

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR DE GANDIA

Grau en Ciències Ambientals



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCOLA POLITÈCNICA
SUPERIOR DE GANDIA

“Eliminació de fòsfor de les aigües residuals mitjançant l’ús de closques de bivalves com a bioadsorbents ”

TREBALL FINAL DE GRAU

Autor/a:

Maria Mahiques Cuquerella

Tutor/s:

Juan Andrés González Romero

Jesús Mengual Cuquerella

GANDIA, 2016

Agraïments

Als meus tutors, Juan Andrés González Romero i Jesús Mengual Cuquerella, per ajudar-me en aquest projecte. En especial Juan Andrés per la gran ajuda i paciència durant tot el desenvolupament del treball, resolent qualsevol dubte i estant sempre disponible.

A tots i cadascun dels professors amb qui he compartit els meus estudis, per aportar-me tot el que ara sé.

A Julia i Ferran per les seues aportacions de closques de bivalves (bioadsorbent) i les visites al laboratori.

A la meua família per estar sempre ajudant-me en totes les decisions que prenc. En especial a ma mare i el meu germà, per ser la força que m'acompanya i m'ajuda cada dia.

A les meues amigues, per formar part de l'inici i del camí d'aquesta aventura.

Als meus companys, per haver arribat a formar aquesta gran família. Gràcies per compartir tantes coses i fer tan lleugera l'etapa d'estudi. Perquè sense vosaltres açò haguera estat molt més difícil.

A tu, pare, per ser la corda que m'estira i m'ajuda a anar cap endavant. Perquè tot el que aconseguisc és pe tu. Gràcies per ser la meua inspiració i donar-me forces per a aconseguir tot el que em propose. Has sigut, eres i seràs, admirable per a mi.

Resum

L'eutrofització és un problema que afecta gran part de l'aigua dolça del nostre país, i que dificulta el seu consum. Aquest problema que pot donar-se de manera natural, s'ha vist agreujat pels vessaments que realitza l'ésser humà dels nutrients que afavoreixen aquest procés, com són el fòsfor i el nitrogen. El fòsfor es considera el principal element de formació de l'estat d'eutrofització de l'aigua, és per això que en aquest estudi ens centrarem en intentar eliminar la presència de fòsfor en les aigües. Per a l'eliminació de fòsfor s'han estat emprant diferents tècniques, però en la actualitat els estudis es centren en la utilització d'una tècnica amb costos més baixos econòmics i ambientals. Aquest és el cas de la bioadsorció, que emprava materials biològics per tal d'adsorbir fòsfor. En el nostre estudi s'ha utilitzat com a bioadsorbent les closques de bivalves, que presenten una gran capacitat d'adsorció. Aquest material s'ha tractat prèviament de diferents maneres, un s'ha utilitzat en el seu estat natural i altre ha estat calcinat. Després de realitzar-se diferents assajos experimentals en discontinu amb diferents característiques, i utilitzant aigua sintètica i una aigua procedent d'una EDAR, s'ha arribat a diferents conclusions. Com a conclusió principal podem dir que el material emprat aconseguia eliminar el fòsfor present en l'aigua, però que presenta diferències depenent del tractament previ, el calcinat aconseguia eliminar més fòsfor que el natural. En general aquest tractament pot ajudar a controlar els nivells de fòsfor de les aigües.

Paraules clau: Fòsfor, Closques de bivalves, Aigua residual, Bioadsorció.

Abstract

Eutrophication is a problem that affects much of the freshwater of our country and makes it difficult to use. This problem that can occur naturally, has been aggravated by spills that make the human being of the nutrients that favors this process, such as phosphorus and nitrogen. The phosphorus is considered the main element of the formation of the state of eutrophication of water, that's why in this study we will focus to try to eliminate the presence of phosphorus in the water. For the phosphorus removal different techniques have been used, but today the studies focus on the use of a technique with lower economic and environmental costs. This is the case of the bio-adsorption, employing biological materials to adsorb phosphorous. In our study bivalve shells have been used as bio-adsorbent, presenting a high adsorption capacity. This material has previously treated in different ways, one it has used in its natural state and another has been calcined. After various experimental tests in batch with different characteristics, and using synthetic water and a water from a wastewater treatment plant, it has lead to different conclusions. As main conclusion we can tell that the used material can eliminate the phosphorus of the water, but that presents differences depending on the prior treatment, the calcined get to eliminate more phosphorus than the natural state. In general this treatment can help to control the levels of phosphorus in water.

Key words: Phosphorus, Shells of bivalves, Waste water, Bio-adsorption.

Contingut

1.	Introducció	6
1.1.1	L' eutrofització de les aigües	6
1.2	Mètodes per a l'eliminació del fòsfor de l'aigua	8
1.2.1	Precipitació química del fòsfor	9
1.2.2	Tractament biològic del fòsfor	10
1.2.3	Adsorció de fòsfor	10
1.3	Bioadsorció de fòsfor	11
1.3.1	Bioadsorbents	11
1.4	Modelització del procés d'adsorció.....	12
1.4.1	Mètodes de equilibri o isoterms	12
1.4.2	Models cinètics.....	14
1.4.2.1	Model de pseudo-primer ordre	15
1.4.2.2	Model de pseudo-segon ordre.....	15
1.5	Estació depuradora d'aigües residuals de Gandia-La Safor	16
2.	Objectius	18
3.	Materials i mètodes	19
3.1	Material	19
3.1.1	Material bioadsorbent	19
3.1.1.1	Descripció del bioadsorbent.....	19
3.1.1.2	Procediment experimental per a la preparació del bioadsorbent.....	19
3.1.2	Aigua residual	20
3.2	Mètodes	21
3.2.1	Caracterització del bioadsorbent	21
3.2.1.1	Determinació de la càrrega superficial del bioadsorbent	21
3.2.1.2	Comportament àcid-base.....	22
3.2.2	Assajos experimentals en discontinu per a estudiar la retenció de fòsfor.	22
3.2.3	Cinètica.....	24
3.2.4	Experiments d'adsorció en continu.....	25
3.2.5	Mètode d'anàlisi del fòsfor en dissolució.	26
4.	Discussió dels resultats	28
4.1	Caracterització del bioadsorbent	28
4.2	Estudi de la capacitat de retenció de fòsfor.....	30

4.2.1	Retenció de fòsfor sobre el residu de closques de bivalves.....	31
4.2.2	Influència del tractament previ del bioadsorbent	31
4.2.5	Modelització de l'equilibri d'adsorció	36
4.3	Aplicació a l'eliminació del fòsfor present en un aigua residual real.....	37
4.3.1	Equilibri d'adsorció de fòsfor	38
4.3.2	Estudi cinètic de la retenció de fòsfor	41
4.3.2.1	Material Natural	42
4.3.2.2	Material calcinat.....	44
4.3.2.3	Columna	45
5.	Conclusions	48
6.	Bibliografia	49

1. Introducció

1.1.1 L' eutrofització de les aigües

Segons l'Organització per a la Cooperació Econòmica i Desenvolupament (OCDE, 1982), es defineix eutrofització com "l'enriquiment en nutrients de les aigües, que provoca l'estimulació d'una sèrie de canvis simptomàtics, entre els que el increment en la producció d'algues i macròfits, el deteriorament de la qualitat d'aigua i altres canvis simptomàtics resulten indesitjables i interfereixen en la utilització d'aigua".

La eutrofització consisteix en l'enriquiment accelerat de les aigües amb nutrients, de manera que la mineralització total no pot compensar-ho i produeix un excés de la descomposició de la matèria orgànica, provocant un consum elevat d'oxigen en les aigües profundes. Aquestes masses d'aigua tenen un alt nivell de productivitat i de biomassa en tots els nivells tròfics, proliferen les algues, hi ha un creixement intensiu de plantes aquàtiques juntament amb l'escassetat d'oxigen en aigües profundes.

L'eutrofització de les aigües provoca:

- La proliferació d'algues que augmenten la quantitat de matèria orgànica que sedimenta i es degrada.
- L'augment de la turbidesca de l'aigua obstaculitzant la arribada de llum a tots els punts de la massa d'aigua, dificultant els processos fotosintètics.
- Valors de pH entre 8 i 9.
- Grans variacions en el oxigen dissolt entre la nit i el dia. Es pot passar de la sobresaturació durant el dia, quan té lloc la fotosíntesi, a la inexistència de oxigen dissolt durant la nit.
- L'aparició de compostos tòxics (NH_3 , H_2S ,...)

Aquest procés pot ser natural o antropogènic. Serà natural quan les aportacions d'aigua naturals, com poden ser les d'un riu a un llac o aportats atmosfèrics per precipitacions, siguin majors que les pèrdues, produint-se així una entrada de nutrients major que la pèrdua.

Les accions antropogèniques que produeixen l'eutrofització són principalment els vessaments de aigües urbanes i industrials procedents de les plantes de tractament, les aigües agrícoles amb excessos de fertilitzants, i la desforestació, que augmenta l'erosió i disminueix el reciclatge de nutrients en la conca, augmentant el ingrés d'aquests al cos de l'aigua.

Els efectes de la eutrofització poden interferir de manera important en els diferents usos que l'ésser humà pot donar als recursos hídrics, com poden ser l'abastiment d'aigua potable i el rec de cultius o el seu ús recreatiu.

En la *Taula 1* podem observar i diferenciar els diversos graus d'eutrofització en els quals podem trobar-se les aigües depenen dels valors de clorofil·la, transparència i fòsfor:

Taula 1: Graus d'eutrofització que poden se assolits per les aigües per als diferents estats tròfics i els diferents valors de clorofil·la, transparència i fòsfor

Grau d'eutrofització	Clorofil·la (mg/m ³)	Prof. Secchi (m)	Fòsfor (mg/m ³)
Ultraoligotròfic	<1	>12	<4
Oligotròfic	1-2.5	12-6	4-10
Mesotròfic	2.5-7.9	6-3	10-35
Eutròfic	8-25	3-1.5	35-100
Hipertròfic	>25	<1.5	>100

Hi ha diferents factors que influeixen en el grau d'eutrofització, com són:

- *El clima.* Un clima càlid afavoreixen el procés de reproducció d'organismes i la evaporació d'aigua, reduint el nivell de profunditat, juntament amb la quantitat d'oxigen.
- *La profunditat.* Els cossos d'aigua poc profunds i/o de baix caudal són més propicis a desenvolupar aquest procés, ja que els organismes morts precipiten més ràpidament, hi ha menys presència d'oxigen i la temperatura varia amb més facilitat.
- *Àrees de drenatge.* Si ens trobem amb una zona amb escassetesa de coberta vegetal, aquesta és més propensa a aportar nutrients a l'aigua, ja que la falta de vegetació afavoreix l'erosió i l'arrossegament de nutrients a l'aigua.
- *La geologia.* Les zones de drenatge on predominen les roques sedimentaries hi ha major aportació de fòsfor per escorrentia. Els sòls argilosos afavoreixen també l'escorrentia, ja que tenen un drenatge dèbil, per tant incrementen l'aportació de nutrients.

Els nutrients que més influeixen en aquest procés són el fòsfor i el nitrogen. El fòsfor és el factor limitant en la majoria de llacs d'aigua dolça, mentre que en els mars, per a la majoria de les espècies de plantes, és el nitrogen el nutrient limitant.

Des de fa uns anys les concentracions d'aquests compostos han anat creixent de manera ràpida, principalment per la contaminació atmosfèrica i dels sòls. Generalment el nitrogen es transportat per l'atmosfera al contrari que el fòsfor, que té més facilitat de ser adsorbit per les partícules del sòl i arrossegat per l'erosió fins les aigües superficials. Aquest creixement de nutrients es degut principalment a les alteracions humanes dels ecosistemes. En un ecosistema aquàtic natural entra menys d'1kg/ha de fosfats per any, però en la actualitat amb l'increment dels residus que produïm en diferents àmbits, que contenen fosfats, aquesta dada es veu molt incrementada (Ryding i Rast, 1992).

Per a poder controlar aquests efectes i poder reduir els excessos de nutrients es plantegen diferents solucions, com controlar directament els aportats nutrients mitjançant el tractament de les aigües.

Per poder reduir els excessos de nutrients en aquest estudi ens centrarem en el tractament de l'aigua, ja que és tant important previndre, com saber com tractar l'aigua que ja tenim eutrofitzada, per tal de poder fer un ús adequat dels recursos aquàtics.

Donat que el fòsfor està considerat com el principal factor de generació d'eutrofització, es per això que s'han desenvolupat diferents tractaments d'aigua que intenten reduir-lo. Aquests tractaments seran analitzats en el següent apartat per tal d'observar els beneficis i inconvenients de cadascun.

1.2 Mètodes per a l'eliminació del fòsfor de l'aigua

A principis del segle XX algunes ciutats i indústries se n'adonaren dels problemes sanitaris que ocasionaven els vessaments directes d'aigües residuals sobre els rius, el que va portar a la construcció de instal·lacions depuradores. El objectiu de les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDAR), entre els anys seixanta i setanta, era l'eliminació dels sòlids en suspensió, la matèria orgànica biodegradable i els organismes patògens. A partir dels anys setanta, es va afegir un nou objectiu; el eliminar nutrients com el nitrogen i el fòsfor, amb el fi d'evitar l'eutrofització (Tchobanoglous, 1991).

Als anys noranta es promulgà la Directiva 91/271/CEE del Consell Europeu sobre el tractament d'aigües residuals urbanes. Aquesta directiva estableix l'objectiu de la protecció del medi ambient sobre els efectes negatius que produeixen els vessaments d'aigües residuals urbanes i industrials. Es per això que els estats membres deuran adoptar les mesures necessàries per tal de garantir que les aigües són correctament tractades abans de ser vessades. La rigorositat d'aquests tractaments dependrà de les característiques de la zona on es realitza el vessament, classificant-se en zones "sensibles", "menys sensibles" o "normals", que es basa en l'Annex II de la Directiva 91/271/CEE (Acevedo Juárez, 2016).

En tots els llocs on s'aplica la normativa europea sobre el tractament de aigües residuals, s'aconsegueixen importants reduccions de fòsfor de l'aigua. La concentració mitja de fòsfor total (P_t) en les aigües residuals urbanes està entre 5-15 mg/L. I les formes més comuns de trobar-lo són:

Ortofosfats: (PO_3^{-4} , HPO_2^{-4} , H_2PO^{-4} y H_3PO_4): Solen trobar-se en un interval de concentració de entre 3-7 mg/L, en una forma fàcilment assimilable per la biomassa en tractaments d'aigües residuals. Pertanyen a la fracció inorgànica del fòsfor total present.

Polifosfats ($(PO_3^{-3})_n$): Estan formats per la unió en cadena lineal de ions ortofosfats, formant part de la fracció inorgànica. Procedeixen principalment dels detergents, encara que cada vegada el seu ús és menor.

Fòsfor precipitat: Fracció de ortofosfats que forma precipitats amb metalls.

Fòsfor orgànic: Prové de residus d'animals i alimentació i està constituït per àcids nucleics, fosfolípids, adenosín tri-fosfat (ATP). La seua concentració és de 3 mg/L.

Totes aquestes formes constitueixen el *fòsfor total* que es divideix en fòsfor soluble i particulat. En la *Figura 1* podem veure la classificació:

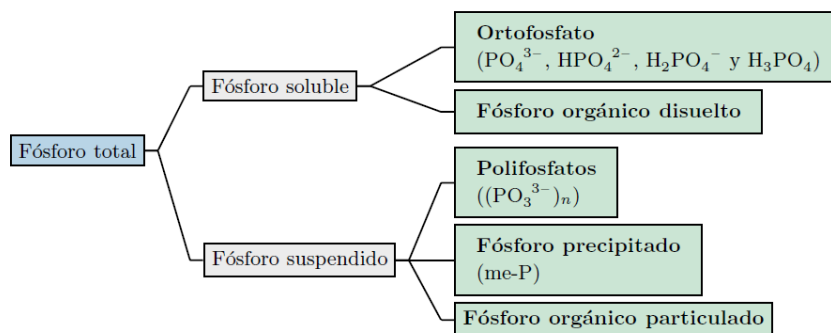


Figura 1: Composició del fòsfor total en aigües residuals

Font: (Metcalf, 2003)

Els problemes d'eutrofització ens porten a la necessitat de reduir les concentracions de nutrients en les aigües residuals per al seu vessament als sistemes naturals. L'eliminació d'aquests nutrients, i en relació en aquest cas al fòsfor, es realitza en les plantes de tractament per tres vies, la biològica, la fisicoquímica i l'adsorció. Cadascun d'aquests presenta diferents avantatges i desavantatge, que seran analitzades en els següents subapartats.

