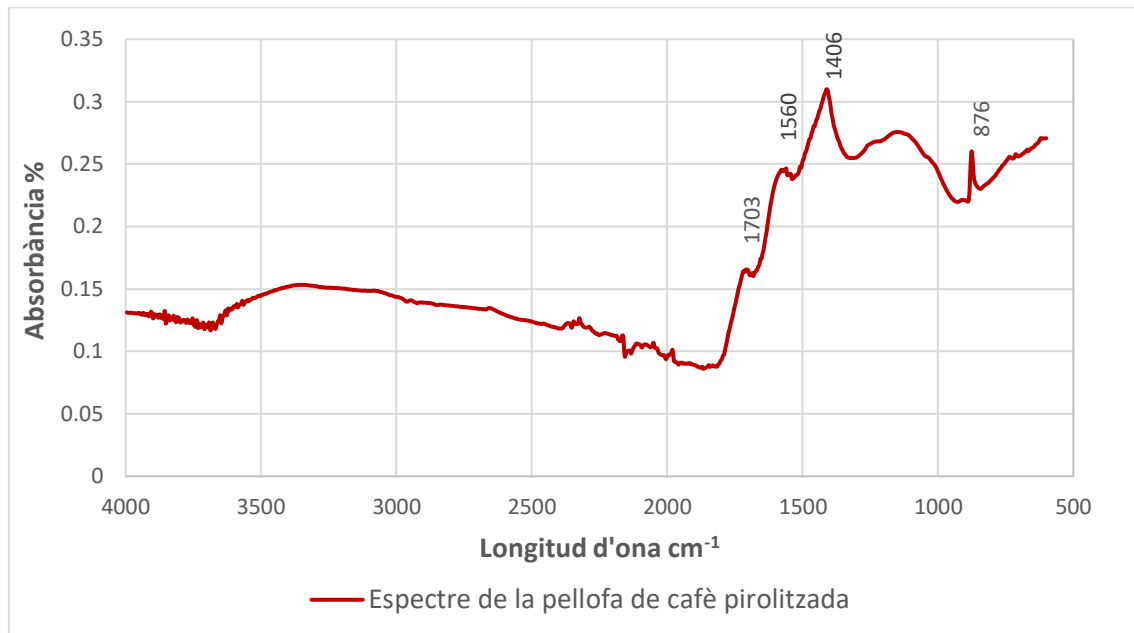


Figura 23: Espectre infraroig de la pellofa de cafè pirolitzada a 400°C.

La comparació dels espectres de la mostra original (**Figura 21**) i de la mostra pirolitzada a 400°C (**Figura 23**) indiquen que després del procés de piròlització hi ha una disminució i quasi desaparició de la banda d'aigua de la regió entre 3600 i els 3000 cm^{-1} que correspon a la vibració per tensió dels grups hidroxils O-H (Workman, 2008). S'observa una disminució de la diversitat dels grups funcionals i predominen els grups carbonils (C=O) representats en les bandes 1703 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} i 1406 cm^{-1} .

Aquest fet probablement és causat per les reaccions de piròlisi en les diferents estructures físiques que trenquen les estructures llargues de carboni, així com a l'evaporació de les molècules d'aigua.

5.2. Estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent

En els resultats obtinguts en l'anàlisi de l'estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent sense pirolitzar (**Figura 24**), ens indiquen que l'adsorbent mòlt té 4 - 6% més capacitat d'adsorció per tots els casos. Aquest petit augment no és significatiu, cau dins del marge d'error experimental (que és d'un 10%). També podem observar a priori que després de 24 hores de contacte entre metall i adsorbent, el metall més adsorbit és el Pb amb un 63.0% d'adsorció, seguit del Cr amb un 60.9%, del Cu amb un 46.6%, sent el Cd el metall que menys s'adsorbeix només amb un 9.50% d'adsorció.

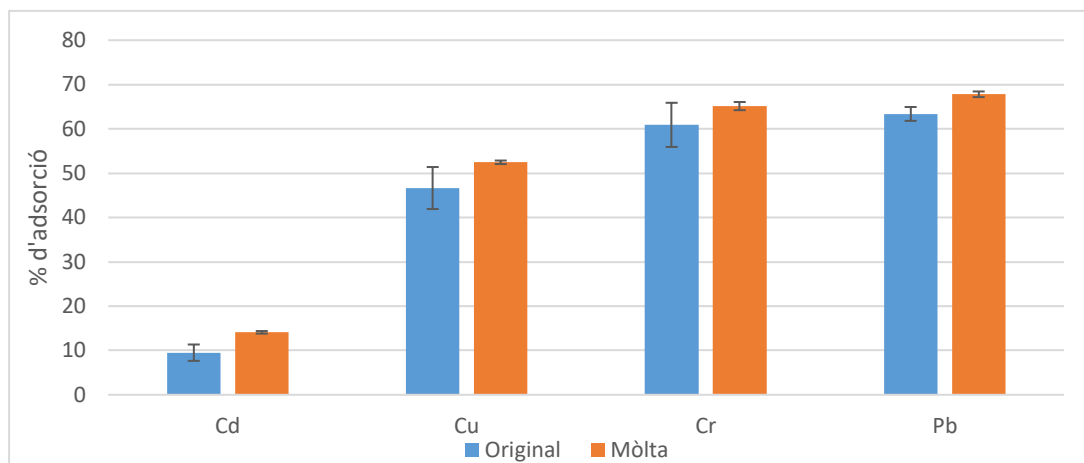


Figura 24: Capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent sense pirolitzar.

Segons aquests resultats podem concloure que realment no és necessari moldre l'adsorbent per realitzar els estudis d'adsorció (donat que la millora no és significativa i en canvi té un cert cost addicional). Per tant, ens permet aconseguir treballar amb un procés més ecològic i eficient en evitar-nos el pas de la mòlta i per tant es pot assolir un estalvi de despesa energètica i econòmica addicional.

5.3. Anàlisi de la cinètica d'adsorció

L'estudi de la cinètica d'adsorció és important per determinar el temps òptim i necessari per aconseguir l'estat de màxima adsorció dels metalls pesants, la zona on s'arriba a l'equilibri del procés d'adsorció (encara que estiguin en contacte més temps no s'aconsegueix adsorbir més metall).

El temps de contacte entre adsorbent i l'adsorbat va ser de: 5, 10, 15, 20, 60 min i 2, 4, 8, 16 i 24 hores; i la concentració utilitzada de cada metall va ser de 0.18mmol/L.

Pellofa de cafè sense pirolitzar:

Els resultats representats a la **Figura 25** mostren la cinètica d'adsorció de l'adsorbent sense pirolitzar. Aquests indiquen que segons augmenta el temps de contacte incrementa el percentatge de metall adsorbit fins a arribar al punt d'equilibri a partir del qual no s'adsorbeix més quantitat.

El sistema assoleix l'equilibri entre les 5-6 hores de contacte. Pel que fa al Pb s'arriba a adsorbir entre un 70 i 80% fins que arriba a l'equilibri. El Cu s'adsorbeix entre un 56 i 63%. El Cd és el metall que menys s'adsorbeix amb un 10%. En el cas del Crom es pot observar una tendència creixent en el temps d'adsorció sense arribar a l'equilibri, després de 24 hores de contacte entre metall i adsorbent s'adsorbeix un 80%. Podem associar aquest resultat a què el Cr pot tenir una alta capacitat d'adsorció però més lentament que per la resta.

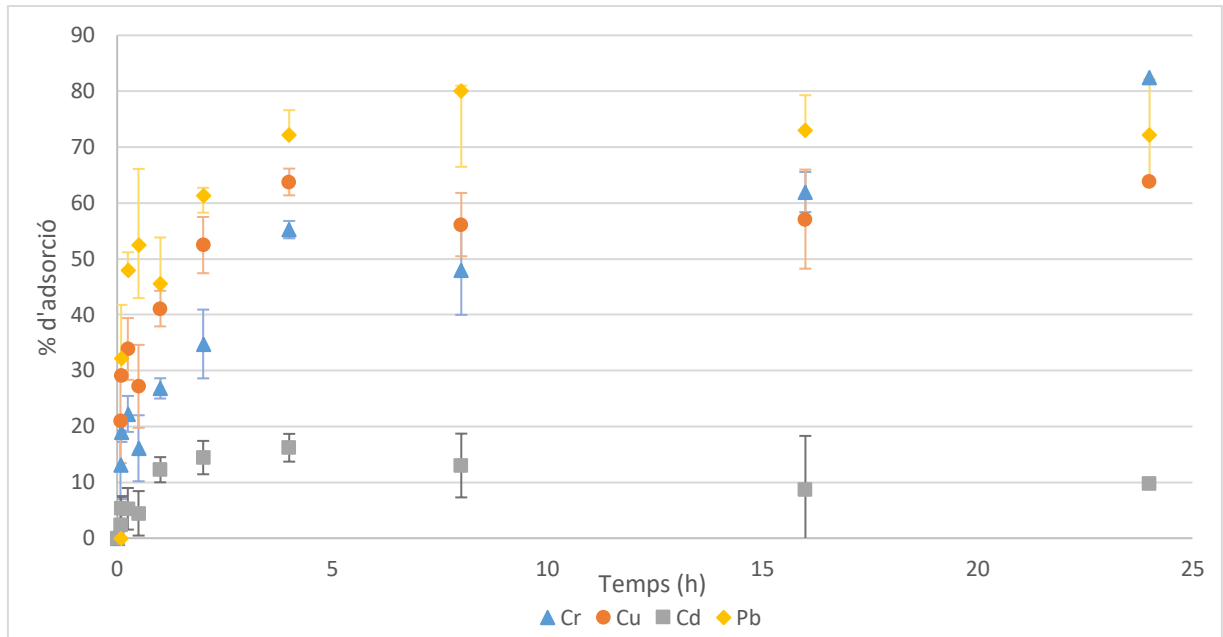


Figura 25: Cinètica d'adsorció de l'adsorbent sense pirolitzar.

³Aquest estudi s'ha realitzat fins a les 8 hores perquè anteriorment ja s'ha demostrat que s'arriba a l'equilibri del sistema a partir de les 6 hores.

Pellofa de cafè pirolitzada:

A continuació, la **Figura 26** mostra la cinètica d'adsorció per l'adsorbent pirolitzat a 400 °C. Es pot observar com augmenta l'adsorció per a tots els metalls fins a arribar a l'equilibri a les 2 hores. Pel que fa al Pb i al Cu s'assoleix quasi el 100% d'adsorció, pel Cr i el Cd s'assoleix un 90% i un 93% respectivament. En el cas del Cd es pot veure com necessita més temps que el Cr per assolir aquesta adsorció.

Per tant, ja sigui per l'augment de la superfície de contacte com per l'augment de la interacció electroestàtica causada per la piròlisi, s'aconsegueix un augment molt considerable de l'adsorció per a tots els metalls, així com una velocitat del procés d'adsorció més alta que per la biomassa original.

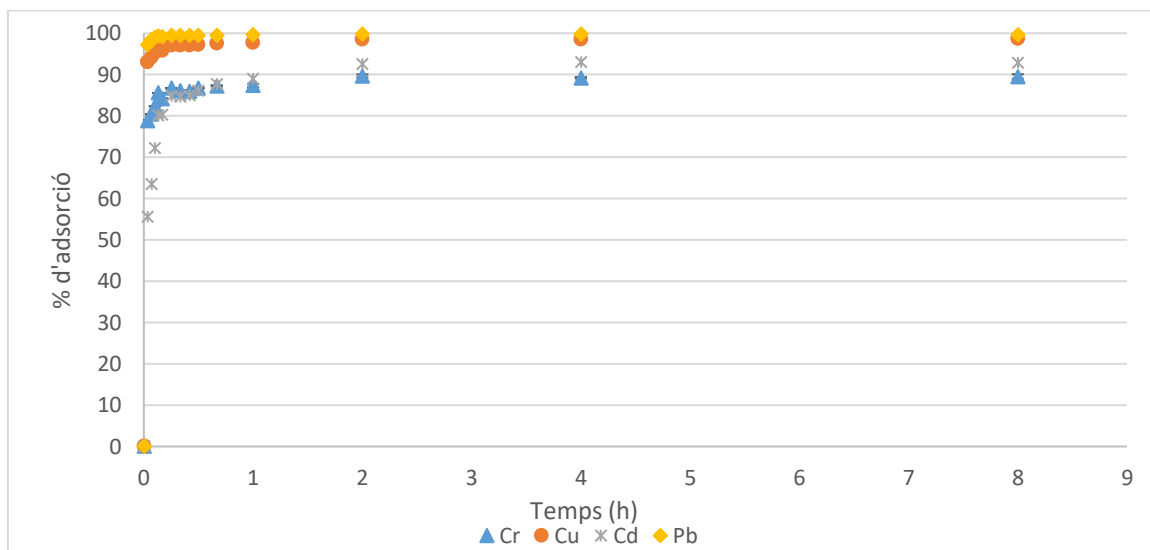


Figura 26: Cinètica d'adsorció de l'adsorbent pirolitzat a 400 °C.

