

INGURUMEN INGENIARITZAKO GRADUA

GRADU AMAIERAKO LANA

KOBRE BERRESKURAPENA BIOMEKANIZAZIO PROZESUEN HONDAR-DISOLUZIOETAN

Ikaslea: García, Peña, Josu

Zuzendaria (1): Barona, Fernández, Astrid

Zuzendaria (2): Gallastegui, Ruiz de Gordo, Gorka

Kurtsoa: 2018-2019

Data: Bilbo, 2019ko ekainaren 27a

Laburpena

Gaur egun, industria prozesu guztietan hondakinak sortarazten dira eta hondakin horiek zuzen tratatzea eta kudeatzea gizartearen erronka handia da. Produktu desberdinak ekoizteko mikroorganismoak erabiltzen dituzten prozesu bioteknologikoen artean, biomekanizazioa aipa daiteke, eta beste teknologia batzuetan bezala, honetan ere hondakinak sortarazten dira. Mekanizazio biologikoan, metalezko (kobrezko) piezak era biokimikoan mekaniza daitezke, mikroorganismoek oxidatzaile kimikoa etengabe birsortuko dutela. Baina, disoluzioan metalaren (kobreak) kantitatea gero eta handiagoa izango da eta horrek biomasaren aktibitatea kaltetuko du. Disoluzio horrek oxidatzaile kimikoa birsortzeko ahalmena galtzen duenean (eta beraz agortu egiten denean), lehendabizi iragazi egin behar da suspentsioan dauden mikroorganismoak kentzeko, eta gero likidoa tratatu edo "garbitu" egin behar da. Isuri baino lehenago, oso metal balioetsua den kobrea berreskuratzeko aukera bi aztertu dira lan honetan.

Beraz, lan honen helburu nagusia, biomekanizazio prozesuen hondar-disoluzioetatik kobrea berreskuratzeko alternatiba bi aztertzea da; hala nola, hauspeakuntza zatikatua eta berreskurapen elektrolitikoak. Horrela, bioteknologia horretan sortarazitako hondakina, alde batetik, errekurtsua izan dadin eta bestetik tratamendu jasangarria eduki dezan ekarpena egin nahi da. Bidez batez, bioprozesu horrek industria mailan aplikatzeko dituen oztopoetariko batzuk gainditzeko irtenbidea eskainiko da.

Laborategiko entseguak burutzeko, biomekanizazioan agorturiko disoluzioak simulatzen dituen ingurune sintetikoak prestatu da (disoluzio erreala kasuan aurretik mikroorganismoak iragazi egin beharko ziren). Gehiengo konposatuak (CuSO_4 , FeSO_4 eta $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) disolbatu ostean, pH-a azidifikatu da, hauspeakin (jarosita) erako galerak ekiditeko. Jarraian, hidrogeno peroxidoa (H_2O_2) erabiliz, ioi ferrosoa (Fe^{2+}) ioi ferrikora (Fe^{3+}) oxidatu da, ondorengo tratamenduak aplikatu ahal izateko.

Hauspeakin zatikatuari dagokionez, hondar-disoluzioaren pH-a bi pausotan igo da sodio hidroxidoaren (NaOH) erabiliz; lehendabizi, 4,0-ra burdina hauspeatzeko, eta gero, 11,0-ra kobrea hauspeatzeko. Lehenengo pH-aren aldaketari esker, burdinaren % 99,5a baino kantitate handiagoa ezabatu da disoluziotik, kobreak galera mespretxagarria izanik. Pauso honetako hauspeakina kaltzinatu ostean lortutako konposatua hematita sintetikoak (Fe_2O_3) izan da (produktu horren merkatu balioa ez da adierazgarria). Beste alde batetik, pH-a 11,0 denean, kobreak ezabapena ere kuantitatiboa (% 99,5a baino altuagoa) izateaz gain, balio ekonomikoa duen kobrezko konposatu bat lortu da; hau da, hondakin disoluzio litroko 10,02 g tenorita (CuO) lortu dira. Amaierako disoluzioan geratzen diren metalen (Fe^{3+} eta Cu^{2+}) kontzentrazioa oso baxua izatea lortu da, nahiz eta sulfatoen edukia oraindik ere altua izan. Tratamendu aukera honetan, erabiltzen den erreaktibo bakarra NaOH da, eta gastu energetikorik altuena kaltzinazio-prozesuari dagokio (3 €/L).