1.2.1 Precipitació química del fòsfor

Tradicionalment, el mètode més utilitzat per a l'eliminació de fòsfor de les aigües residuals ha sigut el de precipitació química. Aquest procés té com a principal mecanisme la interacció de l'ió metàl·lic amb una sal metàl·lica amb l'ortofosfat per tal de formar un precipitat insoluble.

Les reaccions que es duen a terme entre aquests són complexes i depenen de les característiques del fòsfor i de les aigües residuals. Com a producte químics més utilitzats en aquest procediment, trobem les sals d'alumini, ferro i calci. Cadascun dels reactius necessita trobar-se en un interval de pH determinant per tal de realitzar una operació òptima.

L'eliminació de fòsfor per precipitació química comporta algunes desavantatges:

- Augment dels costos del tractament de l'aigua residual, per l'addició de les sals metàl·liques i els ajustos de pH.
- Important augment en la producció de fangs generats per la precipitació química. Els fangs aconseguixen un augment del 50% més en massa i més de un 150% en volum segons el reactiu utilitzat, incidint en els costos de bombeig i disposició.

- Deteriorament de la qualitat del fang produït, limitant la seua posterior utilització com a fertilitzant agrícola.

1.2.2 Tractament biològic del fòsfor

Una altra opció per tractar les aigües amb presència de fòsfor és la seua eliminació emprant processos biològics. El procés d'eliminació biològica de fòsfor consisteix en la combinació de sistemes de fangs activats alternant etapes aeròbiques i anaeròbiques. Aquest procés implica la incorporació de fòsfor a la biomassa, per a la seua eliminació posterior en forma de fang ric en fòsfor.

Aquest tractament, per contra del químic, no requereix de la utilització de reactius, pel que suposa un estalvi econòmic i ambiental, considerant-se un procés més eficient i sostenible, ja que permet la recuperació de fòsfor.

En un procés de fangs actius pot arribar a eliminar-se entre un 20 i un 30% de fòsfor, com a conseqüència de la incorporació de fòsfor a la biomassa. A més d'un 10% en la decantació primària (Acevedo Juárez, 2016).

En l'eliminació biològica de fòsfor es sotmeten els fangs a condicions anaeròbiques-aeròbiques alternes, amb presència de àcids volàtils de cadena curta en la fase anaeròbia de procés (Barat Baviera, 2004).

Però com tots els processos de tractament, el biològic presenta també les següents desavantatges, com:

- La dificultat de predir la velocitat i percentatge d'eliminació de fòsfor.
- El difícil control efectiu de l'eficiència del procés.
- La producció de fangs flotants, a causa dels microorganismes hidrofòbics que poden trobar-se en el procés de tractament biològic.

1.2.3 Adsorció de fòsfor

En els últims anys s'ha prestat considerable atenció, degut als inconvenients mostrats per altres tipus de tractaments, especialment basant-se en preocupacions econòmiques i ambientals. Aquest mètode es considera més pràctic i econòmic que molts altres mètodes.

L'adsorció de fòsfor té algunes restriccions com, les relativament baixes eficiències i que alguns adsorbents s'utilitzen en forma de pols i a sovint romanen en suspensió en l'aigua, sent difícilment recuperables. A més, persisteixen els problemes de maneig de llots i disposició amb les tecnologies d'adsorció, com amb la precipitació química.

L'adsorció és un procés mitjançant el qual s'extrau matèria d'una fase i es concentra sobre la superfície d'una altra, generalment sòlida. La substància que es adsorbida s'anomena adsorbat

i el sòlid en aquest cas, adsorbent. Aquest és un procés de fàcil operació i en el qual el residu obtingut no és molt quantiós.

El procés d'adsorció consisteix en la separació de certs components d'una fase líquida que són transferits cap a la superfície d'un sòlid adsorbent. Des d'un punt de vista operatiu el adsorbent es manté en un llit fixe, mentre que el fluït passa contínuament a través del llit fins que el sòlid es satura i ja no es possible assolir la separació desitjada (Cabe i Warren, 1998).

Donant especial importància al problema econòmic que suposen els tractaments convencionals de les aigües, en els últims anys s'han intentat buscar solucions per alleugerir aquestes despeses. És per això que s'ha començat a donar importància a la introducció de bioadsorbents en els processos d'adsorció. Els bioadsorbents són materials d'origen biològic, els quals podem trobar en abundància i poden ser fàcilment transformables per a la seua utilització en els processos d'adsorció en el tractament d'aigües residuals.

1.3 Bioadsorció de fòsfor

El més interessant d'aquest procés es el fet de que es puga recuperar el fòsfor si s'elegeix un adsorbent adequat. Aquest adsorbent deu complir una sèrie de requisits: tindre alta capacitat, selectivitat i volum de adsorció, posseir enllaços físics i químics forts, no ser un material perillós, ser de fàcil reciclatge i de baix cost (Gregori, 2014).

Existeixen tres tipus d'adsorció segons el tipus de atracció entre el solut i el adsorbent. Aquestes poden ser de tipus elèctric, de naturalesa química o per forces de Van der Waals.

Adsorció de tipus elèctric (per intercanvi): En aquest procés els ions d'una substància en concentren en una superfície como a resultat de la atracció electrostàtica en els llocs amb càrrega de la superfície. Per a dos adsorbats iònics possibles, a igualtat de altres factors, la càrrega de l'ió és el factor determinant en l'adsorció, mentre que per a ions amb igual càrrega, l'ordre de preferència per a l'adsorció el determina la mida molecular.

Naturalesa química: El adsorbat sofreix una interacció química amb l'adsorbent. Les energies d'adsorció són de l'ordre dels enllaços químics, degut a que el adsorbat forma forts enllaços en els centres actius del adsorbent.

Forces de Van der Waals (adsorció física): La molècula adsorbida no està fixada en un lloc específic, sinó que és lliure de moure's dins de la interfase. Este tipus d'adsorció predomina a temperatures baixes. Un exemple és el que ocorre amb el carbó actiu.

En el cas d'aquest estudi, ens trobem davant d'una adsorció de tipus físic.

1.3.1 Bioadsorbents

El terme bioadsorció s'ha utilitzat per tal de descriure el fenomen de captació passiva de substàncies contaminants, basant-se en la propietat que certs tipus de biomasses inactives o mortes posseeixen per acumular diversos tipus de contaminants. Alguns tipus de bioadsorbents

són de ampli espectre, és a dir, no són selectius per a un tipus determinat de contaminant, mentre que altres poden ser-ho.

La bioadsorció és un procés que ha estat estudiat per molts investigadors, demostrant ser una tècnica alternativa als mètodes convencionals per al tractament de diferents efluent. És per això que s'ha intensificat la utilització de materials d'origen biològic, tal com: algues, fongs, bacteries, restes de mariscs, restes agrícoles... Les quals es troben en gran abundància y són fàcilment transformables a bioadsorbents i poden tindre gran capacitat de adsorció degut a la presència de grups químics actius en les seues estructures. Un dels avantatges de l'ús de biomaterials com a adsorbents és que són abundants en la naturalesa i tenen un cost baix (Rafatullah i col. 2010).

1.4 Modelització del procés d'adsorció

En els següents apartats es presenten els principals models que ajuden a descriure el procés d'adsorció d'aquest estudi, des de el punt de vista cinètic i d'equilibri.

1.4.1 Mètodes de equilibri o isoterms

El procés de bioadsorció és molt complex, existeixen interferències en cadascun dels llocs d'unió durant l'adsorció.

Per quantificar la capacitat d'adsorció del sòlid adsorbent respecte al adsorbat en la solució, generalment es mesura la diferència de concentracions del adsorbat en la solució abans d'entrar en contacte amb el sòlid i després d'haver-se assolit l'equilibri. Aquesta distribució es representa expressant la quantitat de solut adsorbit per unitat de pes de l'adsorbent, q_e , com a funció de les concentracions de solut romanent en la solució en el equilibri, C_e , a una temperatura fixa, el que es coneix com a isoterma d'adsorció (Liu, 2008).

Com s'ha indicat anteriorment, l'adsorció d'una espècie química ocorre degut a la interacció de la superfície activa d'una partícula sòlida i l'adsorbat. Les característiques de l'adsorció depenen de la composició del sòlid i de la concentració en la dissolució. Per poder aplicar l'adsorció existeixen dos tècniques: el contacte en discontinu (Batchs) i el procés en continu (columna).

Per poder representar la quantitat de solut adsorbida en funció de la concentració de la dissolució, com ja em comentat anteriorment, s'utilitzen les anomenades isoterms d'adsorció. Aquests models es corresponen amb els models més habituals de representar l'equilibri d'adsorció. Entre els més emprats, destaquen les isoterms lineals, així com les de Langmuir i de Freundlich, en el cas de relacions d'equilibri no lineals.

Que s'expressen així:

$$C_s = K_d \cdot C_L \quad (1)$$

On:

C_s = contaminant adsorbit

C_L = Contaminant en dissolució

K_d = constant d'adsorció

En la *Figura 2* podem observar la tendència dels diferents models d'equilibri o isoterms:

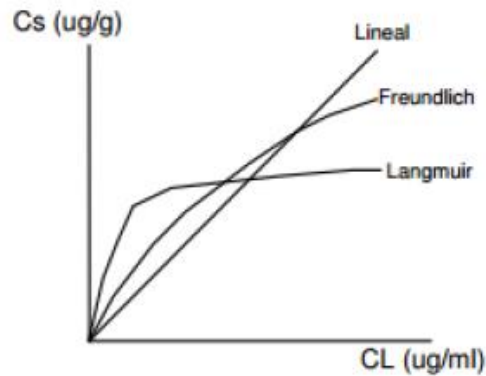


Figura 2: Isoterms de adsorció de Freundlich i Langmuir

- Lineal:

Representa el model d'equilibri més senzill i es correspon amb un repartiment proporcional del contaminant.

- Langmuir:

Una de les isoterms més utilitzada es la de Langmuir. Aquest model es correspon a una adsorció en monocapa, on la quantitat adsorbida augmenta amb la concentració fins assolir el valor límit corresponent al recobriment de la superfície per la monocapa.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m b} \quad (2)$$

On:

q_e = Capacitat d'adsorció (mg/g)

C_e = Concentració en fase aquosa (mg/L)

q_m = Màxima capacitat de saturació de la isoterma (mg/g)

K_L = Constant de Langmuir (L/mg)

La seua forma linealitzada s'indica a l'*Equació 3*:

$$q_e = - \frac{1}{k_L} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m \quad (3)$$

- Freundlich:

Aquesta equació representa una corba que relaciona la concentració de un solut en la superfície del adsorbent, amb la concentració d'un solut amb el líquid amb el qual està en contacte. La seua equació és la següent:

$$q_e = k_F \cdot C_e^n \quad (4)$$

On:

q_e = Capacitat d'adsorció (mg/g)

C_e = Concentració en fase aquosa (mg/L)

K_F = Constant de Freundlich ((mg/g/mg/L)ⁿ)

n = Constant de Freundlich (adimensional)

La forma linealitzada d'aquesta equació és:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (5)$$

1.4.2 Models cinètics

Donat que l'adsorció té caràcter superficial, els adsorbent més utilitzats són sòlids porosos amb una gran superfície, provocant que en aquest procés global intervinguin diverses etapes a més de l'adsorció superficial. En el cas de l'adsorció en fase líquida, podem distingir les següents etapes:

- Transport de les molècules de adsorció des de l'interior de la dissolució fins la superfície de l'adsorbent.
- Difusió des de la superfície externa del adsorbent fins els porus d'adsorció.
- Adsorció de les molècules sobre la superfície dels porus interns del adsorbent. (Etapas d'adsorció)

Des del punt de vista cinètic, l'etapa d'adsorció és la més ràpida de totes, considerant que, en molts casos, s'arriba a l'equilibri de forma instantània. Degut a açò els factors limitants dins de la dissolució serien el transport i la difusió, que condicionaran la velocitat global del procés. Tenint en compte aquests factors, es plantegen models cinètics que permeten analitzar el procés d'adsorció (Novoa, 2015).

Un estudi físic-químic complet dels processos d'adsorció requereix conèixer la termodinàmica i la cinètica de la reacció. En aquest treball s'ha decidit utilitzar dos models cinètics per al seu estudi. Els dos models, que seran explicats a continuació, són els models cinètics de pseudo-primer ordre i pseudo-segon ordre.

1.4.2.1 Model de pseudo-primer ordre

L'equació de pseudo-primer ordre es basa en la capacitat d'adsorció del material adsorbent utilitzat. Aquest model proposa que la força impulsora és la diferència entre la concentració del solut adsorbit en l'equilibri i la concentració del solut adsorbit a temps t , de manera que l'equació de la velocitat de l'adsorció ve determinada per la següent equació:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (6)$$

On k_1 és la velocitat de pseudo-primer ordre, q_e i q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es corresponen amb la quantitat de solut adsorbit en el equilibri i a temps t , respectivament.

I seua forma linealitzada, serà:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (7)$$

D'aquesta forma, representant $\ln(q_e - q_t)$ front a t , s'obté q_e a partir de l'ordenada en l'origen i k_1 a partir de la pendent.

1.4.2.2 Model de pseudo-segon ordre

En aquest model la velocitat de total de l'adsorció és proporcional a la força impulsora, però en aquest cas, al quadrat de la mateixa. Així podem expressar la cinètica de pseudo-segon ordre de la següent manera:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

I la forma linealitzada, serà:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (9)$$

Si representem q_t front a t/q_t obtenim q_e a partir de la pendent i k_2 ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$) a partir de l'ordenada en l'origen.

El model de pseudo-segon ordre té una gran aplicació, perquè és capaç de reproduir les dades experimentals cinètiques de manera precisa i senzilla en una gran quantitat de situacions.

1.5 Estació depuradora d'aigües residuals de Gandia-La Safor

Per a avaluar la eficiència en l'eliminació de fòsfor, així com la seua aplicabilitat, en aquest treball s'ha seleccionat una aigua residual procedent de l'Estació Depuradora d'Aigües Residuals de Gandia-La Safor.

La planta de sanejament de Gandia-La Safor disposa d'una capacitat de tractament 60000 m³/dia, tracta uns 34813 m³/dia corresponents a una població servida de 118261he. Aquesta EDAR proporciona servici a les poblacions actualment indicades en la *Figura 3* i en la *Figura 4* podem observar la seua localització:

Almoines	Bellreguard	Beniarjó
Beniflá	Benirredrà	Daimús
Gandia	Guardamar de la Safor	La Font d'En Carròs
L'Alqueria de la Comtessa	Miramar	Palmera
Piles	Potries	Rafelcofer
Real de Gandia	Villalonga	

Figura 3: Poblacions a les que proporciona servici l'EDAR de Gandia-La Safor Font: EPSAR(2016)



Figura 4: Localització EDAR Gandia-La Safor Font: EPSAR (2016)

En la *Figura 5* podem observar una vista aèria de les instal·lacions de l'EDAR de Gandia-La Safor.



Figura 5: Vista aèria de l'EDAR de Gandia Font: EPSAR Entitat de Sanejament d'aigües (2016)

La finalitat de la planta de tractament d'aigües residuals es tornar l'aigua al medi natural amb les millors condicions possibles, d'acord amb els estàndards fixats per la normativa europea. En aquest cas es troba en una zona normal, pel que no s'exigeix una eliminació de fòsfor més restrictiva. Aquesta planta compta amb una part de tractament d'aigües i altra de tractament de fangs, com bé podem observar en la *Figura 6*, on es detallen les etapes del tractament.