5.4. Anàlisi del model cinètic

L'aplicació dels models cinètics a les dades experimentals de l'adsorció dels metalls es realitza per avaluar quin model és el que millor descriu la cinètica i el pas limitant en l'adsorció dels metalls en l'adsorbent. Els models estudiats són: el pseudo-primer ordre i el pseudo-segon ordre. Aquests són els principals models que s'utilitzen en estudis de la cinètica. Les equacions utilitzades per l'execució d'aquestes anàlisis són els esmentats a l'Activitat 5.

Pellofa de cafè sense pirolitzar:

A continuació es mostren els resultats obtinguts de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar. A la **Figura 27** s'observen les equacions resultants després d'aplicar les dades experimentals de cada metall al model pseudo-primer ordre. A la **Figura 28** es mostren les equacions resultants del pseudo-segon ordre.

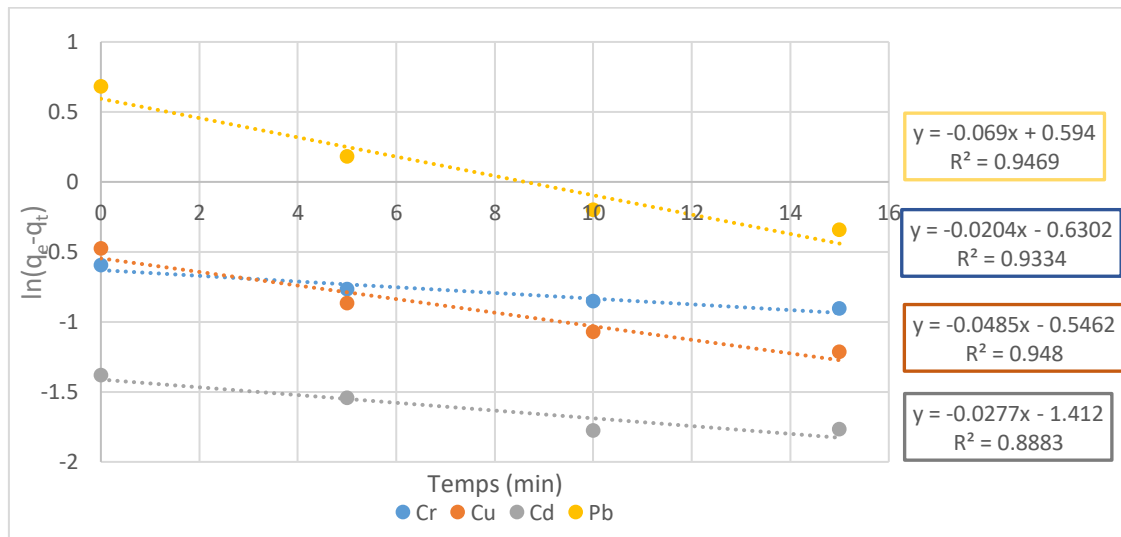


Figura 27: Equació de pseudo-primer ordre (PFO) de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar.

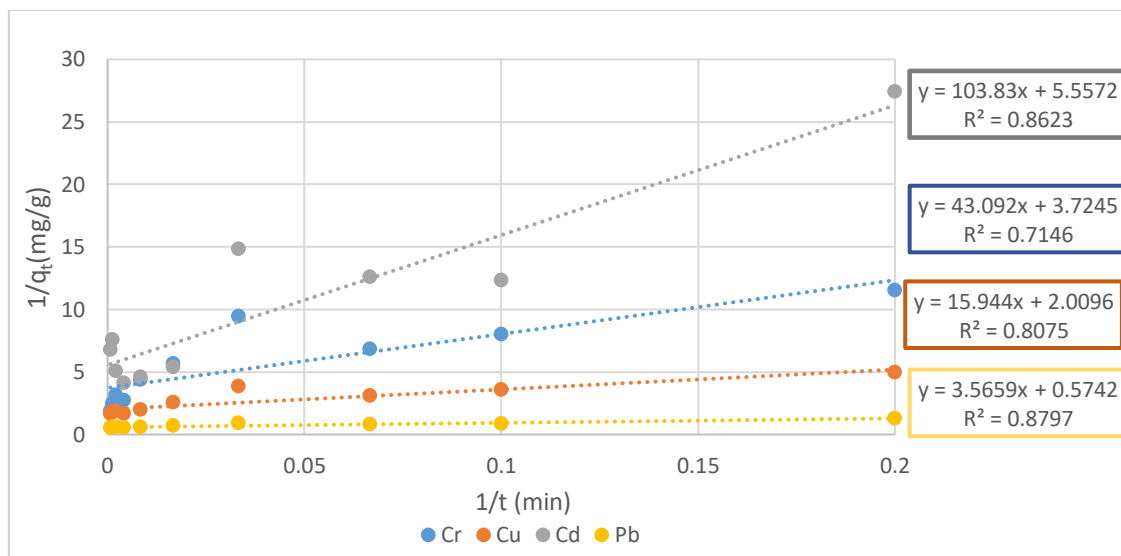


Figura 28: Equació de pseudo-segon ordre (PSO) de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar.

A la **Taula 15** es mostren els paràmetres calculats en els dos models juntament amb la capacitat màxima (q_{max}) experimental. El coeficient de correlació obtingut R^2 és major pel model de pseudo-primer ordre amb valors propers a 1. Els resultats de la capacitat calculada pels models (q_e) demostren que el model pseudo-primer ordre s'aproxima més als valors experimentals (q_{max}), i per tant és el que millor explica el procés d'adsorció entre els metalls i l'adsorbent. Aquest model expressa que el pas limitat de l'adsorció és la transferència de massa de l'ió metàl·lic de la solució aquosa cap a la superfície de l'absorbent. (Ho, et al., 1998).

Es pot observar que la constant de velocitat d'adsorció del mecanisme del pseudo-primer ordre (k_1) del Pb és la major de totes, seguida pel Cu. En canvi el Cr té la constant de velocitat més lenta, això concorda amb els resultats obtinguts anteriorment a la **Figura 25**. Per últim l'adsorbent té una capacitat d'adsorció màxima (q_{max}) molt elevada pel Pb comparada amb els altres metalls ($1.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), i el Cd és el metall que menys s'adsorbeix.

Taula 15: Paràmetres de la PFO i la PSO de la pellofa de cafè sense pirolitzar.

Metall	Experi- mental q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pseudo-primer ordre			Pseudo-segon ordre		
		$k_1 \times 10^3$ (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
Cr	0.554	20.4	0.532	0.933	0.322	0.268	0.714
Cu	0.611	48.5	0.579	0.948	0.253	0.498	0.807
Cd	0.245	27.7	0.244	0.888	0.297	0.180	0.862
Pb	1.97	69.0	1.81	0.947	0.092	1.74	0.879

Pellofa de cafè pirolitzada:

Tot seguit exposarem els resultats obtinguts de la pellofa de cafè pirolitzada. A la **Figura 29** s'observen les equacions resultants a l'ajustar les dades experimentals de cada metall al model de pseudo-primer ordre. A la **Figura 30** es mostren els ajustos i les equacions obtingudes per a cada metall pel model de pseudo-segon ordre.

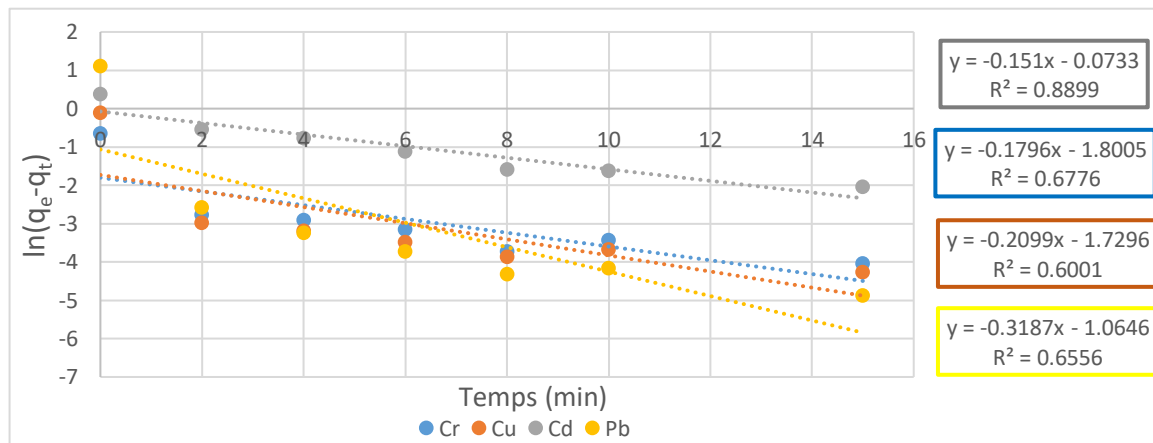


Figura 29: Equació de pseudo-primer ordre (PFO) de la pellofa de cafè pirolitzada.

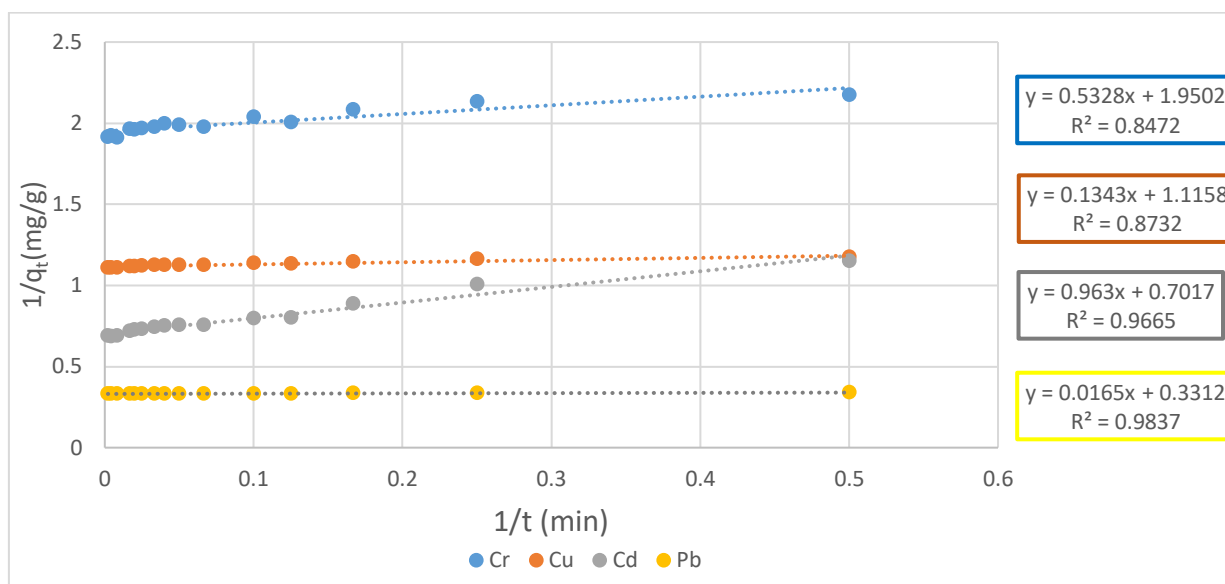


Figura 30: Equació de pseudo-segon ordre (PSO) de la pellofa de cafè pirolitzada.