Elektrolisiaren bidezko kobre berreskurapenari dagokionez, lehenengo pausoa burdina hauspeatzea da, pH-aren balioa 4,0ra igota. Izan ere, 1 g Cu^{2+} /L baino gehiago duten disoluzioen kasuan, burdina aurretik hauspeatu behar da derrigorrez, Fe^{3+} katioien presentziak energia elektrikoaren kontsumoa igotzen duelako eta disolbaturiko kobreak berreskurapena oztopatzen duelako. Korrante intentsitate konstantepeko saiakuntzetan zein tentsio konstantepeko saiakuntzetan antzeko emaitzak lortu dira; kasu bietan berreskuratutako kobreaken kantitatea % 97a baino altuagoa izan da; hots, 7 g Cu^0 litroko. Prozesu honetan lortutako azpiproduktua, bigarren mailako lehengaien merkatuan saltzeko balio duen kobre elementala izan da, baina elektrizitatearen gastua altua izan da (15,7 €/L).

Biomekanizazioaren disoluzio agortuak tratatzeko hauspeakuntza zatikatua zein elektrolisia aplikatuta, kobreaken berreskurapen efizientzia oso altua izan da. Kasu bietan, ekipamendua sinplea da eta bukaerako disoluzioen metalen edukia oso baxua, alde aurretiko burdinaren hauspeakuntza derrigorrezko pauso komuna izanik. Antzeko balio ekonomikoa duten kobrezko produktu bi lortu arren, elektrolisiaren gastu energetikoa 5 aldiz handiagoa da beste aukerarena baino. Ondorioz, hauspeakuntzaren bidezko berreskurapena tratamendurik bideragarriena da.

Disoluzio agortuak tratatzeko etorkizun handiko beste aukera batzuk ere badaude; esate baterako, oinarri biopolimerikoa duten mintzetan zeharreko iragazketa. Teknika hori da bereziki lan honen jarraipena den beste GrAL baten ikerkuntz-gaia da.

Resumen

En la actualidad todos los procesos industriales generan algún tipo de residuo y el tratamiento y la gestión de dichos residuos entrañan grandes retos. Entre los procesos biotecnológicos utilizados en la fabricación de diversos productos, se puede destacar el biomecanizado. Al igual que en otras tecnologías, el biomecanizado también origina residuos que requieren tratamiento. A través de esta técnica se mecanizan piezas metálicas (de cobre) en un medio donde los microorganismos regeneran continuamente el oxidante químico. Sin embargo, la cantidad de metal (cobre) que pasa a la disolución es progresivamente mayor con el tiempo y este hecho perjudica la actividad de la biomasa. Cuando esta actividad no es suficiente para la regeneración y se considera que la disolución está agotada, primeramente, se debe filtrar para eliminar los microorganismos en suspensión, y posteriormente, el residuo líquido debe ser tratado.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de dos alternativas para la recuperación de cobre en disoluciones agotadas que provienen de procesos de biomecanizado; en concreto se han analizado la precipitación fraccionada y la recuperación electrolítica. Se pretende que el residuo generado en el proceso biotecnológico pueda ser considerado un recurso, y que tenga un

tratamiento sostenible, con el fin de contribuir a la aplicación a escala industrial del mecanizado biológico.

Para realizar los ensayos de laboratorio, se ha elaborado un medio sintético que simula las disoluciones agotadas del proceso a estudio (en disoluciones reales sería necesaria una filtración previa para eliminar la biomasa en suspensión). Después de disolver los compuestos mayoritarios (CuSO_4 , FeSO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), debe acidificarse el pH para evitar pérdidas en forma de precipitados (jarosita). A continuación, se oxida el ion ferroso (Fe^{2+}) a ion férrico (Fe^{3+}) utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2), antes de proceder al tratamiento principal.