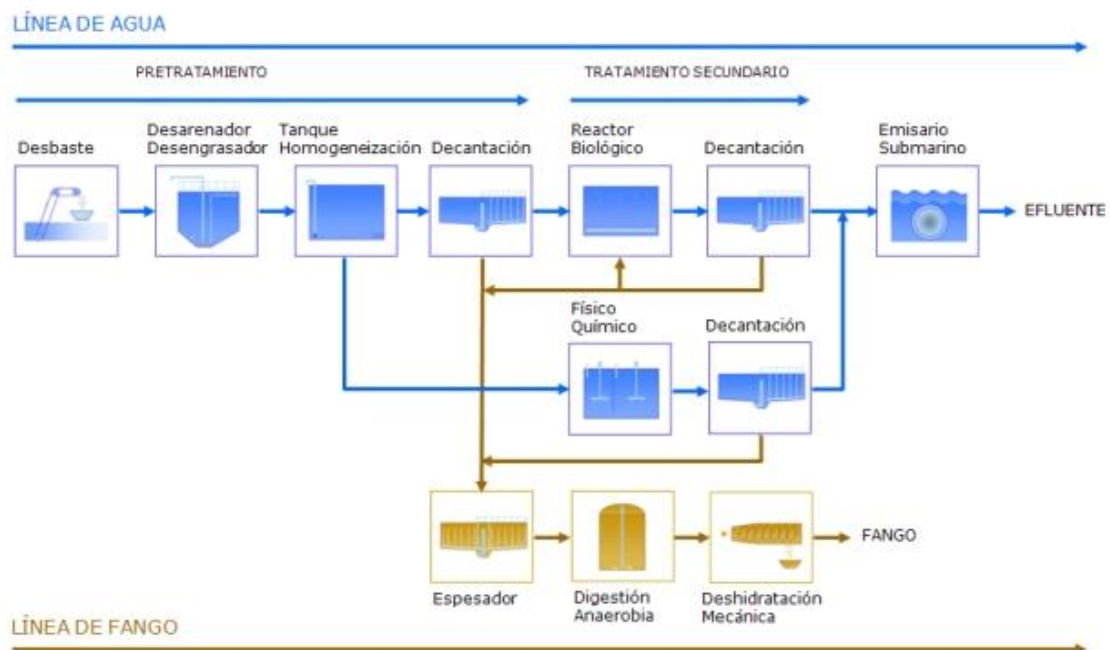


Figura 6: Esquema tractament EDAR de Gandia Font: EPSAR Entitat de Sanejament d'aigües (2016)

2. Objectius

L'objectiu principal del present estudi és avaluar la capacitat de les closques de bivalves com a bioadsorbent per a eliminar el fòsfor present en les aigües residuals, per tal de controlar l'eutrofització.

Per tal d'assolir aquest objectiu principal, s'han proposat altres secundaris com:

- Caracteritzar el comportament químic del bioadsorbent en contacte amb l'aigua.
- Determinar la capacitat d'adsorció de fòsfor per part de les closques de bivalves.
- Estudiar la influència de les concentracions de sòlid, la concentració de fòsfor i el pH sobre la capacitat de retenció de fòsfor.
- Analitzar la influència del tractament previ del bioadsorbent sobre l'eliminació de fòsfor.
- Estudiar el rendiment del procés emprant aigua residual real, procedent d'una EDAR.
- Determinar la cinètica del procés d'adsorció
- Estudiar la aplicació en continu del procés de bioadsorció de fòsfor amb closques de bivalves.

3. Materials i mètodes

En aquest apartat es desenvoluparan els diferents mètodes utilitzats per a l'estudi, així com la descripció dels materials utilitzats.

3.1 Material

En aquest punt s'explicaran el material necessari per a dur a terme els experiments així com la preparació adequada d'aquests per a seguir amb els assajos.

3.1.1 Material bioadsorbent

Per tal de dur a terme el procés de bioadsorció s'han emprat closques de bivalves com a bioadsorbent. En els següents apartats s'exposen les principals característiques com a bioadsorbent i els processos experimentals de preparació del sòlid per tal de ser utilitzat en els assajos experimentals que es duen a terme durant l'estudi.

3.1.1.1 Descripció del bioadsorbent

Les closques de bivalves són materials d'origen natural, el qual es troben en abundància i és fàcilment transformables a bioadsorbent.

Les closques de bivalves tenen una estructura de tres capes, una cutícula, prismàtica i una capa de nacre. La capa prismàtica és la dominant, presenta una textura foliada que conté un gran nombre de micro-porus. Aquest porus naturals fan que les closques de bivalves presenten una gran capacitat de bioadsorció de diferents elements i també presenten gran capacitat d'intercanvi catalític (Chen i col, 2013).



Figura 7: Closques de bivalves (Bioadsorbent)

Per a la realització dels assajos experimentals, s'ha utilitzat el bioadsorbent de dues foies, amb el seu estat natura i amb un tractament previ de calcinació.

3.1.1.2 Procediment experimental per a la preparació del bioadsorbent

El procediment emprat per a la preparació del bioadsorbent ha consistit en la trituració de les closques en un morter. A continuació s'ha tamisat per obtenir la fracció entre 1-2 mm de diàmetre. Pel que fa al material prèviament calcinat, s'ha calcinat el residu de closques de

bivalves en el forn-mufla a 800°C durant una hora, el producte extret de la calcinació s'ha triturat en morter i tamisat per obtenir la fracció 1-2 mm.

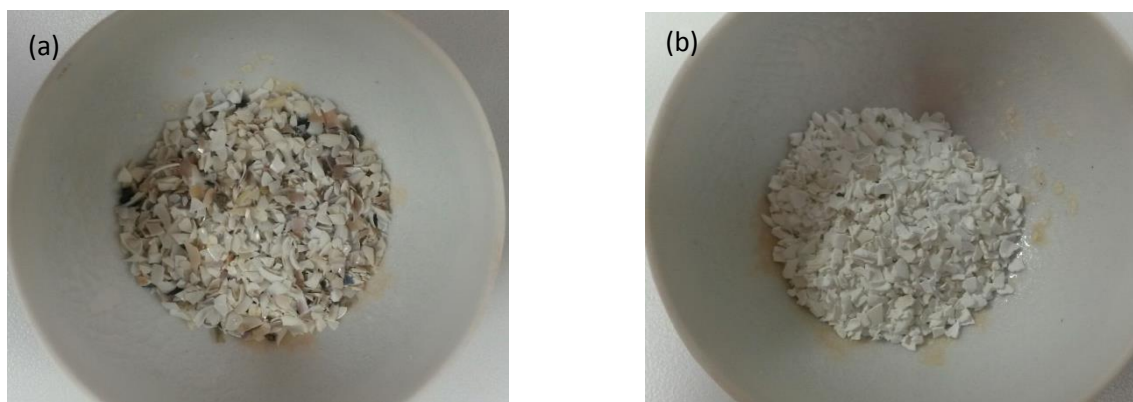


Figura 8: Closques de bivalves tamisades, (a) naturals i (b) calcinades

3.1.2 Aigua residual

Pel que fa a l'aigua residual que, s'ha emprat dos tipus, una aigua sintètica preparada en el laboratori amb diferents concentracions de fòsfor i aigua residual real de l'EDAR de La Safor-Gandia.

En relació a l'aigua sintètica s'ha preparat aigua amb una concentració de fòsfor entre 5-150 mg/L, mitjançant la dissolució de KH_2PO_4 en aigua miliQ. S'ha ajustat la força iònica a 0.01N, emprant NaCl com a electròlit. Pel que fa a l'aigua residual de l'EDAR, s'ha agafat puntualment aigua de l'efluent del tractament secundari. En la *Taula 2* es mostren les principals característiques de l'aigua residual arreglada:

Taula 2: Caracterització de l'aigua procedent de l'EDAR.

Paràmetre	Valor
SS	0.04 mg/L
SSV	0.02 mg/L
pH	7.6
P	9 mg/L
DQO	38 mg/L

A continuació, s'ha filtrat a 0.45 µm l'aigua per tal d'eliminar la fracció partícula i emprar només la fracció dissolta.

3.2 Mètodes

En este apartat s'indiquen els diferents mètodes experimentals utilitzats als assajos per a l'estudi de la capacitat de retenció de fòsfor per part del residu de les closques de bivalves. En concret, els assajos realitzats han consistit en la caracterització del material bioadsorbent, així com la determinació de la capacitat de retenció de fòsfor mitjançant un mode d'operació discontinu, mitjançant assajos cinètics i d'equilibri químic, i en continu mitjançant assajos en columna de llit fixe.

3.2.1 Caracterització del bioadsorbent

Per tal de determinar el comportament químic del residu de closques de bivalves utilitzarem diferents mètodes, com la determinació de la càrrega superficial mitjançant valoracions àcid-base i l'estudi del comportament àcid-base en condicions d'equilibri químic. Aquests mètodes s'han emprat per als dos tipus de bioadsorbent preparats.

3.2.1.1 Determinació de la càrrega superficial del bioadsorbent

Per a avaluar el comportament àcid-base del bioadsorbent, s'ha determinat la capacitat de protonació del sòlid en funció del pH mitjançant la realització de diferents valoracions, en condicions de 0.5 i 10 g/L de bioadsorbent.

Primerament, s'ha tractat 300 mL d'aigua mili-Q-, amb càrrega iònica de 0.01N, fins obtenir un pH de 2.

Per a realitzar aquesta valoració s'ha agafat 50 mL de la mostra d'aigua preparada, s'ha col·locat en un erlenmeyer junt amb el corresponent bioadsorbent, i s'ha afegit en una bureta de precisió 0.05mL, NaOH 0.1N i s'ha col·locat un elèctrode de pH en l'interior del vas de precipitats. A continuació s'ha afegit quantitats precises de NaOH i llegit el pH en continu amb cada volum afegit, de tal forma que obtindrem una seqüència de valors de pH amb diferents quantitats de NaOH.

En la *Taula 3* es mostren les condicions experimentals de les diferents valoracions:

Taula 3: Condicions experimentals dels assajos per a la determinació de la càrrega superficial del bioadsorbent

Tipus de bioadsorbent	Tipus d'aigua	Concentració de sòlid (g/L)
Natural	EDAR	5
		10
	Sintètica	10
Calcinat	EDAR	5
		10
	Sintètica	10

3.2.1.2 Comportament àcid-base

Per a estudiar el comportament àcid-base en condicions d'equilibri, s'ha estudiat la variació de pH provocada pels dos tipus de bioadsorbents en una solució aquosa lliure de fòsfor

El procediment experimental ha consistit en contactar mostres d'aigua mili-Q amb diferent pH inicial amb una quantitat de bioadsorbent. El pH inicial s'ha ajustat amb àcid clorhídric o hidròxid de sosa, respectivament, fins aconseguir valors a l'interval 0.5-13. En tots els assajos s'ha emprat una força iònica constant de 0.01N amb Clorur de sodi.

Després de 5 dies en agitació, s'ha mesurat el pH final de les mostres.

3.2.2 Assajos experimentals en discontinu per a estudiar la retenció de fòsfor.

En aquest apartat s'exposaran els diferents assajos en discontinu que s'han realitzat per tal de estudiar la capacitat dels bioadsorbents en la retenció de fòsfor, així com estudiar la influència de la concentració de bioadsorbent, del pH de l'aigua tractada, de la concentració de fòsfor a l'aigua, així com el temps de contacte necessari.

Pel que fa als assajos s'han realitzat un total de 10 sèries experimentals. En la *Taula 4* es detallen les condicions experimentals de cada sèrie experimental.

Taula 4: Condicions experimentals dels assajos en discontinu per avaluar la retenció de fòsfor

Nº Sèrie	Bioadsorbent	Aigua residual	pH inicial	Concentració de Sòlid (g/L)	Concentració de Fòsfor (ppm)	Nº de mostres
1	Calcinat	Sintètica	5-6	10	5-100	10
2	Natural	Sintètica	5-6	10	5-100	10
3	Calcinat	Sintètica	5-6	5	5-100	6
4	Natural	Sintètica	5-6	5	5-100	6
5	Calcinat	Sintètica	0.5-2	10	25	7
6	Natural	Sintètica	2-12	10	25	7
7	Calcinat	Sintètica	0.5-2	10	75	7
8	Natural	Sintètica	2-12	10	75	7
9	Calcinat	Efluent EDAR	7.6	0.35-25	9	8
10	Natural	Efluent EDAR	7.6	0.35-25	9	8

El procediment experimental utilitzat en aquests assajos consisteix en pesar una quantitat determinada del bioadsorbent seleccionat per tal de obtenir la concentració desitjada, en aquest cas les relacions seran, principalment, 5 o 10 g/L per a l'aigua preparada al laboratori, amb concentracions de fòsfor variable 0.35-25 g/L i per a l'aigua procedent de l'edifici EDAR amb una concentració de fòsfor constant.

A continuació, cada mostra s'ha col·locat en contacte amb 10 mL d'aigua amb una concentració de fòsfor determinada. En l'aigua sintètica s'ha emprat concentracions de 5-150 ppm de fòsfor, mentre que l'aigua procedent de l'EDAR presentava una concentració de 9 ppm de fòsfor.

Prèviament, s'ha mesurat el pH de l'aigua a tractar. En les sèries 5 a 8, s'ha ajustat el pH, amb HCl o NaOH, a diferents valors per tal d'estudiar la influència del pH final en el repartiment del fòsfor una volta assolit l'estat d'equilibri químic. Totes les mostres s'han agitat amb un agitador orbital Heidolph (Unimax 2010) durant 4 dies a 160rpm en càmera termostàtica amb una temperatura constant de 20 °C

Passats aquests dies s'ha retirat les mostres i mesurat el pH resultant. Per últim, s'ha filtrat el líquid per tal d'analitzar la concentració de fòsfor romanent a l'aigua després del seu tractament amb el bioadsorbent. El fòsfor s'ha analitzat mitjançant el mètode espectromètric de molibdat amònic (UNE-EN ISO 6878) descrit a l'apartat 3.2.5.



Figura 9: Mostres dels assajos en discontinu en l'agitador

3.2.3 Cinètica

El procediment experimental utilitzat en aquest apartat és el mateix que l'utilitzat en la part d'anàlisi de mostres en discontinu, per en aquest cas les mostres s'extrauen a diferents temps.

Es col·locaren 6 Erlenmeyers de 50mL de capacitat amb aigua amb diferents concentracions de fòsfor, unes amb aigua sintètica i altres amb aigua de l'EDAR. Aquesta aigua es posà en contacte amb el residu de les closques i es deixà fins un total de 7 dies en l'agitador a una temperatura de 20°C, realitzant diferents anàlisis en temps determinats.

S'extraguieren les mostres i s'analitzà l'absorbància amb el mateix mètode que s'ha utilitzat durant tot l'estudi. En la *Taula 5* es mostren les descripcions dels assajos cinètics.

Taula 5: Assajos de cinètiques amb diferents concentracions de fòsfor i diferents tipus d'aigua

Mostra Núm.	Concentració de sòlid (g/L)	Tipus de bioadsorbent	Tipus d'aigua
1	10	Natural	EDAR
2	10	Natural	Sintètica
3	10	Calcinat	EDAR
4	10	Calcinat	Sintètica
5	5	Calcinat	EDAR
6	5	Natural	EDAR



Figura 10: Mostres de l'assaig cinètic en l'agitador

3.2.4 Experiments d'adsorció en continu

En aquest assaig d'adsorció en continu realitzarem experiències amb una columna, ja que es reflecteixen millor les condicions de camp, permetent controlar la velocitat de flux, pel que ens aportarà un coeficient de distribució més realista. Per contra dels assajos amb Batches no són totalment representatius, ja que ofereixen una gran superfície estàtica i la màxima capacitat d'adsorció.

Per tal de comprovar aquests i altres paràmetres, s'ha realitzat una experiència amb una columna amb les closques de bivalves en el seu estat natural.

La columna de llit fixe utilitzada té una longitud de 31.5cm de longitud i 1cm de diàmetre interior. Es va introduir en l'interior 10cm de esferes de vidre de 2mm, després 15cm del residu de closques de bivalves en estat natural i finalment s'acaba d'omplir, 6.5cm, amb esferes de vidre de les mateixes característiques.

Les esferes de vidre s'utilitzaren per evitar la pèrdua de residu i per la reducció dels espais morts de volum. En total s'ocuparen els 31.5cm de la columna. La densitat aparent en la columna fou de 1.44 g/mL i la porositat de 0.65.

Per a el funcionament de la columna s'instal·là en l'entrada una bomba Watson Marlow 101U/R, per tal de fer circular l'aigua. En la part de l'efluent s'instal·là un sistema de recollida de mostres i un pH-metre per tal de recollir dades de pH en cada moment de mostreig. La columna d'aigua presentava un caudal de 0.834 mL/min.