A la **Taula 16** es mostren els paràmetres calculats pels models de pseudo-primer i pseudo-segon ordre juntament amb la capacitat màxima (q_{max}) experimental. El coeficient de correlació R^2 és major pel pseudo-segon ordre. Els resultats de la capacitat calculada pels models (q_e) demostren que el model pseudo-segon ordre s'aproxima més als valors experimentals (q_{max}), per tant és el model que millor s'ajusta als resultats d'adsorció obtinguts amb la biomassa pirolitzada. Aquest model explica que el pas limitant del procés d'adsorció és la quimiosorció o adsorció química. Tot i això, els valors del coeficient de correlació no són gaire propers a 1 i per tant poden haver altres models més adequats que representin el procés d'adsorció.

Es pot observar que la constant de velocitat d'adsorció segons el model de pseudo-segon ordre (k_2) del Cu és la major de totes. En canvi el Cd té la constant de velocitat més lenta, això concorda amb els resultats obtinguts anteriorment a la **Figura 26**. Per últim l'adsorbent pirolitzat té una capacitat d'adsorció màxima (q_{max}) molt elevada pel Pb comparada amb els altres metalls ($3.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), i el Cr és el metall que menys s'adsorbeix.

Taula 16: Paràmetres de la PFO i la PSO de la pellofa de cafè pirolitzada.

Metall	Experi- mental q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pseudo-primer ordre			Pseudo-segon ordre		
		$k_1 \times 10^3$ (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot$ min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
Cr	0.523	179.6	0.165	0.6776	7.138	0.513	0.8472
Cu	0.904	209.9	0.177	0.6001	9.270	0.896	0.8732
Cd	1.46	151.0	0.929	0.8899	0.5113	1.43	0.9665
Pb	3.02	318.7	0.345	0.6556	6.648	3.02	0.9837

Comparació de resultats:

A partir de la piròlisi, observem que la capacitat màxima d'adsorció (q_{max}) augmenta per a tots els metalls menys pel Cr, que no representa una diferència significativa entre els valors obtinguts.

5.5. Anàlisi de la Isoterma d'adsorció

Per estudiar els efectes de la concentració inicial dels metalls sobre el procés de bioadsorció hem avaluat el perfil de la isoterma de concentració per cada metall. Es representa la quantitat de metall adsorbit per massa d'adsorbent (l'anomenada capacitat del material) versus la concentració de cada metall a l'equilibri. Les concentracions inicials de cada metall són les següents: 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 75 ppm i 100 ppm.

Pellofa de cafè sense pirolitzar:

La **Figura 31** representa la isoterma de la pellofa de cafè sense pirolitzar. S'arriba a un màxim d'adsorció dels metalls lleugerament diferent per cada metall. El Pb té una capacitat d'adsorció major a concentracions més altes, en canvi és molt baix pel Cadmi (fins i tot tenint processos de desorció a altes concentracions del metall).

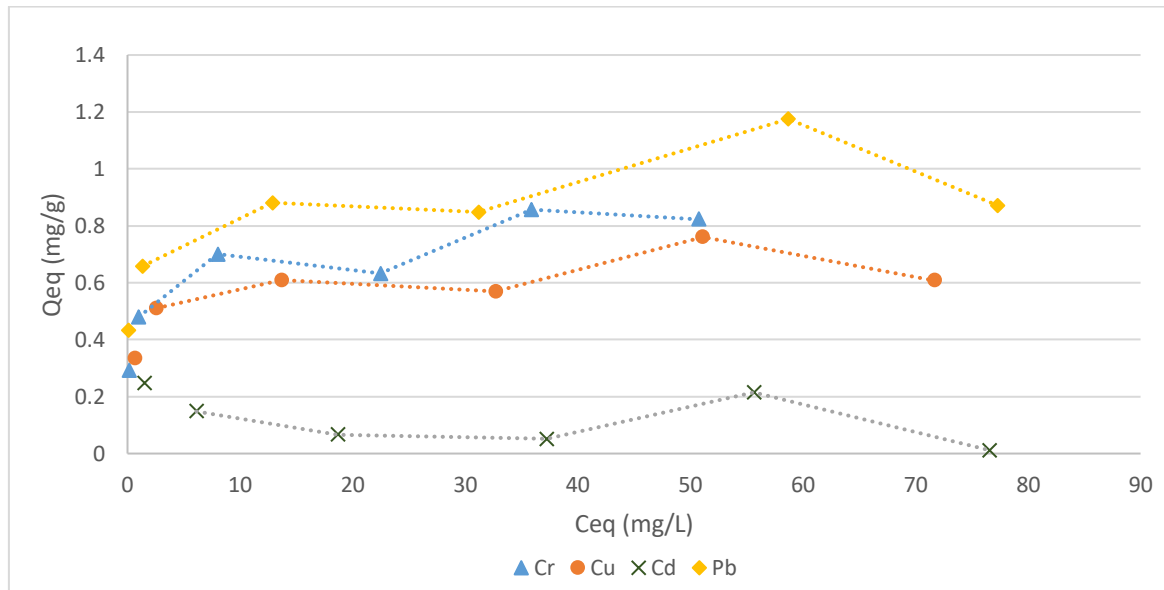


Figura 31: Isoterma d'adsorció de la pellofa de cafè sense pirolitzar.

Pellofa de cafè pirolitzada:

A la **Figura 32** es pot observar com la pellofa de cafè pirolitzada augmenta l'eficiència d'adsorció, sobretot pel Pb i el Cu perquè la seva capacitat d'adsorció màxima a l'equilibri (Q_{eq}) augmenta, fins i tot a concentracions baixes dels metalls (i de forma diferent en funció dels metalls, com ja s'ha destacat el cas del Pb i el Cu).

La q_{eq} augmenta considerablement per a tots els casos. En canvi, la C_{eq} és significativament més petita que a la **Figura 31**, el que significa que partint de les mateixes concentracions hi ha una major adsorció amb la pellofa pirolitzada. Podem concloure que la piròlisi de l'adsorbent permet augmentar la capacitat d'adsorció per a tots els metalls respecte el material original, pel cas del Pb i el Cr unes 10 vegades més, pel Cu 16 vegades més i pel Cd 30 vegades més.

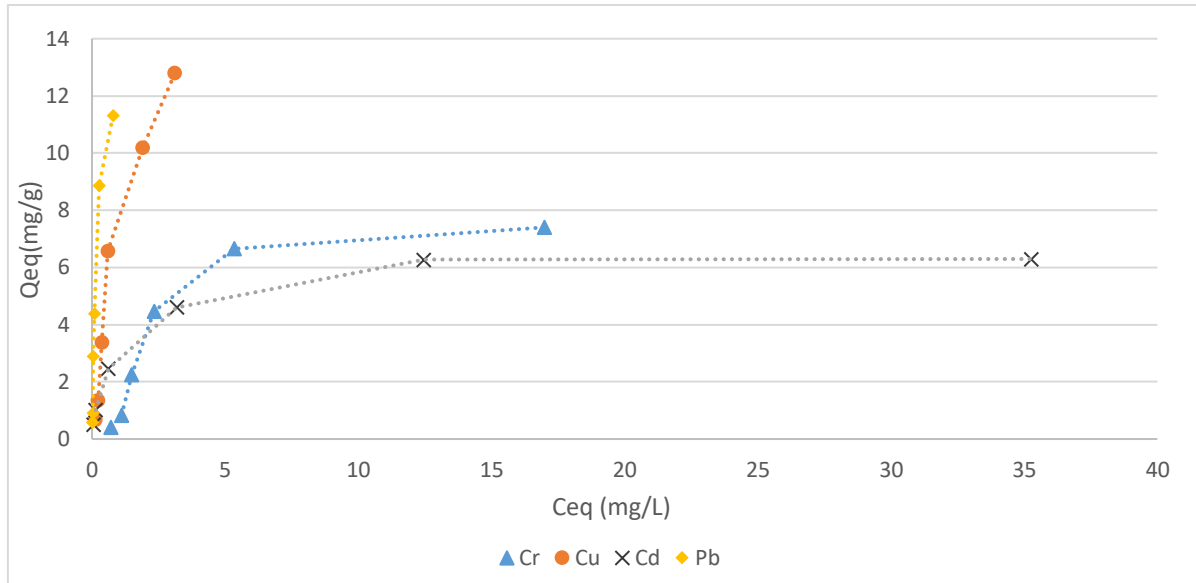


Figura 32: Isoterma d'adsorció de la pellofa de cafè pirolitzada a 400°C.

5.6. Anàlisi del model d'Isoterma

La isoterma d'adsorció ens indica com es distribueixen les molècules adsorbides entre el líquid i la base sòlida quan el procés d'adsorció arriba a un estat d'equilibri (Zhang, 2014). Freundlich i Langmuir són els models isotèrmics que hem utilitzat per ajustar les dades experimentals.

Pellofa de cafè sense pirolitzar:

A la **Figura 33** s'observa la modelització amb l'equació de Langmuir per la pellofa de cafè sense pirolitzar. Es mostren les equacions resultants de cada metall excepte la del Cd, ja que no s'ajusta a aquest model. Això és conseqüència de la baixa adsorció que presenta per part de l'adsorbent.

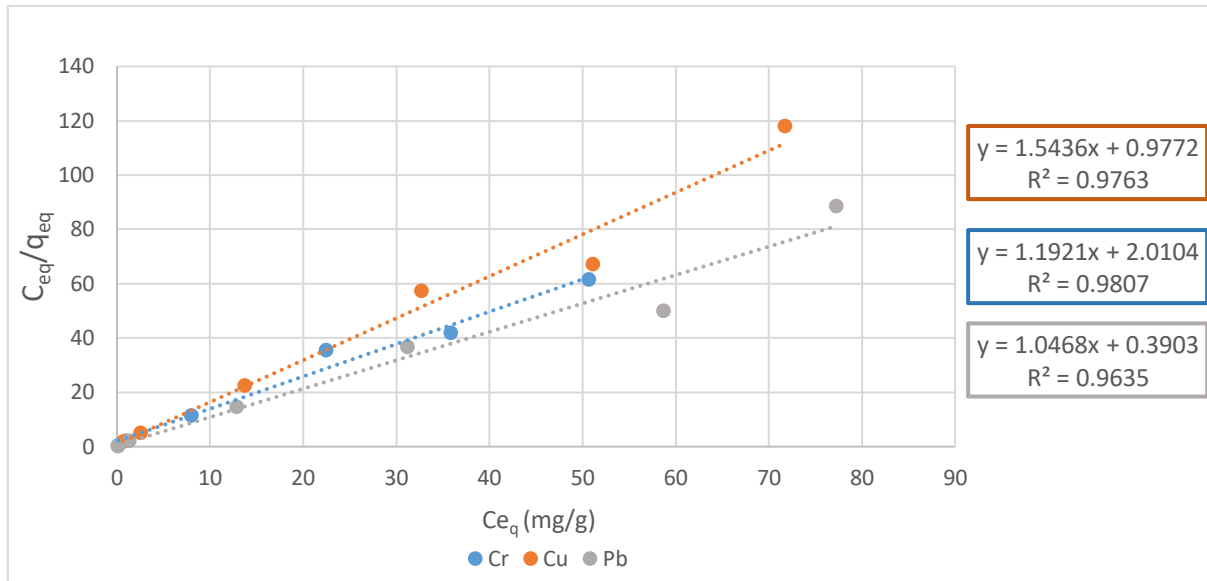


Figura 33: Modelització de la isoterma amb Langmuir per la pellofa de cafè sense pirolitzar.

A la **Figura 34** s'observa la modelització amb l'equació de Freundlich per la pellofa de cafè sense pirolitzar. Es mostren les equació resultants de cada metall.