En relación a los ensayos de precipitación fraccionada, el pH de la disolución se incrementa en dos etapas mediante hidróxido de sodio (NaOH); inicialmente a 4,0 para precipitar el hierro, y en una segunda etapa a 11,0, precipitando el cobre. La recuperación de hierro en la primera etapa es superior al 99,5 %, siendo la pérdida de cobre despreciable. Tras calcinar el precipitado obtenido en este paso, se ha identificado como hematita sintética (Fe_2O_3), cuyo valor de mercado no es relevante. Por otra parte, la recuperación de cobre en la segunda etapa, además de ser cuantitativa (más del 99,5 %), aporta un subproducto de valor económico razonable, como es la tenorita sintética (CuO). Por cada litro de disolución se obtienen 10,02 g de tenorita. Finalmente, se obtiene una disolución cuya concentración de iones metálicos (Fe^{3+} eta Cu^{2+}) es muy baja, a pesar de que el contenido de sulfatos sigue siendo alto. El único reactivo utilizado en este procedimiento es el NaOH , y el gasto energético más importante es el relativo al proceso de calcinación (3 €/L).

Para la recuperación de cobre por electrólisis, primeramente, es necesario precipitar el hierro, incrementando el pH a 4,0, tal y como se ha realizado en el estudio anterior. En las disoluciones con una concentración de Cu^{2+} superior a 1 g/L el hierro debe ser precipitado previamente, debido a que la presencia de iones Fe^{3+} aumenta el consumo de energía eléctrica y obstaculiza la recuperación del cobre en disolución. Tanto los resultados obtenidos a intensidad de corriente constante como los registrados a tensión constante han sido muy similares, habiendo logrado en ambos casos una recuperación de más del 97 %; concretamente, 7 g/L de cobre elemental (Cu^0). Este producto tiene salida en el mercado de materias primas secundarias, aunque cabe destacar que el gasto de energía eléctrica (15,7 €/L) es mucho muy alto en comparación con el beneficio que pueda obtenerse de la venta de dicho subproducto.

En el tratamiento de las disoluciones agotadas de procesos de biomecanizado, la eficiencia de la recuperación del cobre es muy alta tanto mediante precipitación fraccionada como mediante electrólisis. En ambos casos, el equipamiento es simple, el contenido final de metales que queda en disolución es muy bajo y es necesaria la precipitación del hierro como paso previo a la recuperación de cobre. Mientras que el valor económico que puede adquirirse a través de la venta de los subproductos de ambas alternativas es muy similar, el gasto derivado del consumo de energía

eléctrica en la electrólisis es 5 veces mayor al gasto energético del proceso de calcinación. Por lo tanto, la recuperación de cobre mediante precipitación fraccionada es el tratamiento más viable entre las dos opciones estudiadas.

A su vez, también existen otras vías de tratamiento de estas disoluciones agotadas, por ejemplo, la filtración por medio de membranas de base biopolimérica. Precisamente esta técnica será el objeto de estudio de un próximo trabajo de fin de grado (TFG), que será continuación del presentado en este documento.

Abstract

At the present time, all industrial processes produce wastes whose management is a major challenge to protect the planet. Biomachining is a biotechnological process that uses microorganisms to obtain new products and, just like any other technology, it generates wastes. Biomachining allows metallic (copper) pieces to be machined biochemically, whilst chemical oxidant is continuously regenerated by microorganisms. Nevertheless, the metal concentration (copper) in the solution will increase throughout time and this will halt the biomass activity. When the solution loses its capacity to regenerate the chemical oxidant, it is considered to be depleted and the suspended microorganisms have to be removed from the solution by filtration. Subsequently, the liquid must be treated or “cleaned”.

The main objective of this work is to study two alternatives to recover copper from the waste solution generated in the biomachining process; namely, fractionated precipitation and electrochemical recovery. Thus, this waste solution could be considered a “source” (rather than a waste), its treatment could be environmentally friendly and, consequently, the implementation of this biotechnology at industrial level could be enhanced.

In order to carry out the laboratory experiments, a synthetic medium simulating real depleted solutions was prepared (in real solutions a previous filtration of the microorganisms is required). After dissolving the major components (CuSO_4 , FeSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), pH was acidified to avoid metal losses due to jarosite precipitation. Next, hydrogen peroxide (H_2O_2) was added to oxidise ferrous ions (Fe^{2+}) into ferric ions (Fe^{3+}) before proceeding to the main treatment.