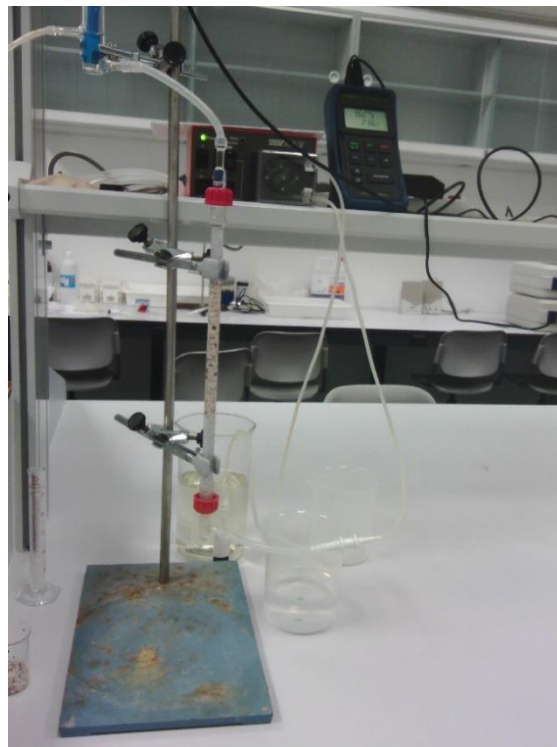


Figura 11: Muntatge experimental emprat per als assajos en columna

3.2.5 Mètode d'anàlisi del fòsfor en dissolució.

En aquest mètode es prepararen quatre reactius diferents, que després es combinen en una solució que s'afegeix a les mostres, adquirint tonalitats blaves, que permeten relacionar la seua l'absorbància amb la concentració de de fòsfor. Es preparen els següents reactius:

Àcid cloridic, H₂SO₄, 5N: En un flascó de vidre de 500mL, afegim 200mL de aigua miliQ i adicionem poc a poc 70mL de H₂SO₄ concentrat. Seguidament completarem amb 30mL d'aigua miliQ, per arribar fins els 500mL. Mantindrem el flascó a temperatura ambient.

Solució de tartrat d'antimoni i potassi: Dissoldrem 0.6858g de K(SbO)C₄H₄O₆·½H₂O en 200mL d'aigua miliQ en un flascó de vidre de 250mL. Refrigerarem.

Solució de molibdat amònic: Dissoldrem 10g de Heptamolibdat de amònic tetrahidratat, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en 250mL d'aigua miliQ. Reservarem en un flascó de vidre de 250mL en el refrigerador.

Àcid ascòrbic, 0.1M: Dissoldrem 1.76g d'àcid ascòrbic en 100mL d'aigua miliQ. Mantindrem en un flascó de vidre refrigerat durant un màxim d'una setmana.

Amb aquests reactius es prepara un *reactiu combinat*, barrejant els reactius en el següent ordre i agitant després de cada addició:

Taula 6: Preparació del reactiu combinat emprat per a la determinació de fòsfor

Volum preparat (mL)	H ₂ SO ₄ 5N (mL)	Tartrat (mL)	Molibdat (mL)	Àcid ascòrbic (mL)
100	50	5	15	30

A continuació es prepara una *solució patró* de fosfat 50ppm. Col·loquem 0.25g de KH₂PO₄ en l'estufa durant dos hores a 105 °C. Passat aquest temps dissoldrem 0.2195 amb aigua miliQ en un aforat del 1000mL.

A partir d'aquesta solució patró es preparen els estàndards de la recta de calibrat, en l'interval 0.1 a 30 ppm.

Per a la determinació de fòsfor present en les mostres, afegirem a un vial de 12mL, 1mL de mostra, 9mL d'aigua miliQ i 1.6mL del combinat de reactius. Per a les determinacions d'absorbància s'ha emprat l'Espectrofotòmetre de feix ultraviolada UV-VIS, Thermo scientific, Genesys 10S. La longitud d'ona emprada ha estat 880nm.



Figura 12: 1) Espectrofotòmetre, 2) coloració de les mostres durant la determinació del fòsfor a les mostres.

En la *Figura 13* podem observar la representació de la recta de calibrat del fòsfor obtinguda amb la mesura de l'absorbància dels patrons de calibrat que s'han preparat per a l'estudi.

La equació obtinguda d'aquesta recta amb un ajust del R^2 a 0.9987, és la següent equació (10):

$$\text{Absorbància} = 0,0297 \cdot [\text{Conc. Fòsfor}] + 0,0711 \quad (10)$$

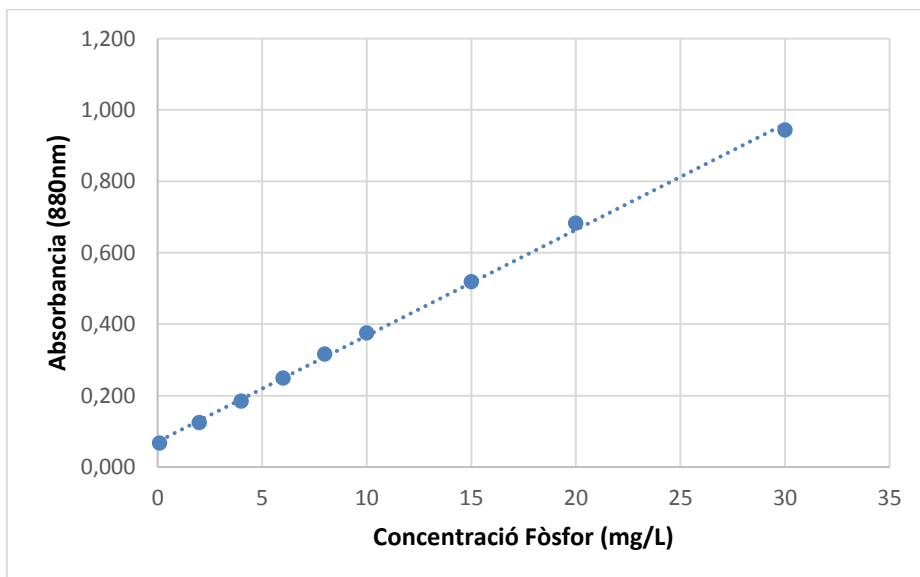


Figura 13: Recta de calibrat del Fòsfor

4. Discussió dels resultats

En aquest apartat ens centrarem en analitzar els resultats que s'han obtingut amb els diferents assajos experimentals realitzats a l'estudi, per tal d'assolir els objectius del treball.

Primer ens centrarem en analitzar les característiques del bioadsorbent. En segon lloc, es mostrarà la capacitat d'adsorció de fòsfor per part del bioadsorbent. Finalment, s'avaluarà la seua aplicació per a l'eliminació del fòsfor present en l'aigua residual de l'EDAR.

4.1 Caracterització del bioadsorbent

En aquest subapartat analitzarem els resultats obtinguts en els diferents assajos realitzats per tal de caracteritzar el comportament del bioadsorbent en contacte amb l'aigua. Per a aquesta finalitat s'ha realitzat un anàlisi del seu comportament àcid-base en condicions d'equilibri químic i un anàlisi de la seua protonació mitjançant valoracions àcid-base.

Pel que fa a l'evolució de l'equilibri químic de l'aigua amb contacte amb el bioadsorbent, s'ha realitzat un assaig amb la sèrie de mostres 7 i 8 descrites en la *Taula 3* de l'apartat 3.2.2. En aquests assajos s'ha observat la variació del pH de l'aigua en contacte amb el residu després d'un temps de contacte de 4 dies. Aquest temps s'ha observat suficient per a assolir el nou estat d'equilibri químic. En la *Figura 14* observem els resultats obtinguts en representar el pH final front al pH inicial.

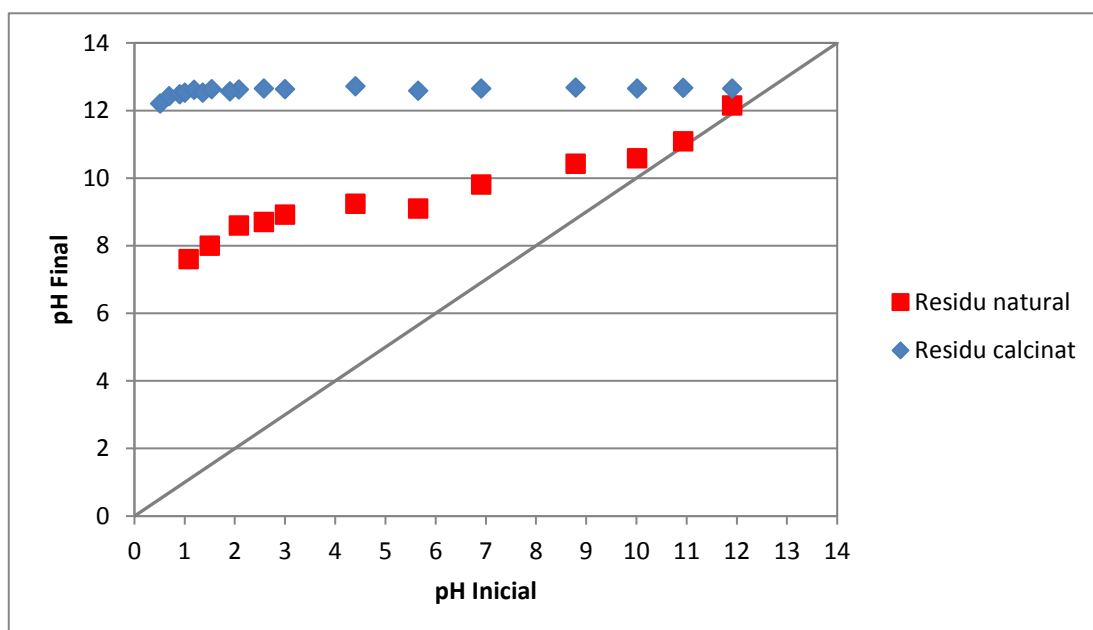


Figura 14: Evolució del pH de l'aigua en contacte amb el bioadsorbent

En la *Figura 14* es pot observar com el pH de l'aigua en contacte amb el producte calcinat augmenta significativament, adquirint valors finals superiors a 12. D'altra banda, el producte natural també incrementa el pH de l'aigua però més moderadament, situant-se els valors finals dintre del interval de valors de 8 a 12. Per tant, podem dir que el producte de bioadsorbent calcinat basifica molt més l'aigua en contacte. D'aquest comportament, resultaria un aigua tractada amb un pH bàsic que, posteriorment, caldria regular.

D'altra banda, s'ha realitzat valoracions àcid-base per a estudiar aquest comportament de protonació per part dels bioadsorbents. Així, seguint els assajos explicats en l'apartat 3.2.1 de l'estudi, s'ha determinat la quantitat de protons que es consumeixen en aquest procés.

En concret, s'ha estimat la densitat de protons consumits al procés mitjançant la següent equació 11:

$$n = \frac{Cb \cdot (Vm - Vb)}{m} \quad (11)$$

On:

n = mols de protons consumits per gram de bioadsorbent (mol/g)

V_m = Volum de reactiu emprat en la valoració de la solució aigua-bioadsorbent (L)

V_b = Volum de reactiu emprat en la valoració de l'aigua (L)

C_b = Concentració del reactiu emprat en la valoració (mol/L)

m = Concentració de bioadsorbent (g/L)

Els resultats que s'han obtingut es mostren a les *Figures 15 i 16*, per al bioadsorbent natural i calcinat, respectivament.

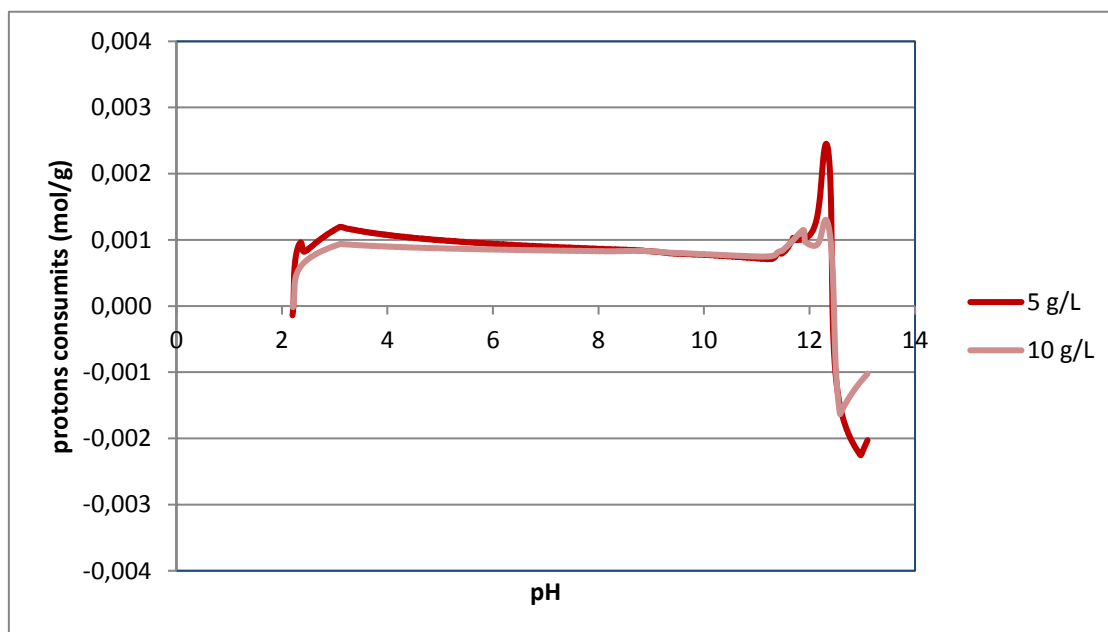


Figura 15: Consum de protons per part del bioadsorbent natural en funció del pH.

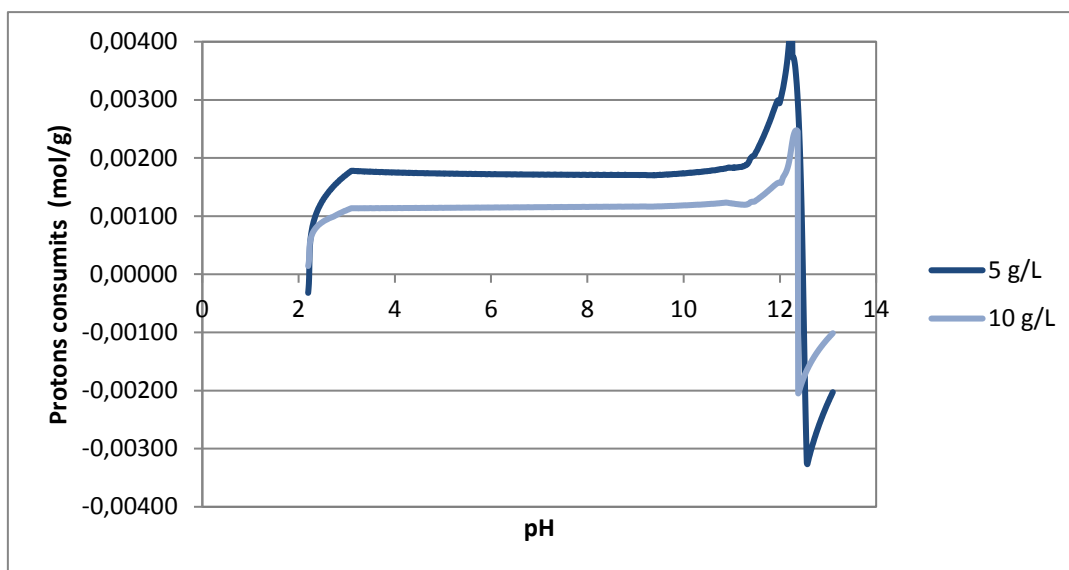


Figura 16: Consum de protons per part del bioadsorbent calcinat en funció del pH.

Dels resultats mostrats a les Figures 15 i 16 s'observa algunes diferències en el comportament del bioadsorbent en funció del seu tractament previ de calcinació. En primer lloc, s'observa una quantitat superior de protons consumits per part del material calcinat.