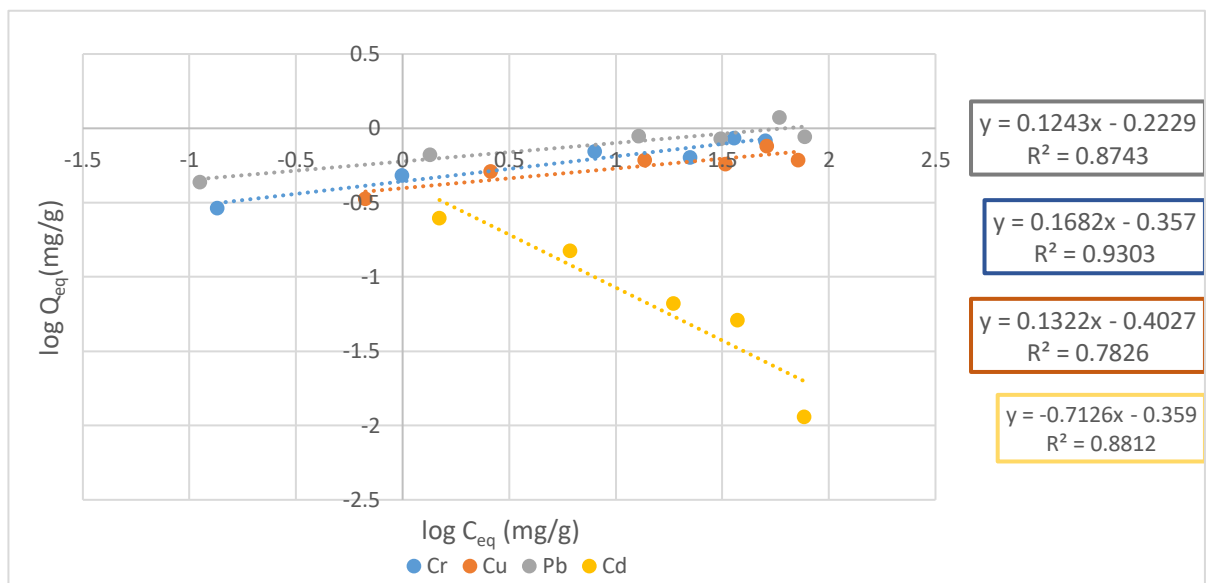


Figura 34: Modelització de la isoterma amb Freundlich per la pellofa de cafè sense pirolitzar.

A la **Taula 17** es mostren els paràmetres calculats amb els models Langmuir i Freundlich juntament amb la capacitat màxima (q_{max}) experimental. El coeficient de correlació R^2 és major per Langmuir per tots els metalls, per tant és el model que més s'adapta i representa el comportament de l'adsorció. Aquest model suposa que la superfície de l'adsorbent és homogènia pel que l'afinitat de cada lloc d'enllaç per les molècules d'adsorbat és la mateixa. Aquest model considera que l'adsorció és química (quimioadsorció) i el solut adsorbit està confinat en una única capa amb un nombre finit de llocs actius idèntics.

Taula 17: Paràmetres dels models Langmuir i Freundlich de la pel·lofa de cafè sense pirolitzar.

Metall	Experi- mental Q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	Langmuir			Freundlich		
		K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	K_F ($mg \cdot L^{-1}$)	n	R^2
Cr	0.857	0,578	0,839	0,981	0,700	2,189	0,930
Cu	0.760	1,35	0,648	0,976	0,669	7,56	0,783
Cd	0.248	-	-	-	-	-	-
Pb	1.17	2,190	0,955	0,964	0,800	8,05	0,874

Cal indicar que les Q_{max} experimentals obtingudes a la isoterma són majors que les obtingudes a la cinètica **Taula 17**, ja que es treballa amb concentracions majors de 0.18mmol/L, i per tant això permet trobar una Q_{max} major.

Pellofa de cafè pirolitzada:

A la **Figura 35** s'observa la modelització amb l'equació de Langmuir per la pel·lofa de cafè pirolitzada i es mostren les equacions resultants de cada metall.

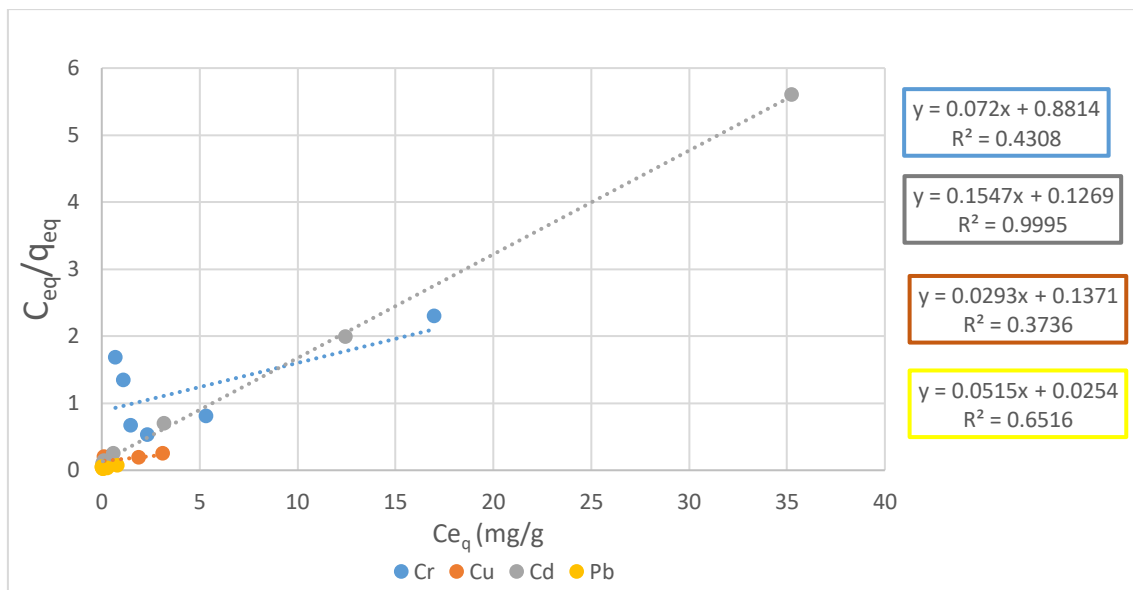


Figura 35: Modelització de la isoterma amb Langmuir per la pel·lofa de cafè pirolitzada.

A la **Figura 36** s'observa la modelització amb l'equació de Freundlich per la pel·lofa de cafè pirolitzada i es mostren les equacion resultants de cada metall.

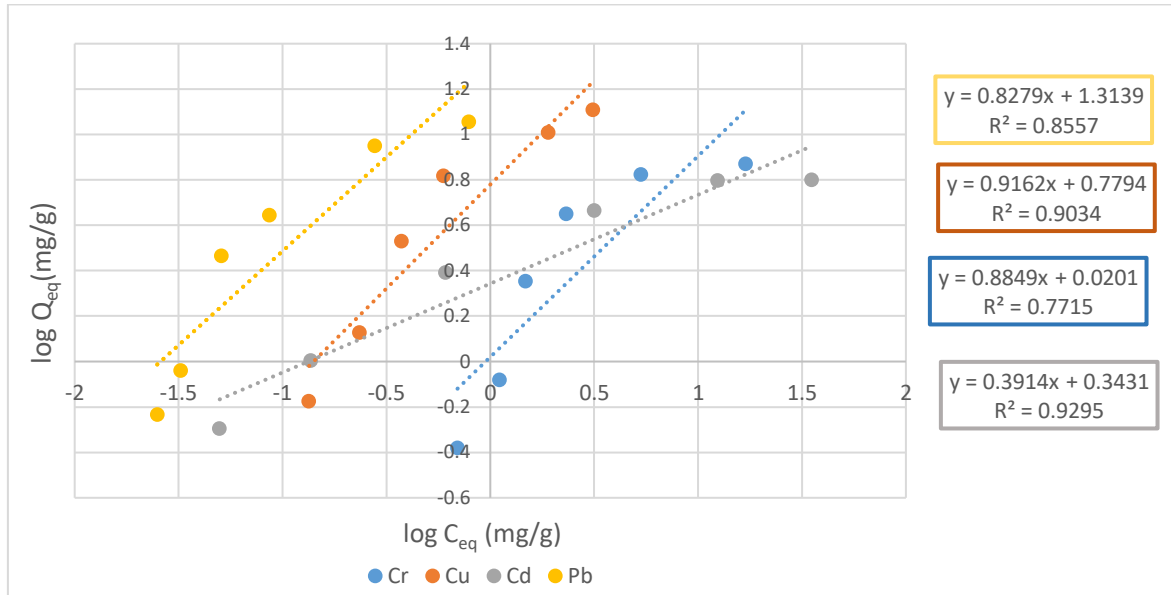


Figura 36: Modelització de la isoterma amb Freundlich per la pellofa de cafè pirolitzada.

A la **Taula 18** es mostren els paràmetres calculats amb els models Langmuir i Freundlich juntament amb la capacitat màxima (q_{max}) experimental per la pellofa de cafè pirolitzada. El coeficient de correlació R^2 és major per Freundlich per a tots els metalls menys pel Cd. El Cd s'ajusta bé amb els dos models, fet que implica que es donin interaccions tant de tipus químic com físic, i això podria indicar que aquestes interaccions són principalment febles.

El model de Freundlich suposa que la superfície de l'adsorbent és heterogènia i que els llocs d'adsorció tenen diferents afinitats de manera que, en primer lloc, s'ocupen les posicions amb major afinitat i, posteriorment, es van ocupant la resta. Aquest model considera que l'adsorció és física (fisisorció).

Taula 18: Paràmetres dels models Langmuir i Freundlich de la pellofa de cafè pirolitzada.

Metall	Experimental q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	Langmuir			Freundlich		
		K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	K_F ($mg \cdot L^{-1}$)	n	R^2
Cr	7.4	0.15	13.89	0.4308	1.02	1.13	0.7715
Cu	12.79	0.57	34.13	0.3736	2.18	1.09	0.9034
Cd	6.29	1.25	6.46	0.9995	1.41	2.56	0.9295
Pb	11.31	3.48	19.41	0.6516	3.72	1.21	0.8557

Cal indicar que les Q_{max} experimentals obtingudes a la isoterma són majors que les obtingudes a la cinètica **Taula 18**, ja que es treballa amb concentracions majors de 0.18 mmol/L, i per tant això permet trobar una Q_{max} major.

5.7. Determinació de la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció

L'efecte de la influència del pH sobre l'adsorció es va estudiar en el rang de pH de 2 a 5.

Pellofa de cafè sense pirolitzar:

A la **Figura 37** s'observa la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció en la pellofa de cafè sense pirolitzar. Mostra com l'adsorció de tots els metalls augmenta a mesura que el pH de la solució augmenta.

A pH baixos es dona una menor adsorció. Aquest fet es pot explicar per la competència dels protons (H^+) amb els metalls pesants pels llocs d'unió de la superfície de l'adsorbent (pels grups funcionals de l'adsorbent, grups carboxílics, grups amina, etc.)

Quan el pH augmenta, la càrrega positiva sobre la superfície del material disminueix, la qual cosa crea una atracció electroestàtica entre la càrrega negativa de l'adsorbent i la càrrega positiva dels ions metàl·lics incrementant l'eficiència d'adsorció.

Finalment es determina com a òptim un pH 4 per a tots els metalls, ja que a pH 5 els metalls poden començar a precipitar (en forma d'hidroxils principalment).

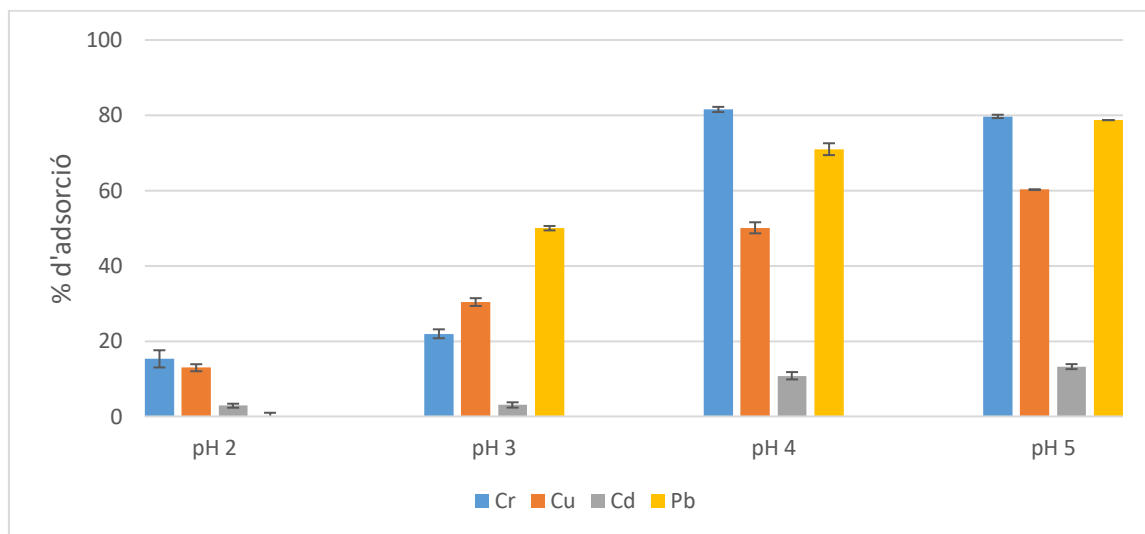


Figura 37: Variació de l'adsorció de la pellofa de cafè sense pirolitzar segons el pH de la solució.