Regarding fractionated precipitation, the pH of the solution was increased in two steps using sodium hydroxide (NaOH); first, iron was precipitated at pH 4,0, and then, copper, at pH 11,0. After the first pH increase, more than 99,5% of the total iron was removed from the solution, while copper loss was deemed negligible. The calcined precipitate obtained in this step was identified as synthetic hematite (Fe_2O_3) (its market value is not remarkable). When the pH value was increased to 11,0 for copper precipitation, the metal removal from the solution achieved in this step was also higher than 99,5%.

The precipitate obtained was calcined and identified as tenorite, yielding 10,02 g tenorite (CuO) per liter solution. The metal (Fe^{3+} and Cu^{2+}) concentration remaining in the final solution was very low, despite sulfide content being fairly high. NaOH was the only chemical required in this treatment and the most relevant cost was related to the energy consumption during calcination process of the precipitates (3 €/L).

Regarding the electrochemical recovery of copper, the pH of the solution had to be increased to 4,0 before electrolysis was performed. This requirement was justified on the basis that when Cu^{2+} concentration in solution is higher than 1 g/L Cu^{2+} , Fe^{3+} ion presence is known to boost the electric consumption and hinder copper recovery. More than 97% of copper was removed from the solution, both at constant current and constant voltage experiments, rendering a final production of 7 g Cu^0 /L. The product obtained (Cu^0) had a reasonable value at the secondary raw materials market. Nevertheless, energy consumption was very high (15,7 €/L), and revenues obtained from selling this product do not cover treatment expenditures.

The recovery efficiency of copper by fractionated precipitation and electrolysis was very high. The simple equipment required, the low metal concentration in the final solution and the need to previously precipitate iron are common features of the two alternatives studied in this work. Despite the two products' market value being very much alike, the energy consumption of the electrochemical recovery was 5-fold higher in comparison to the fractionated precipitation. Therefore, the latter was concluded to be the most viable option.

Further studies on other treatment alternatives could include the filtration of these solutions through biopolymeric based membranes. Thus, being complementary to this study, another experimental work focused on this promising technique is currently under development.

Hitz gakoak

Biomekanizazioa

Kobrearen berreskurapena

Disoluzio agortuen tratamendua

Hauspeatze zatikatua

Berreskurapen elektrokimikoa

Aurkibidea

1. SARRERA	1
2. TESTUINGURUA	2
3. HELBURUAK	2
4. LANAREN ONURAK	3
5. AURREKARIAK	3
5.1 – KOBRE METALAREN GARRANTZIA	3
5.2 – BIOLIXIBIAZIOA ETA BIOMEKANIZAZIOA	10
5.3 – AGORTURIKO DISOLUZIOAK	13
5.4 – ISURKETEN LEGEDIA ETA INGURUGIROAN ERAGINDAKO EFEKTUAK.....	14
6. ALTERNATIBEN ANALISIA: KOBREA BERRESKURATZEKO METODOAK	18
6.1 – HAUSPEATZE BIDEZKO BERRESKURAPENA	18
6.2 – BERRESKURAPEN ELEKTROKIMIKOA	20
6.3 – MINTZEN BIDEZKO BERRESKURAPENA	24
6.4 – ADSORBATZAILEEN BIDEZKO BERRESKURAPENA.....	26
6.5 – BESTE BATZUK	28
6.6 – AUKEREN LABURPENA	28
7. METODOLOGIA ETA EMAITZAK	29
7.1 – DISOLUZIO SINTETIKOAREN PRESTAKUNTZA.....	29
7.1.1. Disoluzio sintetikoaren aurretratamendua	32
7.2 – HAUSPEAKUNTZA	33
7.2.1 Sarrera	33
7.2.2 Prozedura	33
7.2.3 Emaitzak	34
7.2.4 Ondorioak.....	39
7.3 ELEKTROLISIA	40
7.3.1 Sarrera	40
7.3.2 Prozedura esperimentalak	42
7.3.3 Emaitzak	44
7.3.4 Ondorioak.....	48
8. PLANIFIKAZIOA	49
9. AURREKONTUA	52
10. AZKEN ONDORIOAK	55
BIBLIOGRAFIA	58