Pel que fa a les diferències internes, podem veure que en el residu natural existeix una mínima diferència entre les concentracions de 5 i 10 g/L de residu, i que fins i tot arriba a ser igual en alguns punts que van des del valor de pH 7 fins a valors entorn a 12. Pel contrari, al cas del residu calcinat, s'observa durant tota la valoració una clara diferència de protons consumits entre les diferents concentracions de residu, observant-se un menor consum de protons, per gram de sòlid, al augmentar la concentració d'aquest.

D'altra banda, als dos materials es pot apreciar un valor nul del consum de protons per a un valor de pH de 12,6, el que esdevindria com el corresponent al seu pH de punt isoelèctric. Així, per a valors de pH més bàsics, s'observa un consum de protons negatiu, és a dir, comencen a alliberar-se protons en comptes de ser consumits.

4.2 Estudi de la capacitat de retenció de fòsfor

Per tal d'estudiar la capacitat de retenció del fòsfor que pot presentar el bioadsorbent de closques de bivalves s'han realitzat diferents assajos experimentals en discontinu, comentats en l'apartat 3.2.2 de l'estudi i descrits en la Taula 3 del mateix apartat amb les seues característiques experimentals, que ens han ajudat a determinar els factors que influeixen en l'adsorció de fòsfor. A continuació es mostren els resultats obtinguts en els assajos d'equilibri d'adsorció del material natural, realitzats per tal de determinar les seues característiques i capacitats naturals. A continuació, es compara la capacitat d'adsorció del sòlid amb diferents tractaments previs

(natural i calcinat), s'analitza la influència de la concentració de l'adsorbent en l'adsorció del fòsfor i, finalitzarem, s'estudia la influència de les variacions de pH en l'adsorció. Tot aquest estudi s'ha realitzat emprant un aigua residual sintètica, tal i com es descriu a l'apartat 3.1.2.

4.2.1 Retenció de fòsfor sobre el residu de closques de bivalves

En relació a la determinació de l'equilibri d'adsorció de fòsfor amb closques de bivalves sense cap tractament previ, en la *Figura 17* es mostren els resultats de la relació fòsfor inicial i concentració bioadsorbent front al percentatge d'eliminació de fòsfor que s'ha observat en les mostres.

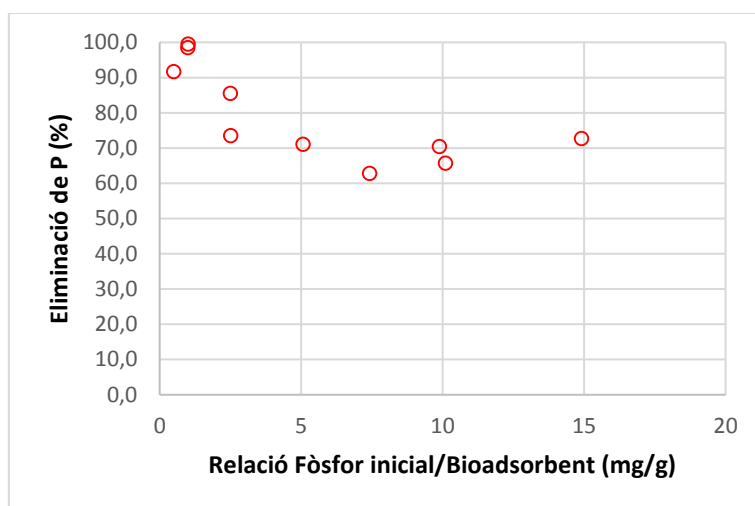


Figura 17: Percentatge de retenció de fòsfor amb bioadsorbent natural

Amb els resultats mostrats en la *Figura 17*, s'observa que tots els percentatges d'eliminació tenen un valor superior al 60%, sents aquest valors elevats d'eliminació. També s'aprecia que amb els valors més baixos de relació fòsfor inicial/bioadsorbent s'arriba a percentatges d'eliminació superiors al 90%.

4.2.2 Influència del tractament previ del bioadsorbent

Per poder determinar el tractament més adequat per a l'adsorció de fòsfor amb les closques de bivalves, compararem els resultats experimentals dels assajos en discontinu, descrits en la *Taula 3* de l'apartat 3.2.2, realitzats amb els diferents tractaments previs del sòlid, com són el natural i el calcinat. Aquests resultats, expressats en la *Figura 18*, representen al percentatge d'eliminació de fòsfor front a la relació fòsfor inicial i bioadsorbent.

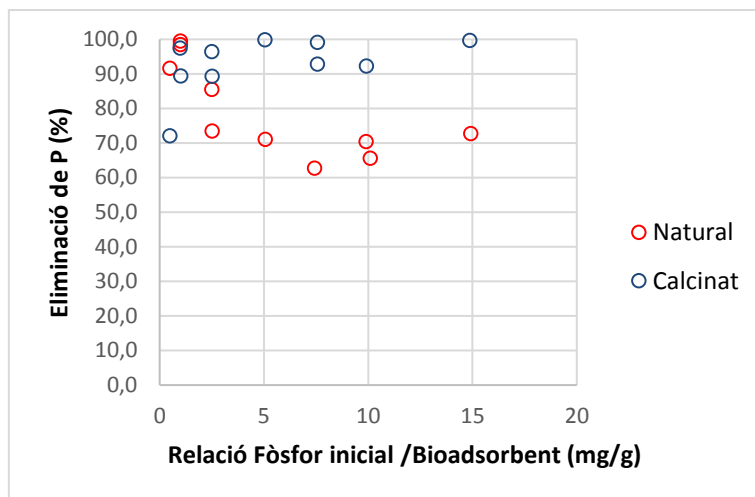


Figura 18: Comparació de la retenció de fòsfor amb bioadsorbent natural i calcinat

Com podem observar en la *Figura 18* el material calcinat assoleix un percentatge d'eliminació major al del material natural, incrementant així l'eliminació en comparació al bioadsorbent sense tractament previ. Els percentatges d'eliminació als quals s'arriba amb el material calcinat són la gran part valors iguals o majors al 90% d'eliminació, mentre que amb el material natural només s'arriba a aquests valors amb un baixa relació fòsfor/bioadsorbent.

4.2.3 Influència de la concentració de bioadsorbent

En un tractament en discontinu, influencia la quantitat de bioadsorbent present, per tal analitzarem la influencia de la concentració del bioadsorbent amb la capacitat d'eliminació de fòsfor per part d'aquest, s'han realitzat diferents assajos en discontinu descrits en la *Taula 3* de l'apartat 3.2.2. En aquest cas els assajos experimentals realitzats han sigut amb dos concentracions de bioadsorbent diferents concentracions d'aquest, amb 5 i 10 g/L. En la *Figura 19* podem observar els resultats dels assajos amb el bioadsorbent natural, on es representa el percentatge d'eliminació de fòsfor front a la relació fòsfor inicial i bioadsorbent.

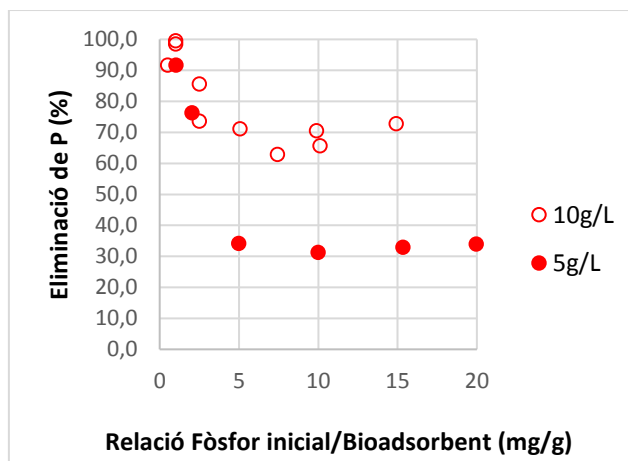


Figura 19: Percentatge d'eliminació de fòsfor amb concentracions de bioadsorbent natural de 5 i 10g/L

Amb els resultats representats en la *Figura 19* podem veure com es redueix el percentatge d'eliminació de fòsfor per part del bioadsorbent quan aquest està present en una concentració menor. En aquest cas s'elimina menys amb una concentració de 5g/L, mantenint-se el valor d'eliminació en la majoria dels casos entorn al 30%, i incrementant-se en valors on la relació fòsfor/bioadsorbent és menor.

El mateix procediment descrit anteriorment s'ha realitzat amb el bioadsorbent amb tractament previ de calcinació. En la *Figura 20* es representen el percentatge d'eliminació de fòsfor front a la relació inicial de fòsfor/bioadsorbent .

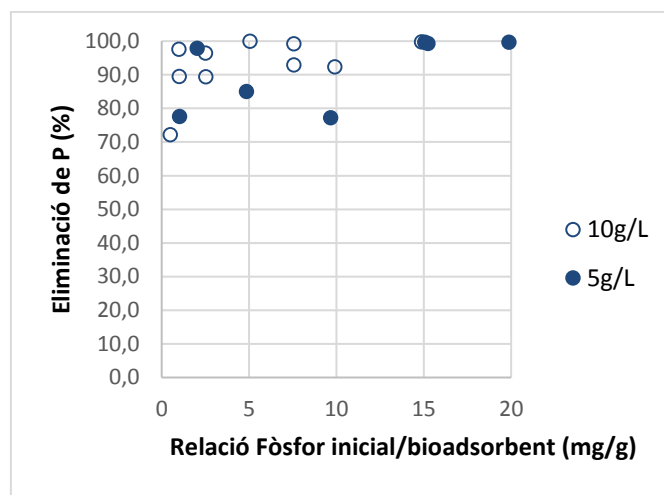


Figura 20: Percentatge d'eliminació de fòsfor amb concentracions de bioadsorbent calcinat de 5 i 10g/L

Com ja hem observat en l'apartat 4.2.2, el bioadsorbent amb tractament previ de calcinat presenta valors d'eliminació majors que el natural, en aquest cas podem observar que tots els percentatges d'eliminació de la *Figura 20* tenen valors elevats. Pel que fa a la comparança de les dos concentracions de bioadsorbent (5 i 10 g/L) no hi ha grans diferències en els valors d'eliminació, en els dos casos s'arriba a eliminar grans quantitats de fòsfor.

El que si que podem observar en el material calcinat es que en relacions de fòsfor inicial/bioadsorbent menors a 10 mg/g la eliminació de fòsfor es veu reduïda, mentre que en valors superiors a 10 mg/g l'eliminació augmenta dràsticament, arribant a valors d'eliminació del 100%. Aquest efecte podria donar-se degut a una precipitació de fòsfor provocada pels valors de pH, que en el cas del material calcinat fan arribar l'aigua ràpidament a valors bàsics, que afavoreixen la precipitació, i en aquest cas eliminació del fòsfor.

4.2.4 Influència del pH en la retenció de fòsfor

Per últim, per tal de determinar la influència del pH en l'eliminació de fòsfor de l'aigua s'han realitzat diferents assajos experimentals, descrits en la *Taula 3* de l'apartat 3.2.2. En aquests assajos en discontinu incorporat el bioadsorbent amb una concentració fixa de 10 g/L, amb pH variables en les diferents mostres i amb dos concentracions de fòsfor (25 i 75 mg/L).

En la *Figura 21* podem observar la representació dels valors de pH obtinguts en els assajos experimentals en discontinu:

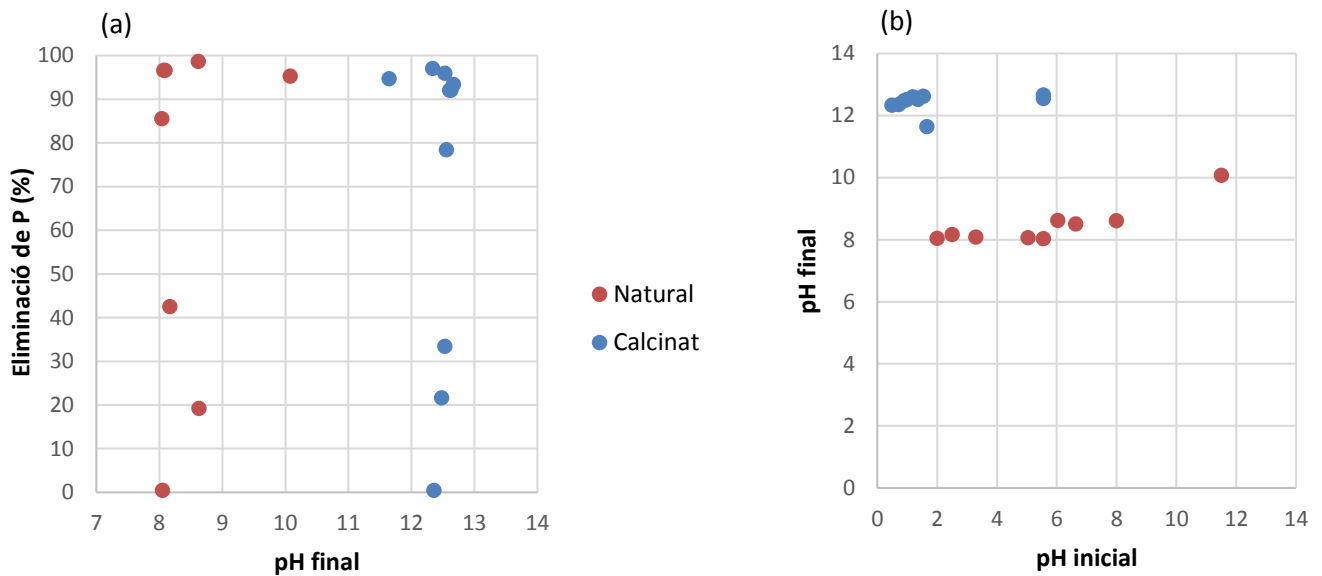


Figura 21: Percentatge d'eliminació de fòsfor front al pH final (a) i pH final front al pH inicial (b), amb concentració de fòsfor 25m/L

Com podem observar en la *Figura 21* els pH del material natural assoleixen tots valors entre 8 i 9, mentre que amb el material calcinat les mostres arriben fins a valors de pH superiors a 12.

Pel que fa a la influència del pH amb l'eliminació podem observar que per tal de trobar una reducció en l'eliminació de fòsfor, els valors de pH inicial de l'aigua haurien de ser àcids. Aquest podria ser un desavantatge en la implantació del tractament de bioadsorció, però en les aigües residuals reals, el pH té normalment valors entre 6 i 8, pel que no es produiria aquest efecte de reducció de l'eliminació de fòsfor.

En les *Figures 22 i 23* és realitza un anàlisi comparatiu dels resultats experimentals obtinguts dels assajos en discontinu explicats anteriorment en aquest apartat (25 i 75 m/L de fòsfor). En la *Figura 20* veurem representat el fòsfor en dissolució després de l'equilibri (mg/L) front al fòsfor retés (mg/g). I en la *Figura 20* es representa el pH final front al percentatge d'eliminació de fòsfor.