Pellofa de cafè pirolitzada:

A continuació, a la **Figura 38** es mostren els resultats per a la pellofa de cafè pirolitzada. S'observa com l'adsorció de tots els metalls augmenta a mesura que el pH de la solució augmenta. Ja des de l'inici, a pH 2 es pot veure com el Cu i el Pb tenen una capacitat d'adsorció elevada. A pH 3 ja s'observen capacitats d'adsorció altes per a tots els metalls, probablement per la baixada de grups OH^- a la superfície de l'adsorbent produïdes per la piròlisi (com s'ha comentat arran del FTIR), poden baixar la competència dels protons.

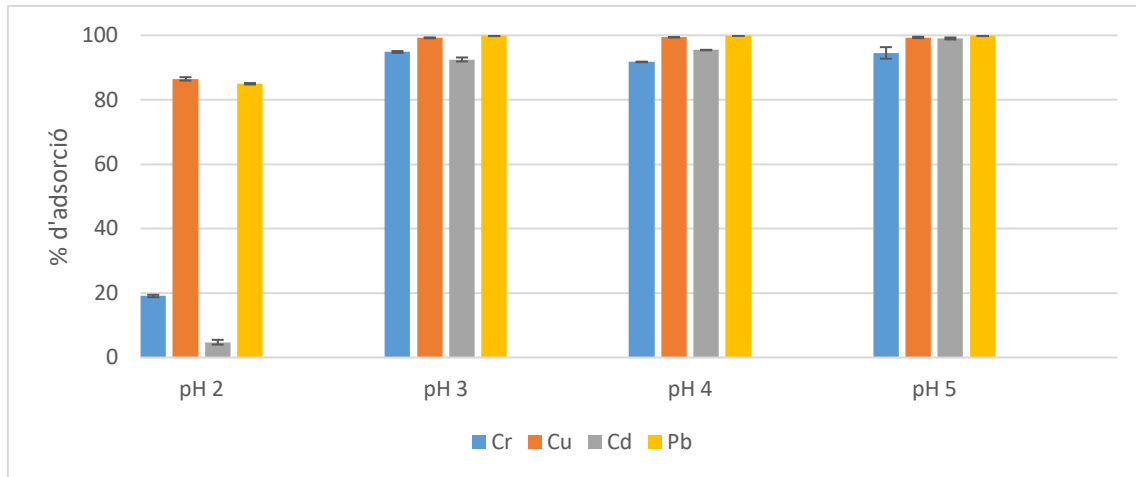


Figura 38: Variació de l'adsorció de la pellofa de cafè pirolitzada a 400°C segons el pH de la solució.

En la **Figura 39** es representen els diagrames de distribució de les espècies de Cr (III), Cu (II), Cd (II) i Pb (II) en dissolució aquosa a 25°C en funció del pH. Es pot observar que el Cr (III) es troba en la seva forma de Cr (III) fins a pH 1 que comença a formar-se l'espècie Cr(OH)^{2+} on coexisteixen les dues espècies. A pH 4 es forma Cr(OH)^{2+} fins a pH 6, coexistint les tres espècies anteriors. I a partir de pH 5 comença a precipitar fins a pH 6 que es troba completament precipitat, per formació de Cr_2O_3 .

Pel coure només existeixen dues espècies, el Cu^{2+} fins a pH 5, on comença a formar-se CuO que precipita totalment a pH 7.

En el cas del cadmi s'observa que es troba en la forma Cd^{2+} fins a pH 8 on comença a formar-se l'espècie Cd(OH)_2 que precipita totalment a pH 10.

I per últim, el plom es troba en aigua en forma de Pb^{2+} fins a pH 5, a partir d'aquest valor comença a formar-se l'espècie Pb(OH)_2 que precipita totalment.

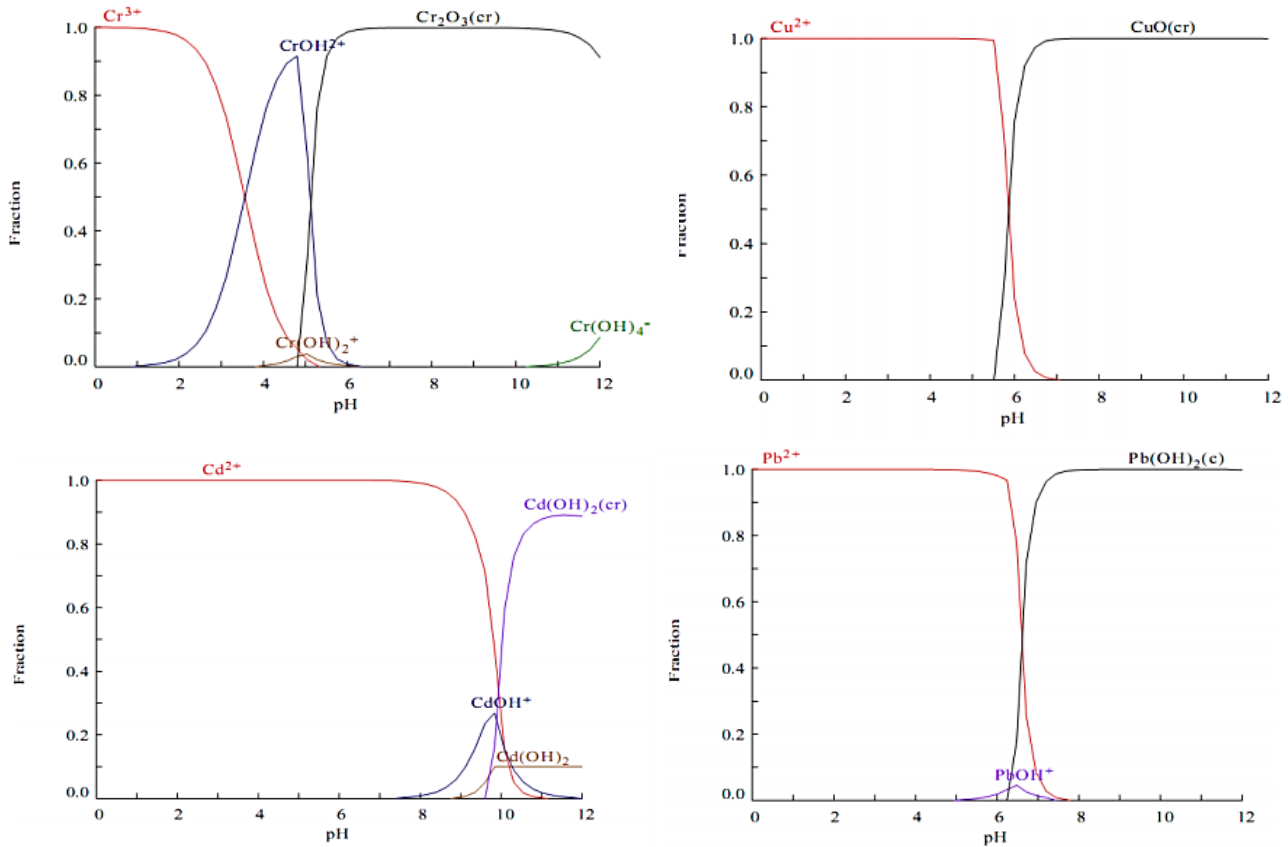


Figura 39: Diagrama de distribució d'espècies en funció del pH (Font: Universitat Politècnica de Catalunya).

Per tant, a pH 4, que és el pH òptim d'adsorció, les espècies majoritàries són:

- Cr (III): Coexisteixen el Cr^{3+} , el CrOH^{2+} i el Cr(OH)_2^+ .
- Cu (II): Cu^{2+} .
- Cd (II): Cd^{2+} .
- Pb (II): Pb^{2+} .



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.



CAPÍTOL IV



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.

UAB
Universitat Autònoma de Barcelona

6. Conclusions

A continuació es presenten les conclusions extretes a partir dels resultats obtinguts en el projecte amb l'assoliment satisfactori dels objectius específics marcats a l'inici del treball.

6.1. Caracterització de l'adsorbent

- L'adsorbent pirolitzat presenta més porus i espais buits augmentant la superfície de contacte per al procés d'adsorció.
- L'espectre IR ens confirma la presència de cel·lulosa i lignina, a partir de la piròlisi existeix una disminució de la diversitat de grups funcionals que augmenta la interacció electroestàtica i l'afinitat dels grups carbonílics.

6.2. Estudi de la capacitat d'adsorció segons la mida de l'adsorbent

- La modificació de la mida de l'adsorbent representa un augment de la capacitat d'adsorció per a tots els metalls entre un 4-6% que està dintre del marge d'error, per tant no és necessari modificar la mida de l'adsorbent.

6.3. Determinació de la influència del pH sobre la capacitat d'adsorció

- El pH és un factor influent en el procés d'adsorció, a pH 4 s'obté la màxima adsorció dels metalls.
- En augmentar el pH de 2 a 4 l'adsorció augmenta en el cas del Cr un 66%, per al Cu un 37%, per al Cd un 8% i per al Pb un 71% en la mostra original.
- En augmentar el pH de 2 a 4, l'adsorció augmenta en el cas Cr un 73%, per al Cu un 13%, per al Cd un 91% i per al Pb un 15% en la mostra pirolitzada.

6.4. Anàlisi de la cinètica d'adsorció

- En la mostra original, el sistema assoleix l'equilibri entre les 5-6 hores de contacte, menys el Cr que després de 24 hores encara no arriba a l'equilibri. El Cd és el metall que menys s'adsorbeix amb només un 10% a l'equilibri. L'adsorbent té la capacitat d'adsorció màxima més elevada pel Pb comparada amb els altres metalls, Pb **1.97** (mg·g⁻¹), Cu **0.611** (mg·g⁻¹), Cr **0.554** (mg·g⁻¹) i Cd **0.245** (mg·g⁻¹). El model cinètic que presenta el comportament d'adsorció és de pseudo-primer per tant el pas limitant de l'adsorció és la fisiosorció.
- En la mostra pirolitzada, el sistema assoleix l'equilibri a partir de les 2 hores de contacte. L'adsorbent té la capacitat d'adsorció màxima més elevada pel Pb comparada amb els altres metalls, Pb **3.02** (mg·g⁻¹), Cd **1.46** (mg·g⁻¹), Cu **0.904** (mg·g⁻¹) i Cr **0.523** (mg·g⁻¹). El model cinètic que presenta el comportament d'adsorció és de pseudo-segon ordre per tant el pas limitant del procés d'adsorció és la quimiosorció.

6.5. Anàlisi de la Isoterma d'adsorció

- Per la mostra original el model que més s'adapta al comportament de l'adsorció és Langmuir per a tots els metalls menys el Cd que no s'adapta al model per la seva poca adsorció. Aquest model suposa que la superfície de l'adsorbent és homogènia pel que l'afinitat de cada lloc d'enllaç per les molècules d'adsorbat és la mateixa.
Les capacitats d'adsorció màximes obtingudes són: pel Pb **1.17** mg·g⁻¹, pel Cr **0.857** mg·g⁻¹, pel Cu **0.760** mg·g⁻¹ i pel Cd **0.248** mg·g⁻¹.
- Pel que fa a la mostra pirolitzada el model que millor s'adapta és Freundlich, per a tots els metalls menys pel Cd. El Cd s'ajusta bé als dos models, fet que implica que es donin interaccions tant de tipus químic com físic, i això podria indicar que aquestes interaccions són principalment febles. El model de Freundlich suposa que la superfície de l'adsorbent és heterogènia i que els llocs d'adsorció tenen diferents afinitats de manera que, en primer lloc, s'ocupen les posicions amb major afinitat i, posteriorment, es van ocupant la resta.
Les capacitats d'adsorció màximes obtingudes són: pel Pb **11.31** mg·g⁻¹, pel Cr **7.4** mg·g⁻¹, pel Cu **12.79** mg·g⁻¹ i pel Cd **6.29** mg·g⁻¹.