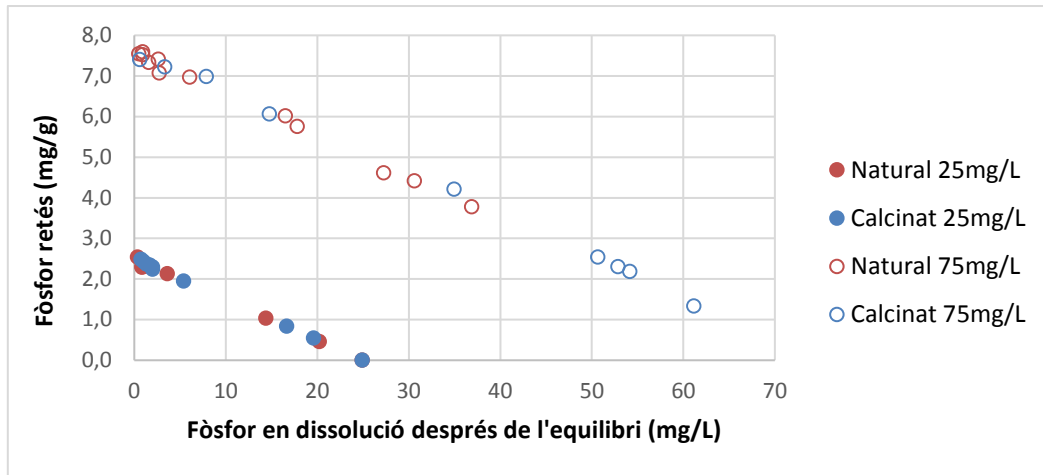


Figura 22: Estudi comparatiu amb concentració de fòsfor 25 i 75 mg/L amb material calcinat i natural representant el fòsfor present en dissolució en l'equilibri front al fòsfor retés

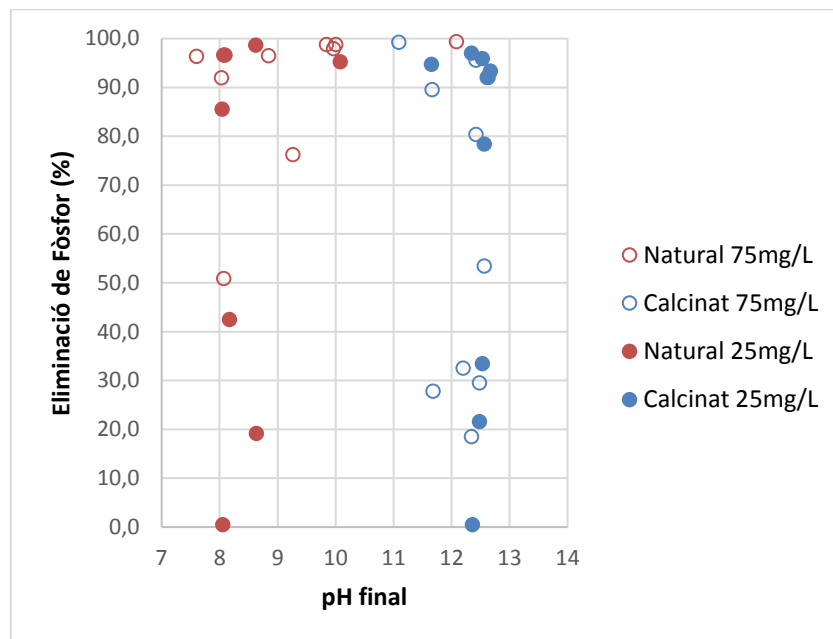


Figura 23: Estudi comparatiu amb concentració de fòsfor 25 i 75 mg/L amb material calcinat i natural representant el pH final front al percentatge d'eliminació.

En les Figures 22 i 23 podem observar uns resultats similars entre les dos concentracions de fòsfor. S'observa que, al augmentar la concentració de fòsfor, es produeix un repartiment d'aquest que afavoreix una major retenció de fòsfor per massa de bioadsorbent.

4.2.5 Modelització de l'equilibri d'adsorció

Els resultats mostrats en els apartats anteriors han sigut modelats amb les isoterms de Langmuir i Freundlich (equacions 2 i 4), emprant les seues formes linealitzades (equacions 3 i 5). En les Figures 24 i 25 podem observar la representació de q_e front a C_e amb concentració de 5 i 10g/L de sòlid (natural i calcinat):

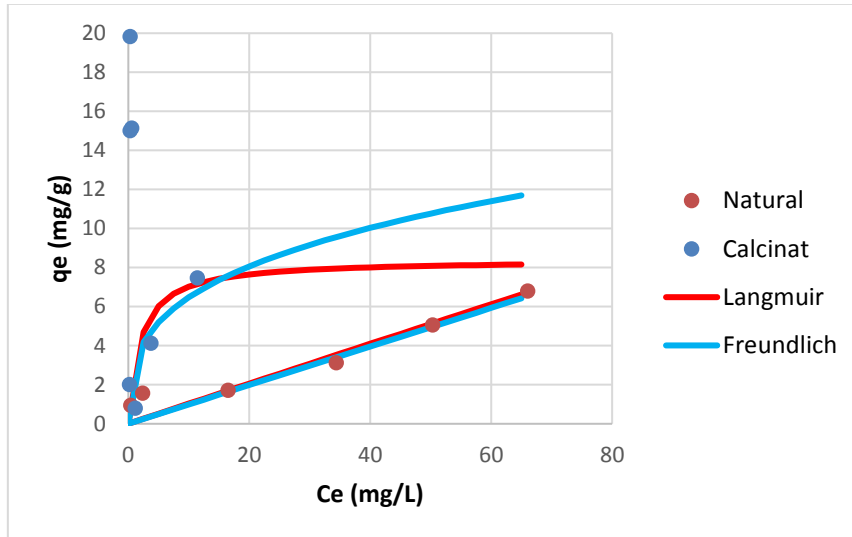


Figura 24: Resultats experimentals i modelització del fòsfor retés (q_e) front al fòsfor dissolt a l'equilibri (C_e) amb 10g/L de sòlid (natural i calcinat).

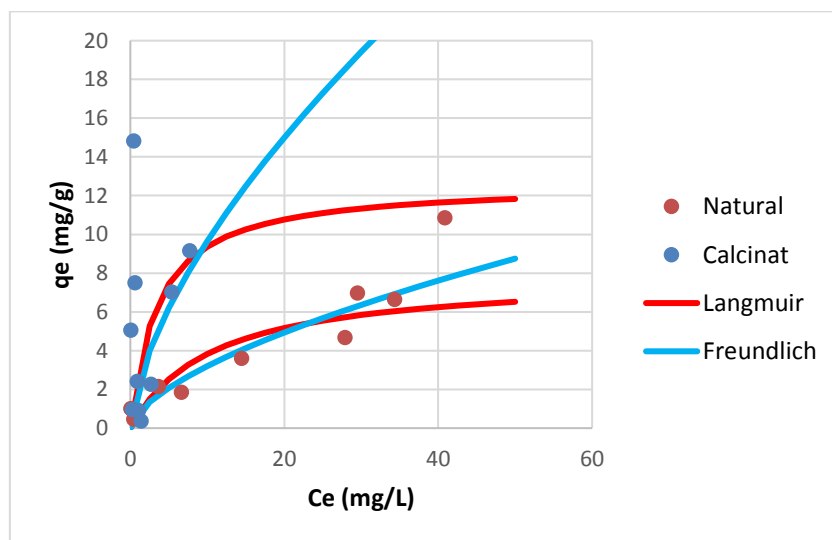


Figura 25: Resultats experimentals i modelització del fòsfor retés (q_e) front al fòsfor dissolt a l'equilibri (C_e) amb 5g/L de sòlid (natural i calcinat).

En les figures anteriors s'observa l'existència de punts que s'allunyarien de la tendència pròpia dels equilibris d'adsorció. Aquests punts presenten uns alts valors de retenció amb correspondència amb valors de fòsfor dissolt molt reduïts. Aquest fenomen podria estar relacionat amb processos de precipitació química sobre la superfície del sòlid. Açò es dona especialment amb el material calcinat, el qual aconsegueix valors de pH d'equilibri superiors a 12, afavorint-se així el procés de precipitació de fòsfor. Alguns estudis demostren que el CaSiO_3 , que es forma durant la calcinació del bioadsorbent, una vegada hidratat reacciona amb el fòsfor dissolt formant un calci fosfat que precipita (Chen i col, 2013). Per a modelar el procés d'adsorció, s'han descartat els punts que podrien estar sotmesos a processos de precipitació.

En relació a la capacitat dels models per a representar l'equilibri, trobem que els dos models emprats representen suficientment bé els resultats experimentals, menyspreant els esmentats punts que presentarien precipitació de fòsfor. Les diferències entre els dos models no serien apreciables en el rang de concentracions estudiades.

En les *Taules 7 i 8* s'exposen els paràmetres obtinguts amb l'aplicació de les isoterms de Langmuir i Freundlich:

Taula 7: Paràmetres obtinguts en la modelització amb la isoterma de Freundlich

Freundlich				
Paràmetres	Bioadsorbent natural		Bioadsorbent calcinat	
	5 g/L	10 g/L	5 g/L	10 g/L
K_F	0.1000	0.7618	3.1267	2.2255
n	1.0030	1.6025	3.1645	1.5698
R^2	0.9900	0.9500	0.9630	0.8890

Taula 8: Paràmetres obtinguts en la modelització amb la isoterma de Langmuir

Langmuir				
Paràmetres	Bioadsorbent natural		Bioadsorbent calcinat	
	5 g/L	10 g/L	5 g/L	10 g/L
K_L	0.0002	0.0942	0.5064	0.2852
q_e	500	7.9051	8.4034	12.6582
R^2	0.1470	0.8386	0.9210	0.9690

4.3 Aplicació a l'eliminació del fòsfor present en un aigua residual real

D'altra banda, també s'han dut a terme assajos realitzats amb aigua residual procedent de l'EDAR, per tal de determinar la possible aplicació en una aigua real procedent d'un sistema de depuració d'aigües residuals urbanes.

A continuació, en aquest apartat, es mostren els resultats obtinguts en la determinació de l'equilibri d'adsorció i la cinètica del procés, amb material calcinat i natural, a més d'un estudi d'aplicació en continu, tractament en columna de llit fixe, realitzat sobre el material natural.

4.3.1 Equilibri d'adsorció de fòsfor

Per analitzar l'equilibri d'adsorció s'han realitzat diferents assajos en discontinu descrits en la *Taula 3* de l'apartat 3.2.2, aquests assajos presenten diferents concentracions de sòlid (natural i calcinat), però amb una concentració de fòsfor constant de 9 mg/L, la present en l'aigua real procedent de l'EDAR Gandia-La Safor.

En la *Figura 26* es mostra el percentatge d'eliminació de fòsfor front a la relació inicial de fòsfor/bioadsorbent.

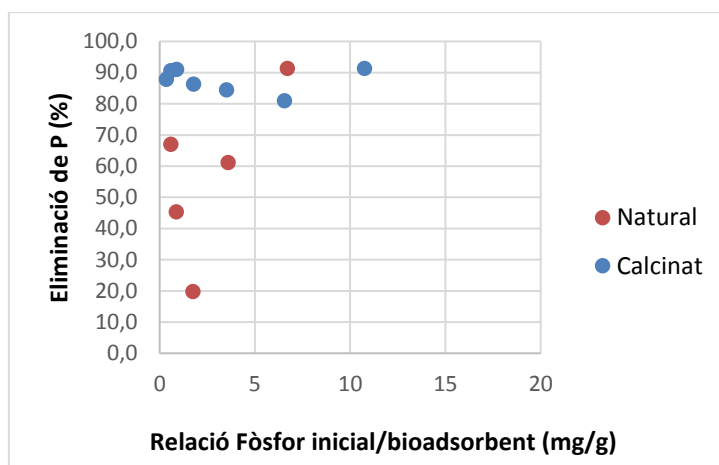


Figura 26: Resultats experimentals de l'eliminació de fòsfor front a relació inicial fòsfor/bioadsorbent del assajos de sòlid (natural i calcinat) en contacte amb l'aigua de l'EDAR.

Amb els resultats experimentals representats en la *Figura 26* podem observar que, amb el material natural, existeix una reducció de l'eliminació de fòsfor on els valors de la relació inicial fòsfor/bioadsorbent són més baixos, marcant una diferència clara entre el grau d'eliminació assolit pel material calcinat i el natural.

Aquestes dades poden comparar-se amb les de la *Figura 18*, que representa l'eliminació de fòsfor amb aigua sintètica, en aquest cas no hi ha molta diferència entre els valors d'eliminació del material natural i el calcinat. Aquesta reducció d'eliminació que presenta el material natural en l'aigua de l'EDAR pot ser donada per la influència d'altres materials presents en l'aigua, com són la matèria orgànica o altres nutrients, ja que aquests no estan presents en l'aigua sintètica.

En la *Figura 27* es representa el pH final front al percentatge d'eliminació de fòsfor:

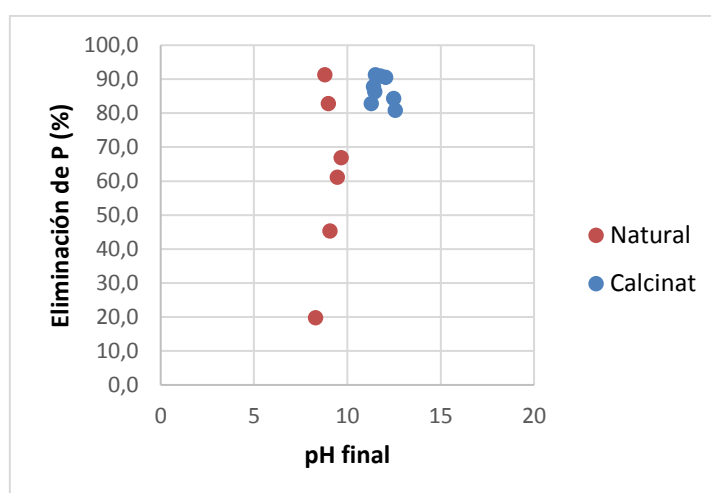


Figura 27: Resultats experimentals l'eliminació de fòsfor front al pH final del assajos de sòlid (natural i calcinat) en contacte amb l'aigua de l'EDAR.

Els valors de pH representats en la *Figura 27* són semblants als obtinguts en els assajos amb aigua sintètica. El pH de l'aigua en contacte amb el material calcinat assoleix valors al voltant de 8, mentre que l'aigua en contacte amb el material calcinat arriba fins valors de 12. Per tant, en aquest cas no existiren diferències entre els valors obtinguts amb d'aigua sintètica i els de l'EDAR.

Per tal de obtenir la modelització de l'equilibri d'adsorció de fòsfor amb aigua residual procedent de l'EDAR, s'ha procedit com en el apartat anterior (4.2.5), aplicant els models de Langmuir i Freundlich. Els resultats obtinguts s'han representat en la *Figura 28*, on es representa q_e front a C_e .

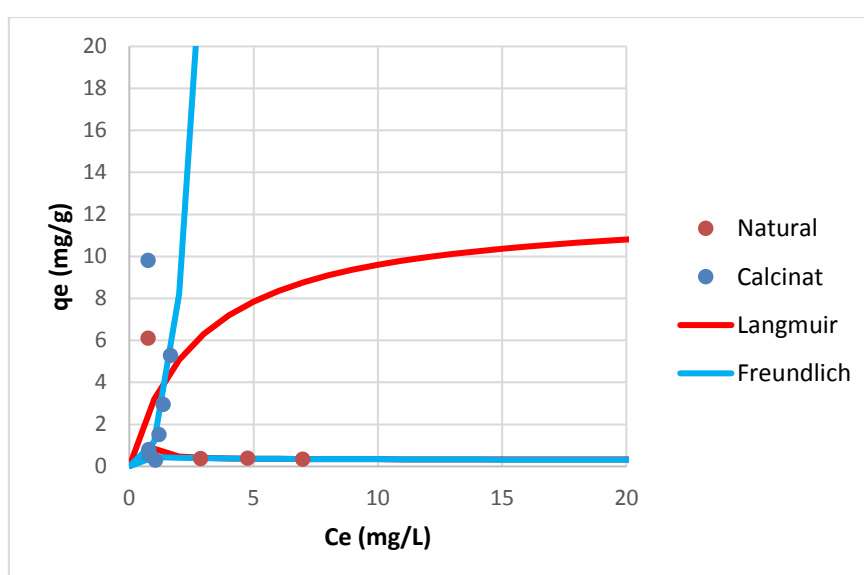


Figura 28: Resultats experimentals i modelització del fòsfor retés (q_e) front al fòsfor dissolt a l'equilibri (C_e) amb 10g/L de sòlid (natural i calcinat) amb l'aigua de l'EDAR.

Per tal de poder observar les diferències que existeixen entre els equilibris d'adsorció per als diferents tipus d'aigua estudiada, s'han comparat les seues isoterms de Freundlich. En les Figures 29 i 30 es representen els valors aquestes isoterms. En aquest cas es representen les isoterms amb aigua sintètica amb concentració de bioadsorbent de 5 i 10 g/L, i la obtinguda amb l'aigua de l'EDAR.