7. Propostes de millora

En aquest apartat s'inclouen les propostes de millora amb les corresponents fitxes tècniques d'actuació i les accions necessàries per a una correcta aplicació. Les propostes pretenen completar el projecte des d'un punt de vista interdisciplinari.

7.1. Línies estratègiques i accions:

Per la formulació de les propostes de millora s'han dividit les línies estratègiques en dues branques: aspectes metodològics i projectes a escala industrial, per a cadascuna d'aquestes línies estratègiques s'han desenvolupat fitxes tècniques que descriuen les accions específiques per a cada proposta amb el seu objectiu, justificació, breu descripció de les activitats incloent el termini d'implantació, la prioritat de l'acció segons el temps d'amortització i el pressupost estimat.

Taula 19: Estratègies i accions de les propostes de millora.

Línies estratègiques	Accions
1. Aspectes metodològics	1.1. Realització els anàlisis de l'adsorció dels metalls per separat
	1.2. Addició de nanopartícules
	1.3. Pretractament de la pel·lofa amb reactius per incrementar l'intercanvi iònic
	1.4. Realització de les anàlisis efectuats amb l'adsorbent mòlt.
	1.5. Estudiar altres models cinètics per l'adsorbent original i el pirolitzat.
	1.6. Estudi de la desorció dels metalls.
2. Projectes a escala industrial	2.1. Determinació de la viabilitat de realitzar filtres o columnes fets amb la pel·lofa
	2.2. Estudi de la valorització dels metalls pesants
	2.3. Estudi de la reutilització de la pel·lofa de cafè contaminada amb metalls pesants per la fabricació d'agregats per a materials de construcció.

A continuació, es mostren les taules amb els criteris que s'han valorat per tal de definir el pressupost **Taula 20**, la prioritat **Taula 21** i el termini d'implantació **Taula 22 per desenvolupar** les corresponents fitxes tècniques.

Taula 20: Criteris utilitzats per definir el pressupost de les propostes de millora.

PRESSUPOST	CRITERIS
Baix	Entre 0-500 euros.
Moderat	Entre 500-1500 euros.
Alt	Superior a 1500 euros.

Taula 21: Criteris utilitzats per definir la prioritat de les propostes de millora.

PRIORITAT	CRITERIS
Alta	Pressupost baix.
	Temps d'amortització inferior a 4 anys.
	Millora considerable de la qualitat del projecte/metodologia.
Mitjana	Pressupost moderat.
	Temps d'amortització inferior als 5 anys.
	Millora de la qualitat del projecte/metodologia.
Baixa	Pressupost alt.
	Temps d'amortització superior als 5 anys
	Millores en la qualitat del projecte/metodologia poc rellevants.

Taula 22: Criteris utilitzats per definir el termini d'implantació de les propostes de millora.

TERMINI D'IMPLANTACIÓ	CRITERIS
Curt	Termini d'implementació màxim de 6 mesos.
Mitjà	Termini d'implementació màxim de 6 mesos a 9 mesos.
Llarg	Termini d'implementació superior a 9 mesos.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 1	Aspectes metodològics
Acció 1.1	Realització de les anàlisis d'adsorció dels metalls per separat.
Breu descripció	Tornar a realitzar les anàlisis d'aquest projecte per a cada metall per separat amb la preparació de les solucions amb els reactius comercials.
Justificació i objectiu	Cal realitzar aquests anàlisis per tal d'estudiar les possibles interferències entre els metalls a l'hora de l'adsorció i poder predir el seu comportament en futures aplicacions en bioadsorció.
Prioritat	Alta.
Pressupost	Moderat.
Termini d'implantació	Curt.
Beneficis esperats	Obtenir els resultats del comportament de cada metall sense interferències entre ells.
Indicadors	Capacitat d'adsorció (mg/g), % d'adsorció.
Responsables	Tècnic de laboratori.
Observacions	Amb els resultats per separat definirem el comportament específic entre l'adsorbent i el metall.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 1	Aspectes metodològics
Acció 1.2	Addició de nanopartícules
Breu descripció	Modificació de la pellofa de cafè amb nanopartícules de Fe ₃ O ₄ (Spions) i TiO ₂ per a la remediació de sistemes aquosos amb metalls pesants.
Justificació i objectiu	L'objectiu és optimitzar l'adsorció gràcies a les característiques de les nanopartícules, com ara la seva mida petita les seves propietats.
Prioritat	Alta.
Pressupost	Baix.
Termini d'implantació	Curt.
Beneficis esperats	Millora de l'adsorció de Pb, Cr, Cd i Cu amb la pellofa de cafè.
Indicadors	Capacitat d'adsorció (mg/g), % d'adsorció.
Responsables	Tècnic de laboratori.
Observacions	Els resultats esperats augmentarien la capacitat d'adsorció.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 1	Aspectes metodològics
Acció 1.3	Pretractament de la pellofa amb reactius per incrementar l'intercanvi iònic.
Breu descripció	Pretractament de la pellofa de cafè amb HCl, NaOH, KOH i Na ₂ SO ₄ per estudiar l'efectivitat de cadascun d'aquests reactius i així optimitzar el procés.
Justificació i objectiu	L'objectiu és l'activació química del bioadsorbent, creant llocs d'intercanvi de ions i reaccions complexes que afavoreixen l'adsorció.
Prioritat	Alta.
Pressupost	Baix.
Termini d'implantació	Curt.
Beneficis esperats	Augment en l'eficàcia de l'adsorció dels metalls.
Indicadors	Capacitat d'adsorció (mg/g), % d'adsorció.
Responsables	Tècnic de laboratori.
Observacions	Els resultats esperats augmentarien la capacitat d'adsorció.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 1	Aspectes metodològics
Acció 1.4	Realització de les anàlisis efectuades amb l'adsorbent mòlt.
Breu descripció	Estudiar la influència del pH sobre l'adsorció de l'adsorbent, la cinètica i la isoterma per l'adsorbent mòlt.
Justificació i objectiu	L'objectiu és contrastar els resultats als obtinguts de l'adsorbent sense moldre, per comprovar que realment no és influent la mida de la partícula en l'adsorció.
Prioritat	Alta.
Pressupost	Moderada.
Termini d'implantació	Curt.
Beneficis esperats	Augment en l'eficàcia de l'adsorció dels metalls per l'augment de la porositat de l'adsorbent.
Indicadors	Capacitat d'adsorció (mg/g), % d'adsorció.
Responsables	Tècnic de laboratori.
Observacions	Caldria determinar la granulometria de l'adsorbent mòlt.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 1	Aspectes metodològics
Acció 1.5	Estudiar altres models cinètics per l'adsorbent original i el pirolitzat.
Breu descripció	Estudiar altres models cinètics com l'Elovich i el de difusió intraparticular per l'adsorbent pirolitzat i l'original.
Justificació i objectiu	Els coeficients de correlació obtinguts en l'estudi de la cinètica no són prou alts per afirmar amb seguretat que els models indicats són els correctes. Per tant, cal realitzar aquest estudi per demostrar quin és el model que millor s'ajusta a l'adsorció de cada adsorbent.
Prioritat	Alta.
Pressupost	Baix.
Termini d'implantació	Curt.
Beneficis esperats	Aprovar o rebutjar els resultats obtinguts en la cinètica de l'adsorbent pirolitzat i original.
Indicadors	Capacitat d'adsorció (mg/g), % d'adsorció.
Responsables	Tècnic de laboratori.
Observacions	Estudiar models com el d'Elovich.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 1	Aspectes metodològics
Acció 1.6	Estudi de la desorció dels metalls pesants.
Breu descripció	Estudiar el procés de desorció i realitzar proves experimentals per extreure els metalls de la pellofa de cafè.
Justificació i objectiu	L'objectiu és realitzar els anàlisis de desorció de la pellofa de cafè després dels anàlisis del procés d'adsorció.
Prioritat	Mitjana.
Pressupost	Alt.
Termini d'implantació	Curt.
Beneficis esperats	Comportament de desorció de la pellofa de cafè.
Indicadors	Capacitat d'adsorció (mg/g), % d'adsorció.
Responsables	Tècnic de laboratori.
Observacions	Utilitzar la pellofa de cafè utilitzada en el procés d'adsorció.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 2	Projectes a escala industrial
Acció 2.1	Determinació de la viabilitat de realitzar filtres o columnes fets amb la pellofa.
Breu descripció	Estudi de l'adsorció dels metalls amb columnes o filtres realitzats amb la pellofa de cafè i extrapolar els resultats obtinguts.
Justificació i objectiu	L'objectiu és estudiar el comportament d'adsorció amb aquests mètodes i obtenir una relació cabal/concentració respecte a la quantitat d'adsorbent adequada per l'aplicació a escala.
Prioritat	Mitjana.
Pressupost	Alt.
Termini d'implantació	Llarg.
Beneficis esperats	Relació cabal/concentració per aplicar-lo a gran escala.
Indicadors	Rendiment d'adsorció.
Responsables	Tècnic de laboratori / Enginyer Químic
Observacions	Realitzar filtres i columnes amb la pellofa de cafè.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 2	Projectes a escala industrial
Acció 2.2	Estudi de la valorització dels metalls pesants
Breu descripció	Realitzar un estudi sobre rendibilitat de la valorització dels metalls pesants a partir del procés de desorció.
Justificació i objectiu	L'objectiu és recuperar el valor i la funcionalitat dels metalls per retornar-los al cicle de vida útil.
Prioritat	Alta.
Pressupost	Baix.
Termini d'implantació	Curt.
Beneficis esperats	Recuperar la vida útil dels metalls.
Indicadors	Rendibilitat del procés de valorització.
Responsables	Tècnic de laboratori / Enginyer Químic/Ambientòleg.
Observacions	La recuperació dels metalls pesants potser un procediment no rendible.



FITXA TÈCNICA PROPOSTA DE MILLORA

LÍNIA ESTRATÈGICA 2	Projectes a escala industrial
Acció 2.3	Estudi de la reutilització de la pel·lofa de cafè contaminada amb metalls pesants per la fabricació d'agregats per a materials de construcció.
Breu descripció	Estudi per reutilitzar i transformar els residus de la pel·lofa de cafè contaminada després del procés d'adsorció de metalls pesants en material inert per a la construcció.
Justificació i objectiu	L'objectiu és inhibir la perillositat dels metalls pesants amb tècniques d'encapsulament i microencapsulació en materials de construcció.
Prioritat	Mitjana.
Pressupost	Alt.
Termini d'implantació	Llarg.
Beneficis esperats	Estalvi del procés de desorció i tractament del residu.
Indicadors	Resistència del material i estabilitat.
Responsables	Tècnic de laboratori / Enginyer Químic de Materials.
Observacions	Fer estudis de seguiment dels materials per tal de garantir la seguretat.



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.



CAPÍTOL V



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.

8. Pressupost

En aquest apartat realitzarem un pressupost del projecte seguint la taula de planificació inicial.

Per executar els càlculs de les hores dedicades a la recerca d'informació, redacció del projecte i interpretació de dades (Treball d'oficina) es comptabilitzen 260 hores i per la realització de les activitats experimentals (Treball de Laboratori) 300 hores. En el pressupost aquestes tasques vénen donades a la categoria de Recursos humans, on el preu per hora de la redacció del projecte és de 20 € i en la realització de les anàlisis del laboratori és de 35 €.

Per quantificar els dies pressupostats s'ha tingut en compte la duració total del projecte d'aproximadament 4 mesos i mig (de Setembre a Gener) en dies feiners, uns 130 dies.

Els preus de l'inventari dels instruments de laboratori s'han calculat segons el seu preu inicial i els anys de vida útil pels dies de durada del projecte.

Taula 21: Llistat del inventari d'instruments de laboratori amb els preus segons la seva vida útil.