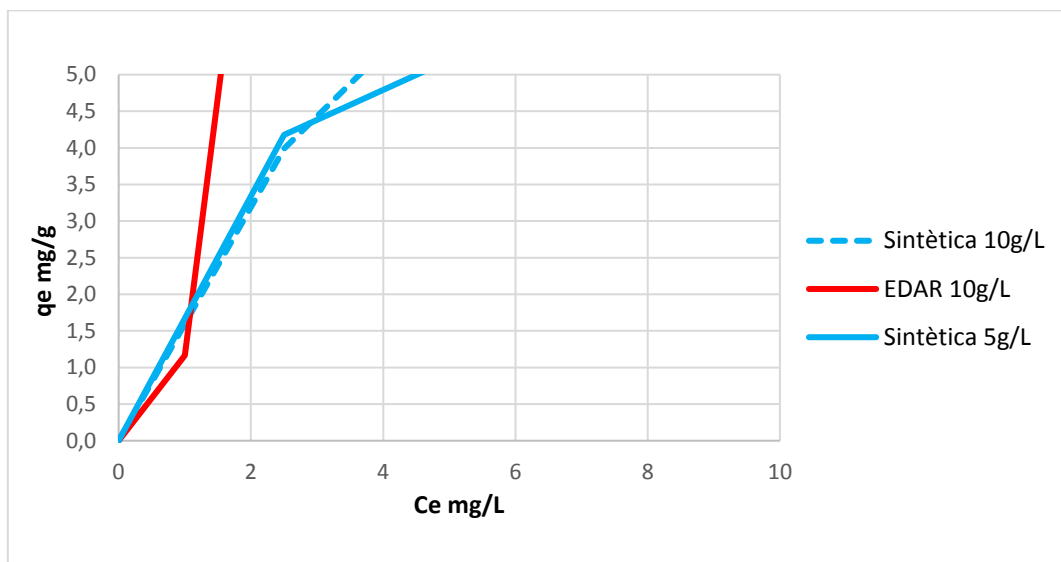


Figura 29: Modelització del fòsfor retés (q_e) front al fòsfor dissolt a l'equilibri (C_e) amb 5 i 10g/L de sòlid calcinat amb aigua sintètica i de l'EDAR

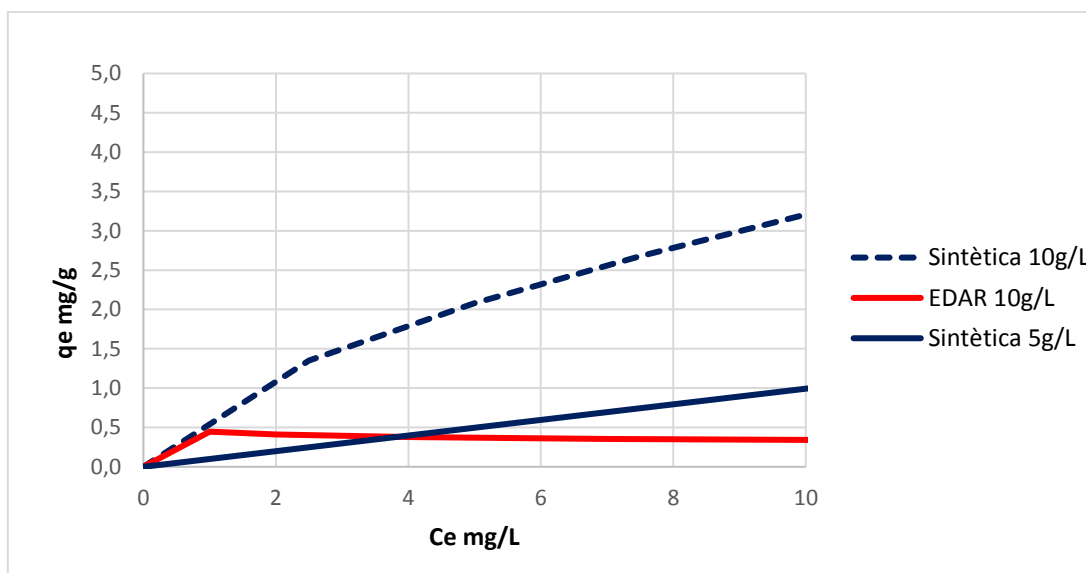


Figura 30: Modelització del fòsfor retés (q_e) front al fòsfor dissolt a l'equilibri (C_e) amb 5 i 10g/L de sòlid natural amb aigua sintètica i de l'EDAR

Pel que fa als resultats representats en les *Figures 29 i 30*, primerament podem observar com en els resultats amb el bioadsorbent calcinat (*Figura 29*) els valors d'adsorció amb aigua de l'EDAR i sintètica són més semblants, fins i tot podem observar com els valors obtinguts amb l'aigua de l'EDAR són un poc més elevats, és a dir, hi ha una major retenció de fòsfor per part del material calcinat amb l'aigua de l'EDAR. Pel que fa a als valors corresponents amb el material natural (*Figura 30*) s'aprecia una important diferència entre ells, podent observar com el valor de eliminació del bioadsorbent amb l'aigua de l'EDAR es veu reduït.

En la *Taula 9* s'exposen els paràmetres obtinguts amb l'aplicació de les isoterms de Langmuir i Freundlich:

Taula 9: Paràmetres obtinguts en la modelització amb la isoterma de Langmuir i Freundlich

Freundlich			Langmuir		
Paràmetres	Natural	Calcinat	Paràmetres	Natural	Calcinat
K_f	0.4471	1.1641	K_L	1.6109	0.3491
n	8.5470	0.3548	q_e	0.3202	12.3457
R^2	0.5890	0.9410	R^2	0.5410	0.0090

4.3.2 Estudi cinètic de la retenció de fòsfor

Després d'estudiar la capacitat de retenció del fòsfor present a l'aigua residual efluent de l'EDAR, s'ha procedit a estudiar la cinètica del procés de retenció. En este sentit, s'ha estudiat el procés cinètic de retenció de fòsfor de l'aigua de l'EDAR per part dels dos materials emprats en l'estudi (natural i calcinat). Aquest estudi s'ha realitzat comparant dues concentracions de bioadsorbent (5 i 10 g/L). A banda s'ha realitzat un estudi cinètic emprant aigua sintètica amb una concentració de fòsfor semblant a la present en l'aigua procedent de l'EDAR, per tal d'avaluar la influència de la resta de components de l'aigua sobre el procés cinètic de retenció.

Els resultats obtinguts s'han modelitzat emprant els models cinètics de pseudo-primer ordre i pseudo-segon ordre descrits a l'apartat 1.4.2 del present treball.

A partir de la linealització de les equacions cinètiques dels models, s'ha realitzat un ajust per regressió dels resultats experimentals, per tal de obtindre els paràmetres dels models. Al model de pseudo-primer ordre s'ha determinat la constant cinètica del procés (K_1) i la capacitat de retenció a l'equilibri (q_e). Al model de pseudo-segon ordre s'ha determinat la constant cinètica (K_2) i la capacitat màxima de retenció (q_e).

A continuació es mostren els resultats per a cadascun dels materials adsorbents emprats en l'estudi.

4.3.2.1 Material Natural

En la *Figura 33* s'ha representat la quantitat de fòsfor retés, q_t en mg/g, front al temps de contacte. Es pot observar que amb el material natural, l'augment de la concentració de sòlid afavoreix la retenció. En aquest cas, no s'aprecia una diferencia significativa entre l'aplicació a aigua residual real (EDAR) i sintètica.

Com s'ha indicat anteriorment, s'ha ajustat els models cinètics als resultats experimentals. En les *Figures 31 i 32* es mostren el resultats de la linealització a les equacions d'ajust 7 i 9 (indicades a l'apartat 1.4.2.1).

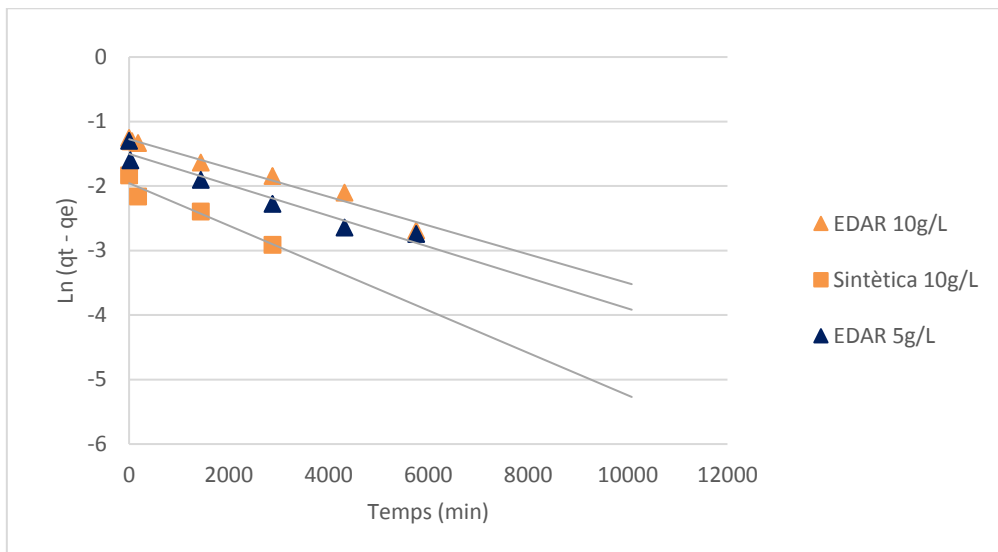


Figura 31: Ajust de les equacions linealitzades del model de pseudo-primer ordre amb material natural.

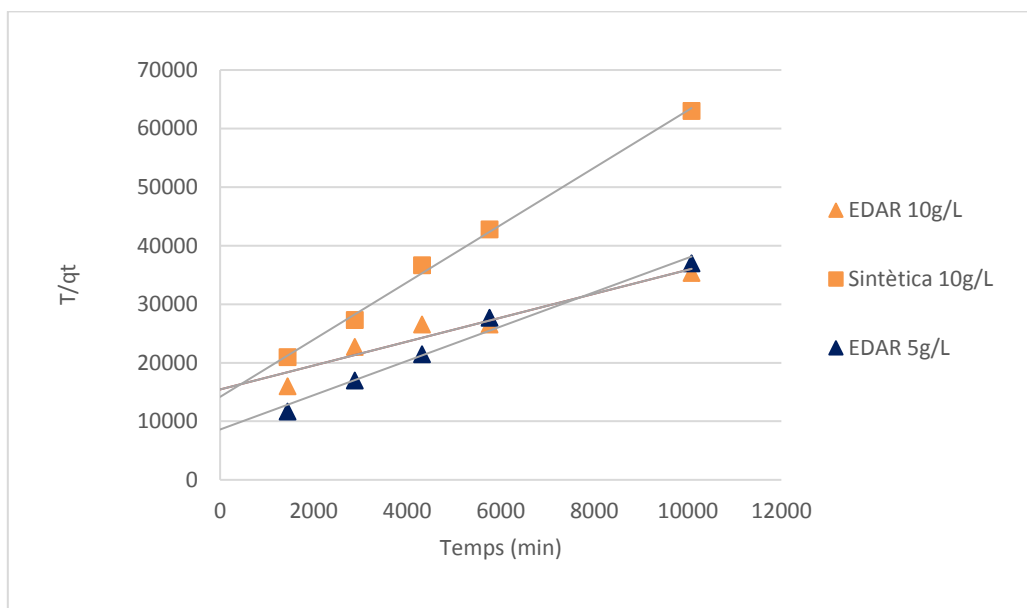


Figura 32: Ajust de les equacions linealitzades del model de pseudo-segon ordre amb material natural.

En la *Taula 10* podem observar els resultats dels paràmetres obtinguts després de l'ajust a les rectes (eq. 7 i 9) corresponents.

Taula 10: Paràmetres dels models de pseudo-primer ordre i pseudo-segon ordre per al material natural.

Model cinètic	Paràmetres del model	Tipus d'aigua i concentració del bioadsorbent		
		EDAR 5 g/L	EDAR 10 g/L	Sintètica 10 g/L
Pseudo-primer ordre	q_e (mg/g)	0.2227	0.2796	0.1415
	k_1 (min^{-1})	0.0002	0.0002	0.0003
	R^2	0.9461	0.9758	0.9368
Pseudo-segon ordre	q_e (mg/g)	0.3413	0.4895	0.2044
	K_2 (g/min)	0.0010	0.0003	0.0017
	R^2	0.9806	0.9304	0.9770

A continuació en la *Figura 33* es representa l'ajust cinètic dels dos models estudiats juntament amb els resultats experimentals:

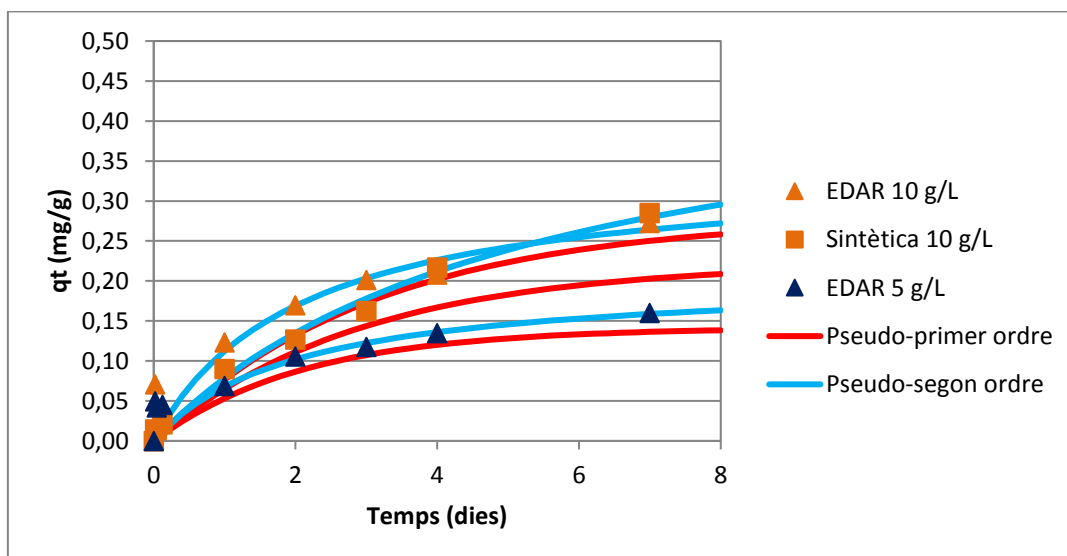


Figura 33: Ajust dels models de pseudo-primer ordre i pseudo-segon ordre a l'eliminació de fòsfor sobre material natural.

Es pot observar que, si bé, els models proporcionen un ajust raonable, el model de pseudo-segon ordre mostra un millor ajust de l'evolució cinètica observada experimentalment.

4.3.2.2 Material calcinat

S'ha desenvolupat el mateix estudi descrit anteriorment, però substituint el material natural pel material prèviament calcinat.

En la *Figura 36* s'ha representat la quantitat de fòsfor retés, q_t en mg/g, front al temps de contacte de l'aigua amb el bioadsorbent prèviament calcinat.

Es pot observar que el tractament previ del material augmenta la quantitat de fòsfor retés en tots els casos. En aquest cas s'observa un augment més significatiu al emprat una concentració de 5 g/L. A més, s'observa que l'eliminació de fòsfor en aigua real de l'EDAR es troba dificultada en comparació a una aigua sintètica de similar concentració de fòsfor.

En la *Figures 34 i 35* es mostra la linealització dels models cinètics i el seu ajust amb les equacions de linealització 7 i 9 (indicades en l'apartat 1.4.2.2).

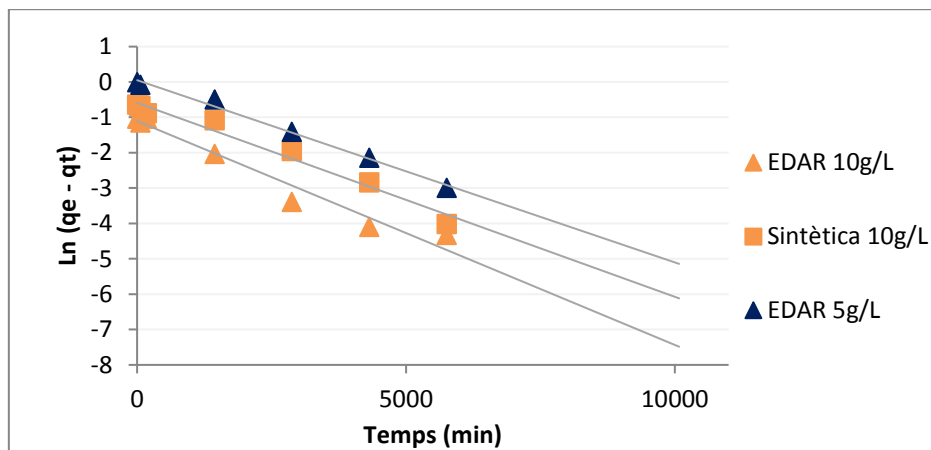


Figura 34: Ajust de les equacions linealitzades del model de pseudo-primer ordre amb material calcinat.

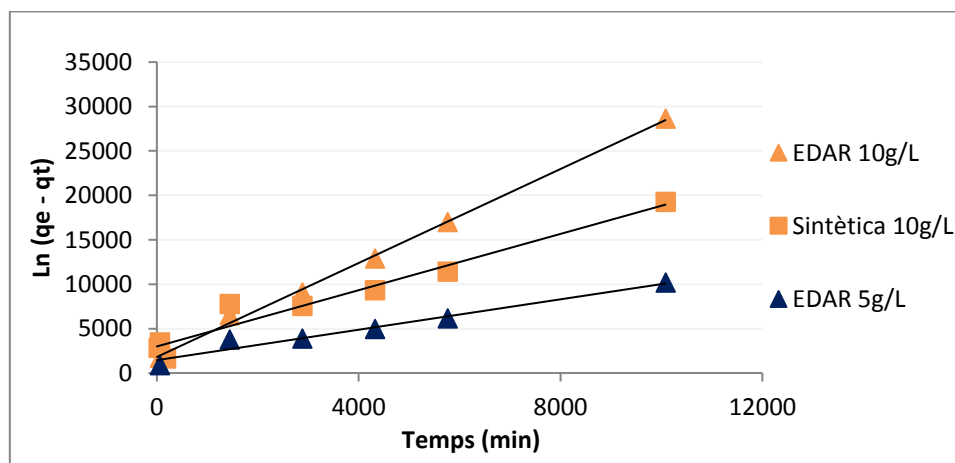


Figura 35: Ajust de les equacions linealitzades del model de pseudo-segon ordre amb material calcinat.

En la *Taula 11* es mostren els valors dels paràmetres obtinguts al ajustar els models als resultats experimentals:

Taula 11: Paràmetres dels models de pseudo-primer ordre i pseudo-segon ordre per al material calcinat.

Model cinètic	Paràmetre del model	Tipus d'aigua i concentració del bioadsorbent		
		EDAR 5 g/L	EDAR 10 g/L	Sintètica 10
Pseudo-primer ordre	q_e (mg/g)	0.5533	0.3308	1.0516
	k_1 (min^{-1})	0.0005	0.0006	0.0005
	R^2	0.9752	0.9656	0.9920
Pseudo-segon ordre	q_e (mg/g)	1.1686	0.3781	0.6315
	K_2 (g/min)	0.0005	0.0039	0.0008
	R^2	0.9650	0.9970	0.9560

Seguidament es representen en la *Figura 36* els ajustos de les dades de les experiències amb el material calcinat als models cinètiques en respecte al temps:

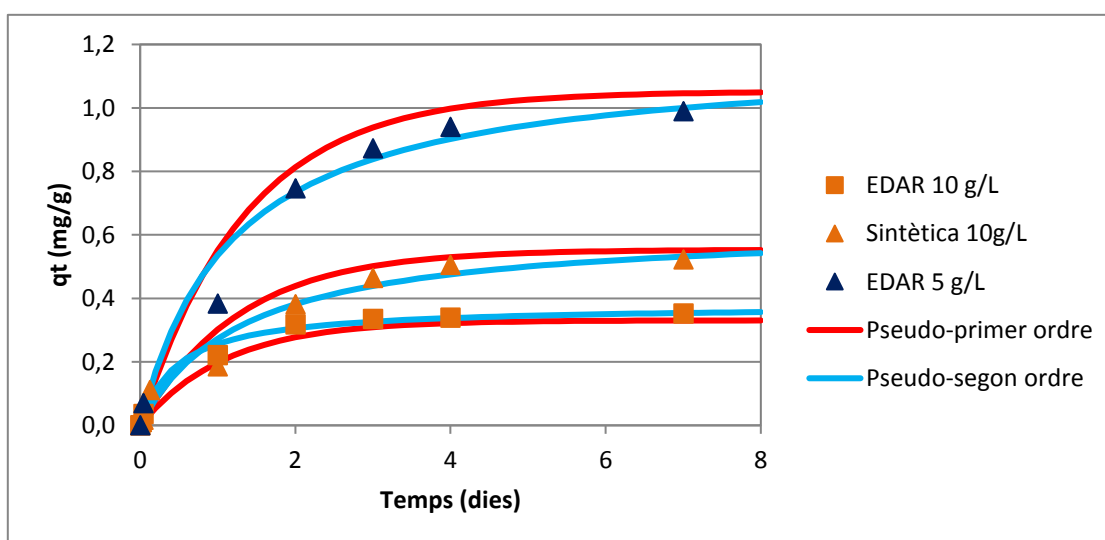


Figura 36: Ajust dels models de pseudo-primer ordre i pseudo-segon ordre a l'eliminació de fòsfor sobre material calcinat.

En aquest cas, al igual que amb el material natural, el model que millor s'ajusta és el de pseudo-segon ordre, si be els dos presenten un bon ajust dels resultats.

4.3.2.3 Columna

Per últim, s'ha dut a terme un estudi en continu, mitjançant l'ús d'una columna de llit fixe, per tal de comparar amb els resultats obtinguts en condicions de discontinu, així com per a avaluar l'aplicabilitat del tractament en un règim d'operació en continu. Aquest estudi únicament s'ha realitzat amb el material bioadsorbent natural. Els valors de les condicions experimentals emprades a l'estudi s'indiquen en l'apartat 3.2.4.

Per a aquesta part experimental, s'han estat analitzant els nivells de fòsfor i pH en l'aigua a l'eixida de la columna en interval de temps determinats fins a que s'ha observat una saturació del material present a la columna. Els resultats obtinguts s'han representat en les *Figures 37 i 38*:

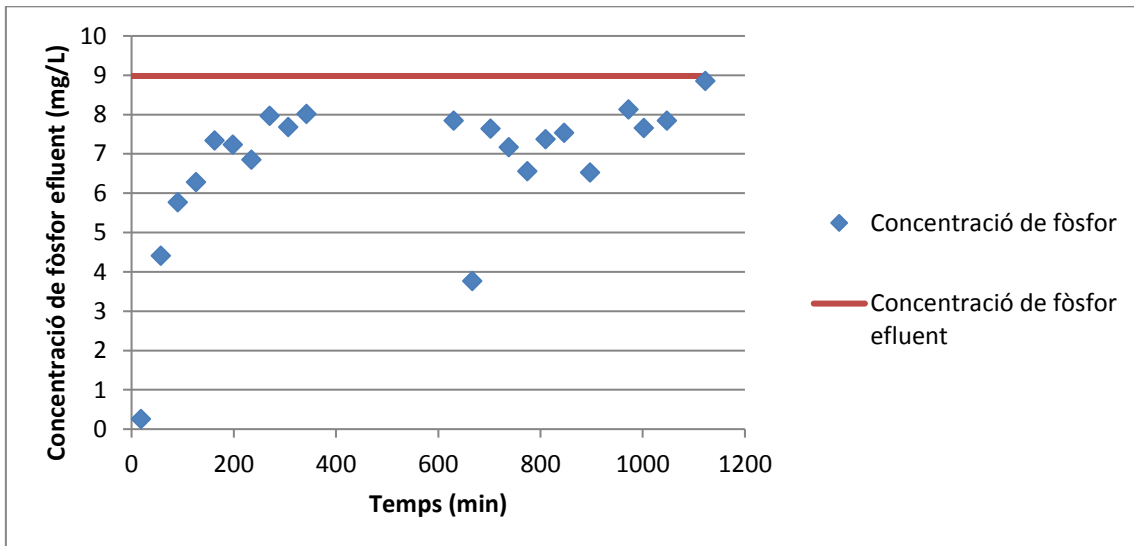


Figura 37: Concentració de fòsfor present en l'aigua d'eixida front al temps.

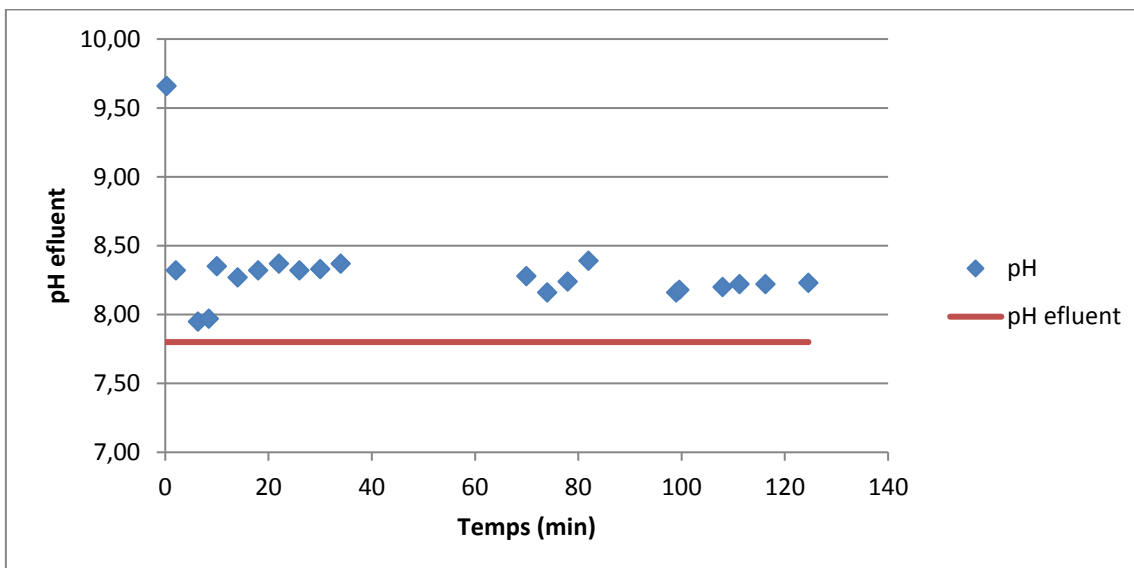


Figura 38: pH de l'aigua d'eixida front al temps.

Pel que fa a les dades de pH (*Figura 38*) s'assimilen a les obtingudes en els assajos en discontinu amb material natural, assolint valors al voltant de 8.3. Aquests valors son semblants als observats quan l'aigua es posa amb contacte amb el sòlid en règim discontinu.

Com es pot observar en la *Figura 37* s'ha obtingut un valor de saturació de la columna, corresponent amb un temps de, aproximadament, 1200 min. No obstant, la saturació completa s'ha establert en 2600 min., el que es correspon amb un nombre de 288 volums de llit. També podem observar que en el assaig els valor d'adsorció tenen tendència a pujar i baixar, aquest efecte podria donar-se degut a l'acumulació de fòsfor a l'interior de la columna, que provoca la precipitació del fòsfor, formant així aquesta tendència de pujades i baixades.

En la *Taula 12* es mostren els valors dels paràmetre obtinguts en l'assaig en continu.

Taula 12. Paràmetres del assaig en continu amb material natural i aigua de l'EDAR

Paràmetre	Valor
Cabal	0.85 mL/L
Massa del sòlid	12.14 g
Volum columna	11.8 mL
Porositat	0.65
Nº de llits saturació	288
Temps saturació	2600 min

Tenint en compte el valor d'eliminació que assoleix la columna, podem dir que s'aconsegueixen valors semblants als mostrats en el equilibri i les cinètiques. A continuació, en la *Taula 13* es mostren els valors obtinguts en els diferents assajos d'equilibri, cinètiques i columna.

Taula 13: Valors d'eliminació de la columna, equilibri i cinètiques amb aigua de l'EDAR i amb material natural.

Paràmetre	Valor (mg/g)
Columna	0.22
Equilibri	0.32
Cinètica	0.28

Donat que les tasses d'eliminació observades en el tractament en continu i discontinu per al material emprat son similars, podríem considerar que el tipus de tractament no afectaria de forma important en el rendiment del procés. Així, donat que únicament s'ha assajat amb en columna amb el material que menys nivell d'eliminació presenta, podríem considerar que amb el material calcinat augmentaria el rendiment d'eliminació en un ordre semblant al observat en els assajos en discontinu.

5. Conclusions

Després de les experimentacions realitzades en aquest estudi s'ha arribat a diferents conclusions, que reafirmen els resultats experimentals comentats en el apartat anterior. En aquest apartat s'exposen les conclusions extretes de l'estudi.

- El residu de les closques de bivalves presenten una càrrega positiva, degut a la seua capacitat de protonació, el que resulta favorable per a l'adsorció de fòsfor. La calcinació prèvia del residu augmenta aquesta capacitat. Les dos formes del residu presenten un pH de punt isoelèctric 12.6.
- L'ús com a bioadsorbent de residu de closques de bivalves, aconsegueix eliminar quantitats superiors al 60% del fòsfor present, aquesta eliminació s'incrementa fins al 90% quan la relació fòsfor-bioadsorbent es reduïda. El tractament previ de calcinat del residu augmenta el grau d'eliminació, situant-se per dalt del 90%.
- El procés de retenció de fòsfor es degut a la combinació de processos d'adsorció i precipitació. Aquest últim és especialment notable per al residu calcinat, degut a la seua alta capacitat de regular el pH i situar-lo en valors superiors a 12, afavorint-se així la precipitació del fòsfor.
- Al reduir-se la concentració de bioadsorbent (de 10 a 5 g/L) s'aprecia una reducció en la seua capacitat per a retindre el fòsfor. No obstant, les eliminacions continuen mostrant-se elevades per al residu calcinat.
- La eliminació de fòsfor està condicionada pel pH inicial de l'aigua. No obstant, l'elevada capacitat de regulació del pH per part dels sòlids aconsegueix que aquest efecte siga apreciable per a aigües amb pH molt àcid (inferior a 2), que no és habitual a les aigües residuals urbanes.
- La concentració de fòsfor no es mostra especialment significativa en el procés de retenció mostrant un similar resultat. No obstant l'increment de la relació fòsfor-bioadsorbent afavoreix els processos de precipitació multiplicant així la capacitat de retenció per part d'aquests bioadsorbents.
- Els models de Freundlich i Langmuir s'ajusten bé a l'equilibri d'adsorció de fòsfor sobre residu de closques de bivalves.
- La capacitat d'eliminació del fòsfor present a una aigua residual real es inferior, en comparació a la d'una aigua sintètica degut a la presència d'altres elements que dificulten i disminueixen l'adsorció de fòsfor al residu. No obstant, les eliminacions superen el 80% al emprar el residu calcinat.
- El procés cinètic d'adsorció de fòsfor sobre closques de bivalves es pot representar mitjançant un model cinètic de pseudo-segon ordre. El procés cinètic es completa després de 4 dies.
- L'aplicació del procés en continu presenta una capacitat de retenció similar a les observades en discontinu, tant als estudis d'equilibri com cinètics. Per al residu natural l'eliminació es situaria en un valor de 0.22 mg P/g i el llit es saturaria després de tractar uns 1200 volums de llit.

6. Bibliografia

- Acevedo Juárez, B. (2016). *Estudio y modelación matemática del cambio metabólico de las bacterias responsables de la eliminación biológica del fósforo en el tratamiento de aguas residuales*. València: Universitat Politècnica de València.
- Barat Baviera, R. (2004). *Study of biologically induced phosphorus precipitation during wastewater treatment*. EEUU: Univesitat Politècnica de València.
- Cabe, M., i Warren, L. (1998). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. 4 Edición, Mc Graw-Hill.
- Chen, J., Cai, Y., Clark, M., i Yu, Y. (2013). *Equilibrium and Kinetic Studies of Phosphate Removal*. Jeongmin Hong, University of California, Berkeley, United States of America.
- Gregori, M. I. (2014). *Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos*. Barcelona: Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona.
- Liu, Y. (2008). *Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics*. Separation and Purification Technology.
- Metcalf, E. (2003). *Inc., Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill.
- Novoa, J. F. (2015). *Utilización de lodos rojos como adsorbentes*. A Coruña: Universidad da Coruña.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., i Ahmad, A. (2010). *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review*. *Journal of Hazardous Materials*.
- Ryding, S., i Rast, W. (1992). *El control de la eutrofización en lagos y pantanos*. Madrid y UNESCO, París: Ediciones Pirámide.
- Tchobanoglous, G. a. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment disposal and reuse*. New York: Metcalf and Eddy Incorporated.