MATERIAL LABORATORI	Preu unitari	Vida útil/anys	Preu hora
Agitador magnètic/Asincro	800,00 €	15	0,15 €
Agitador rotatiu/CE-2000 ABT-4, SBS instrument	800,00 €	15	0,15 €
Balança analítica /SBC 21, Scaltec	1.100,00 €	15	0,20 €
Espectròmetre ICP-MS / Thermo X Series 2, Thermo Elemental	65.000,00 €	20	8,90 €
pH-metre/ MicropH 2000, Crison	800,00 €	15	0,15 €
Estufa Incubadora/BM 400, Memmert GmbH	11.000,00 €	25	1,21 €
Pipetes electròniques (x2)/Transferpette S, Brand	1.000,00 €	10	0,27 €
Mufla/HOR01, P Selecta	11.000,00 €	25	1,21 €
Ordinador	730,00 €	5	0,40 €

Per l'execució del pressupost s'ha tingut en consideració els costos indirectes en un 20% respecte als costos directes. Aquests comprenen costos que per la seva complexitat són difícils de calcular, com són les despeses dels subministraments, l'adquisició de productes que s'utilitzen amb regularitat com material de seguretat, manteniment d'instal·lacions, etc.

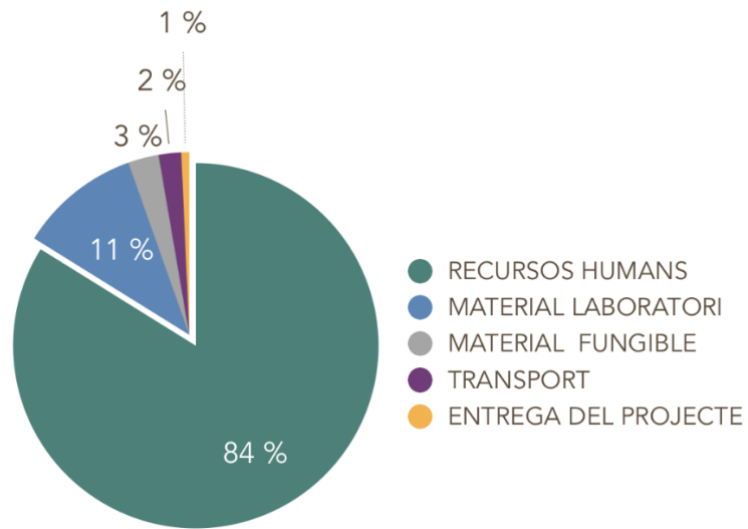
PRESSUPOST

ECOCAT

Adreça: Universitat Autònoma de Barcelona
 Departament de Ciències Ambientals
 e-mail: ecocat.pressupostos@ecocat.cat
 Data: Gener 2018



Categories	Unitats	Unitats	Total
RECURSOS HUMANS			
Treball d'oficina	260h	20,00 €	5.200,00 €
Treball de laboratori	300h	35,00 €	10.500,00 €
MATERIAL LABORATORI			
Agitador magnètic	130d	0,15 €	19,50 €
Agitador rotatiu	130d	0,15 €	19,50 €
Balança analítica	130d	0,20 €	26,00 €
Espectròmetre ICP-MS	130d	8,90 €	1.157,00 €
pH-metre	130d	0,15 €	19,50 €
Estufa Incubadora	130d	1,20 €	156,00 €
Espectroscopi ATR-FTIR	2d	1,50 €	3,00 €
Pipetes electròniques	130d	0,30 €	39,00 €
Microscòpia SEM	2d	180,00 €	360,00 €
Mufla	130d	1,20 €	156,00 €
Ordinadors	130d	0,40 €	52,00 €
MATERIAL FUNGIBLE			
Reactius	25	18,00 €	450,00 €
Material desechable	400	0,15 €	60,00 €
TRANSPORT			
Cotxe Rubí-UAB	6,7 km x 60 viatges=402 km	0,3 €/Km	120,60 €
Cotxe Sant Feliu de Llobregat - UAB	14 km x 60 viatges=840 km	0,3 €/Km	252,00 €
ENTREGA DEL PROJECTE			
Impressió a color	300	0,36 €	108,00 €
Enquadernació	3	2,00 €	6,00 €
CD's	3	6,00 €	18,00 €
		Costos directes	18.722,10 €
		Costos indirectes 20%	3.744,42 €
		Total Brut	22.466,52 €
		IVA 21%	4.717,97 €
TOTAL PRESSUPOST			27.184,49 €



9. Bibliografia

AECOSAN Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición Web site. http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/web/seguridad_alimentaria/ampliacion/cadmio.htm.

AESAN Informe del Comité Científico de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN) en relación a la evaluación del riesgo de la exposición de la población española a cadmio por consumo de alimentos, 2011.

Alloway B. J. Heavy metals in soils. Springer Science & Business Media, 1995.

Alvarado Melvin i Gilberto Rojas Cultivo y beneficiado del café. Costa Rica, Universidad Estatal a Distancia, 1994.

ASTDR Toxicological profile for chromium. US Department of Health and Human Services ; Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, 2012.

Baird Colin i Cann Michael Química ambiental. Barcelona. Reverté, 2014.

Beauchamp Spectroscopy Tables. 23 / 12 / 2017. http://www.cpp.edu/~psbeauchamp/pdf/spec_ir_nmr_spectra_tables.pdf.

BOE Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Brum Sarah Silva Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais. Lavras, 2007.

Chemistry Royal Society of Royal Society of Chemistry, 2018. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper>.

Chemistry Royal Society of Royal Society of Chemistry Web site, 2017. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/24/chromium>.

Cheng Shichao Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of chinese fir wood. ResearchGate, 2016.

Colin Baird i Cann Michael Química ambiental. Barcelona, Editorial Reverté, 2014.

De Gisi Sabino Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. Italy. ELSEVIER, 2016.

Domènech Xavier Fundamentos de química ambiental. Madrid : Editorial Síntesis, S.A., 2014. - Vol. II.

Europea Unió DIRECTIVA 98/83/CE del consell de 3 de novembre de 1998.

FAO www.fao.org/faostat/ 20 / 11 / 2017.

H.Gleick Peter Water resources. In Encyclopedia of Climate and Weather. New York : Oxford University Press, 1996. - Vol. 2.

Ho Y. S. i McKAY G A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. University of Science and Technology. Hong Kong, 1998.

Kabata Alina Trace elements in soils and plants. USA, CRC Press, 2000.

Klein Cornelis i Hurbut Cornelius S. Manual de mineralogía. Barcelona. Reverté, 2003.

L.Doadrio Antonio Ecotoxicología y acción toxicológica del plomo, 2006.

Lavazza <http://www.lavazza.es> 25 / 11 / 2017.

Lenntech Water Treatment Solutions, 2017.
<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>.

Londoño Luis Fernando, Londoño Paula Tatiana i Muñoz Fabián Gerardo Los riesgos de los metales pesados, 2016.

López Montserrat [et al.] Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. Bellaterra, ELSEVIER, 2011.

Mackay.D Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. Canadian Environmental Modelling Centre, Trent University.Ontario. Elsevier, 2000.

Mager Edward M. Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals: Lead. ScienceDirect. 2011. Vol. 31B.

McGeer James C., Niyogi Som i Smith D.Scott Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals: Cadmium. ELSEVIER, 2011.

Naidu R [et al.] Chemical bioavailability in terrestrial environments. Elsevier, 2008.

Nguyen Hai [et al.] Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Taiwan, ELSEVIER, 2016.

Organització de les Nacions Unides per l'Educació la Ciència i la Cultura Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017.

Organització Mundial de la Salut OMS Las consecuencias de la contaminación ambiental: 1,7 millones de defunciones infantiles anuales, según la OMS. Ginebra 2017.

Pinzón Martha Lucia i Vera Luz Estella Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscara de naranja. Universidad de Pamplona, 2009.

Richard Françoise i Bourg Alain Aqueous geochemistry of chromium: A review. ELSEVIER SCIENCE LTD, 1991.

Rodríguez Juan José Hacia un uso sostenible de los recursos naturales. Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 2008.

Rothfos B. Coffee Production. Gordian-Max-Rieck, 1980.

Schwantes Daniel [et al.] Removal of Cu (II) and Zn (II) from water with natural adsorbents from cassava Agroindustry residues. Brasil, 2016.

Small Ernest Top 100 Food Plants. NRC Research Press, 2009.

Úbeda Xavier Guía pràctica per a l'estudi de l'aigua. Barcelona : Edicions de la Universitat de Barcelona, 2002. Vol. 1.

UE Decisión nº 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

UE DIRECTIVA (UE) 2015/1787 de la Comisión, de 6 de octubre de 2015, por la que se modifican los anexos II y III de la Directiva 98/83/CE del Consejo, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

UE Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

UE DIRECTIVA 2009/90/CE DE LA COMISIÓN de 31 de julio de 2009 // por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas.

UE DIRECTIVA 2009/90/CE DE LA COMISIÓN de 31 de julio de 2009 // por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas.

UE DIRECTIVA 98/83/CE DEL CONSEJO de 3 de noviembre de 1998 // relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

UNEP Final review of scientific information on cadmium. Chemicals Branch, DTIE ; United Nations Environment Programme, 2010.

UNESCO Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017.

Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Montreal, Elsevier 2000.

Waller J. M., Hillocks R. J. i Bigger M. Coffee pests, diseases and their management. Cabi, 2007.

Wang W. Bioaccumulation and Biomonitoring. Hong Kong : University of Science and Technology, 2016.

WHO Environmental Health Criteria 134 – Cadmium International Programme on Chemical Safety (IPCS) Monograph, World Health Organization. Geneva, 1992.

WHO Las consecuencias de la contaminación ambiental: 1,7 millones de defunciones infantiles anuales, según la OMS. Ginebra, 2017.

WHO World Health Organization Web site.
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/>

Worch Eckhard Adsorption technology in water treatment. Dresden De Gruiter, 2012.

Workman Jerry Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy. New York : CRC Press, 2008.

Zhang Helan Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using keratin materials. Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), 2014.





Annex



TREBALL DE FI DE GRAU

Estudi de la capacitat d'adsorció de la pel·lofa de cafè com a bioadsorbent de Cd, Cr, Cu i Pb.

 	FITXA TÈCNICA	 Grup de Tècniques de Separació en Química UAB
Actualització: NOV/2017	BALANÇA ANALÍTICA	CODI: GTS0008 Pág 1/1



CARACTERÍSTIQUES GENERALS

MARCA	SCALTEC
MODEL	SBC 21
NÚMERO DE SÈRIE	60309685 XX18-042-CE

ESPECIFICACIONS

Sensibilitat	0.01/0.1 mg
Reproductibilitat (Desviació Standard)	0.05/0.1 mg
Rang d'aplicació	0.001 - 210 g
Unitats de mesura	g, mg

FUNCIONAMENT

Abans d'iniciar la pesada s'ha d'assegurar que la verificació diària s'ha realitzat satisfactòriament i que la bombolla d'anivellació es troba dintre del marge circular.

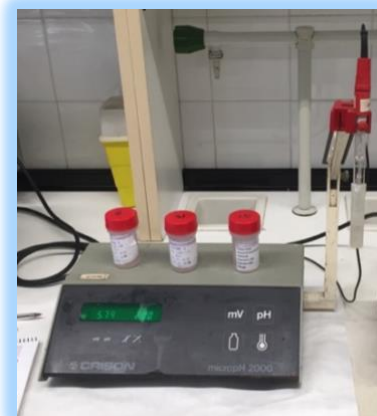
Escollir les unitats desitjades i tarar abans de començar la pesada.

La pesada s'ha de realitzar en un recipient idoni, s'introdueix dintre la balança i es tara. Es pesa la quantitat desitjada i s'anota la lectura exacte de pesada amb totes les xifres decimals.

Després de la pesada, es descarrega la balança al zero i es deixa perfectament neta.

Anotar la pesada al registre de pesades corresponent.

 	<p>FITXA TÈCNICA</p>	 <p>Grup de Tècniques de Separació en Química UAB</p>
<p>Actualització: NOV/2017</p>	<p>pH-METRE</p>	<p>CODI: GTS0192 Pág 1/1</p>



CARACTERÍSTIQUES GENERALS	
MARCA	CRISON
MODEL	MicropH 2000
CALIBRACIÓ	Diària. Tampons pH 7,02 i 4,00

ESPECIFICACIONS	
Unitats de mesura	mV, pH
Precisió	1 mV / 0.01 pH
Rang d'aplicació	-1999 + 1999 mV / -2,00 + 19,99 pH

FUNCIONAMENT
<p>Abans d'iniciar la mesura s'ha d'assegurar que la calibració diària s'ha realitzat satisfactòriament.</p> <p>Es recomana realitzar les mesures amb agitador magnètic per major rapidesa i repetibilitat en les lectures.</p> <p>Si es realitzen moltes mesures, es recomana repetir el calibratge cada 2-3 hores per compensar una possible deriva de l'elèctrode o una pèrdua de sensibilitat d'aquest.</p> <p>Procediment de mesura discreta:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1- Netejar l'elèctrode amb aigua destil·lada i eixugar amb paper. 2- Submergir l'elèctrode en la mostra fins a arribar al diafragma. 3- Pulsar pH. (Lectura en evolució) 4- Fixació automàtica de la lectura. <p>Anotar la mesura al registre de mesures corresponent.</p> <p>Assegurar de deixar l'elèctrode submergit en solució de KCl 3M + AgCl.</p>

 	FITXA TÈCNICA	 Grup de Tècniques de Separació en Química UAB
Actualització: NOV/2017	ICP-MS <i>Espectrometria de Masses per Plasma d'Acoblament Inductiu</i>	CODI: GTS0232-01 Pág 1/2



CARACTERÍSTIQUES GENERALS	
MARCA	THERMO ELEMENTAL
MODEL	Thermo X Series 2
NÚMERO DE SÈRIE	SN0182C
CALIBRACIÓ	Anual
SOFTWARE	Thermo PlasmaLab (v.2.6.2)

ESPECIFICACIONS	
Unitats de mesura	ppm
Rang d'aplicació	100 - 300 ppm
Calibració/Verificació	Solució Rinse 2% (HNO ₃) amb SRM.

INSTRUMENTS COMPLEMENTARIS	
Campana de Fluxe Laminar TELSTAR AV-100	CODI: GTS0005
Autosampler CETAC ASX-520	CODI: GTS0232-02

FUNCIONAMENT
La tècnica d'Espectrometria de Masses per Plasma d'Acoblament inductiu és una tècnica quantitativa i qualitativa que permet l'anàlisi elemental de la majoria dels elements de la taula periòdica, on les mostres es transformen en àtoms o ions per a ser analitzats.



UAB Universitat Autònoma de Barcelona	FITXA TÈCNICA	G. T. S. Grup de Tècniques de Separació en Química UAB
Actualització: NOV/2017	ICP-MS <i>Espectrometria de Masses per Plasma d'Acoblament Inductiu</i>	CODI: GTS0232-01 Pág 2/2

FUNCIONAMENT

A les tècniques de plasma acoblat inductivament (ICP-MS), un corrent d'Ar es introduït en un camp de radiofreqüència on l'energia cinètica dels ions Ar^+ poden generar temperatures de 8000 °C. A aquestes temperatures es produeix la ionització i l'excitació i posterior emissió de radiació dels elements presents (àtoms i ions) a la mostra. La mesura de la radiació mesura les relacions massa/càrrega dels ions produïts al plasma.




 	<p>FITXA TÈCNICA</p>	 <p>Grup de Tècniques de Separació en Química UAB</p>
<p>Actualització: NOV/2017</p>	<p>CAMPANA DE FLUXE LAMINAR</p>	<p>CODI: GTS0005 Pág 1/1</p>



CARACTERÍSTIQUES GENERALS	
MARCA	TELSTAR
MODEL	AV-100

ESPECIFICACIONS	
Filtre (Impulsió)	HEPA/ULPA H14
Eficiència	>99.999%
Clase	10
Caudal / Velocitat	1010 – 0,40 m ³ /h – m/s
Caudal / Extracció	200 m ³ /h
Il·luminació	>650 lux

FUNCIONAMENT
<p>La campana de flux laminar vertical permet treballar en condicions d'esterilitat i absència de partícules mitjançant el principi d'escombratge continu.</p>




 	<p>FITXA TÈCNICA</p>	 <p>Grup de Tècniques de Separació en Química UAB</p>
<p>Actualització: NOV/2017</p>	<p>ESTUFA INCUBADORA</p>	<p>CODI: GTS0017 Pág 1/1</p>



CARACTERÍSTIQUES GENERALS	
MARCA	MEMMERT GmbH
MODEL	BM 400

ESPECIFICACIONS	
Unitats de mesura	°C
Rang de Temperatura	20 - 70°C
Temperatura nominal	70 °C
Potència	800 (W)
Volts	220 (V)
Hertz	50 - 60 (Hz)
Capacitat	40 (L)

FUNCIONAMENT
<p>L'estufa incubadora permet escalfar i mantenir les mostres a temperatura estable mitjançant la convecció d'un corrent d'aire a l'interior. S'introdueix la mostra al mig de les safates per garantir l'estabilitat de la temperatura del corrent de convecció.</p>

 	<p>FITXA TÈCNICA</p>	 <p>Grup de Tècniques de Separació en Química UAB</p>
<p>Actualització: NOV/2017</p>	<p>AGITADOR ROTATIU</p>	<p>CODI: GTS0015-01 Pág 1/1</p>



CARACTERÍSTIQUES GENERALS	
MARCA	SBS INSTRUMENT, SA.
MODEL	CE- 2000 ABT-4
Nº SERIE	5942/0000130

ESPECIFICACIONS	
Unitats	rpm

FUNCIONAMENT
<p>L'agitador rotatiu consisteix en un sistema automàtic de rotació continuada. Consta d'un eix horitzontal que gira sobre si mateix amb suports destinats a la fixació de tubs.</p> <p>Amb l'aparell apagat es disposen els tubs en els suports, s'encén l'aparell i se selecciona la velocitat de rotació desitjada.</p> <p>Es recomana la comprovació de la correcta fixació dels tubs.</p>




 	FITXA TÈCNICA	 Grup de Tècniques de Separació en Química UAB
Actualització: NOV/2017	MUFLA	CODI: GTS0021 Pág 1/1



CARACTERÍSTIQUES GENERALS	
MARCA	P SELECTA
MODEL	HOR01

ESPECIFICACIONS	
Unitats	°C
Rang de Temperatura	25 – 1100 °C

FUNCIONAMENT
<p>La mufla permet la incineració o el tractament tèrmic de mostres a altes temperatures.</p> <p>La mostra s'ha d'introduir amb la mufla apagada o a temperatura ambient en un recipient adequat que suporti altes temperatures com per exemple càpsules de porcellana, s'han de dipositar al mig de la mufla per garantir el correcte flux de convecció.</p> <p>Se selecciona la temperatura de treball i es deixa que la temperatura augmenti fins que es mantingui estable.</p> <p>Per extreure la mostra de la mufla, s'ha de baixar la temperatura a temperatura ambient i s'han d'utilitzar guants tèrmics i pinces ovalades per qualsevol manipulació.</p>

 	<p>FITXA TÈCNICA</p>	 <p>Grup de Tècniques de Separació en Química UAB</p>
<p>Actualització: NOV/2017</p>	<p>PIPETES AUTOMÀTIQUES</p>	<p>CODI: GTS012-21 Pág 1/2</p>






CARACTERÍSTIQUES GENERALS

PIPETA AUTOMÀTICA 20 µl GTS012-21	
MARCA	BRAND
MODEL	TRANSFERPETTE S
NÚMERO DE SÈRIE	09F85405

PIPETA AUTOMÀTICA 1000 µl GTS271-04	
MARCA	BRAND
MODEL	TRANSFERPETTE S
NÚMERO DE SÈRIE	02G44734

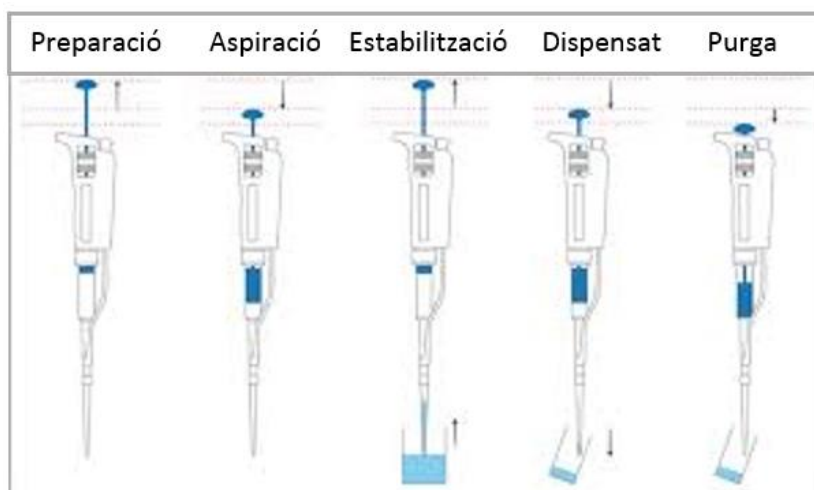
ESPECIFICACIONS		
Volum (µl)	Exactitud (E)	Coeficient de Variació (CV) %
5-10	1	0.8
20-50	0.7	0.4
100-1000	0.5	0.2




 	<p>FITXA TÈCNICA</p>	 <p>Grup de Tècniques de Separació en Química UAB</p>
<p>Actualització: NOV/2017</p>	<p>PIPETES AUTOMÀTIQUES</p>	<p>CODI: GTS012-21 Pág 2/2</p>

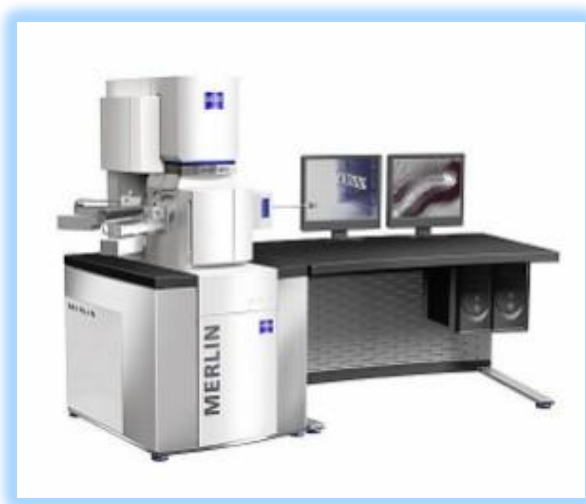
FUNCIONAMENT

La pipeta automàtica és un instrument volumètric que permet mesurar i traspasar volums de líquids amb gran precisió i exactitud.

Procediment d'utilització:






 	<p>FITXA TÈCNICA</p>	 <p>Grup de Tècniques de Separació en Química UAB</p>
<p>Actualització: NOV/2017</p>	<p>MICROSCOPI SEM MICROSCÒPI ELECTRÒNIC D'ESCOMBRAT</p>	<p>CODI: SM-SEM Pág 1/1</p>



CARACTERÍSTIQUES GENERALS	
MARCA	ZEISS
MODEL	MERLIN FE-SEM
SOFTWARE	SMARTSEM

ESPECIFICACIONS	
Resolució	0,8 nm @ 15 kV 1,4 nm @ 1 kV
Sistema de buit	Compensació de càrrega amb neteja in situ
Velocitat d'escaneig	Feix d'electrons no entrellaçats, temps de espera mínim 25 ns

FUNCIONAMENT
<p>El Microscopi Electrònic de Rastreig SEM permet l'obtenció d'imatges d'alta resolució, un feix d'electrons realitza un escombratge a la superfície de la mostra i els electrons que emet la mostra dona com a resultat la imatge.</p>

 	<p>FITXA TÈCNICA</p>	
<p>Actualització: DIC/2017</p>	<p>ESPECTROSCOPI ATR-FTIR</p>	<p>CODI: BSAQC005/1 Pág 1/1</p>



CARACTERISTIQUES GENERALS	
MARCA	BRUKER
MODEL	TENSOR 27
SOFTWARE	OPUS

ESPECIFICACIONS	
Resolució	1 - 0,5 cm ⁻¹
Precisió	0,01 – 2,000 cm ⁻¹
Velocitat d'escaneig	1,4 - 12,7 mm/seg

FUNCIONAMENT
<p>L'espectroscopi ATR-FTIR permet identificar els components i la puresa de la mostra. Es fonamenta en l'absorció de la radiació infraroja (IR) per les molècules en vibració. Una molècula absorbirà l'energia d'un feix de llum infraroja quan aquesta energia incident sigui igual a la necessària perquè es doni una transició vibracional de la molècula. És a dir, la molècula comença a vibrar d'una determinada manera gràcies a l'energia que se li subministra mitjançant llum infraroja.</p>