ERANSKINAK	65
I. PERKIN ELMER ANALYST 100 ABSORTZIO ATOMIKOKO ESPEKTROMETROAREN GIDA KOBREA NEURTZEKO	65
II. MUFLAREN GIDA (NABERTHERM – MUFFLE FURNACE L)	67
III. ICP-OES GIDA.....	68
IV. X - IZPIEN DIFRAKTOGRAMAK.....	72
V. SEGURTASUN KIMIKOKO FITXA INTERNAZIOANAK	79

Irudien zerrenda

1. irudia. Ikerkuntz-proiektu nagusian parte hartzen duten erakunde guztien logoa.....	2
2. irudia. Kobrearen prezioa Londreseko metal burtsan (LME, 2019).....	5
3. irudia. Kobrearen prezioa Londreseko metal burtsan azken hamarkadan (LME, 2019).	5
4. irudia. Mea nagusien ekarpena munduko kobre produkzioan (goialdean) eta munduko kobre produkzioa herrialdeekiko (behealdean).	6
5. irudia. Pirometalurgia bidezko kobre berreskurapena sulfuro meetatik (Mishra et al. Lecture Notes).....	7
6. irudia. PCBen hidrometalurgia bidezko kobre prozesaketaren diagrama (Iturria: Castro eta Martins, 2009).....	9
7. irudia. Pauso nagusiak biosortzio prozesuan (Iturria: Cleide et al., 2015).....	9
8. irudia. Kobre pieza batean biomekanizazioaren mekanismoa (Díaz-Tena et al., 2016).....	12
9. irudia. Estatuko indarreko ur-legediaren dokumentua.	16
10. irudia. Laborategian lortutako kobrezko hauspeakin bat.....	19
11. irudia. Erredukzio potentzial estandarrak: Erredukzio erdierreakzioak eta euren elektrodo potentzial estandarrak 25°C-tan.	21
12. irudia. Elektrolisiaren eskema.....	24
13. irudia. Mizelez goretsitako ultrafiltrazioaren eskema grafikoa. (Schwarze, 2017).	25
14. irudia. Mizelez goretsitako ultrafiltrazioan eragiten dute parametroen sailkapena (Yaqub eta Lee, 2018).....	25
15. irudia. Hasierako ingurune sintetikoa.....	30
16. irudia. AAS (Perkin Elmer AAnalyst 100) eta IPC-OES (Perkin Elmer Optima 2000 DV) ekipoa. I. eranskinean ekipamendu hauek maneiatzeko gida aurki daiteke.....	31
17. irudia. Disoluzio sintetiko agortuen hasierako parametroak.	32
18. irudia. Ioi ferrosoa oxidatzeko muntaia (ezkerr.). Potentzialaren aldaketa denboran zehar hidrogeno peroxidoa gaineratu zenean (eskuin.).	32
19. irudia. Hauspeakuntza bidezko kobre berreskurapenaren diagrama.	34

20. irudia. a- A disoluzioa NaOH-a botatzen den heinean; b- A disoluzioaren lehenengo hauspeakina iragazteko sistema; c- B1 likidoa	34
21. irudia. pH eta errebox potentzialaren aldaketa burdina hauspeatzean.....	35
22. irudia. Burdina hauspeatzeko prozeduraren eskema.....	35
23. irudia. H1 hauspekainaren termograbitometriaren emaitzak. Ezkerreko irudia: pisu galera denboran zehar; eskumako irudia: pisu galeraren abiadura denboran zehar.....	36
24. irudia. B2 disoluzioaren hauspeakinaren eta hondakin lehorren identifikazio diagrama.....	37
25. irudia. pH eta errebox potentzialaren aldaketa kobrea hauspeatzean.....	37
26. irudia. Elektrolisi bidezko kobre berreskurapenaren eskema.....	40
27. irudia. IKA ELEKTROLYSE EN 500 elektrolisi ekipoa.....	42
28. irudia. LSCI ACS-160 elektrolisi ekipoa.....	43
29. irudia. Intentsitatearen bilakaera tentsio konstanteko saiakuntzan.....	45
30. irudia. Disoluzioaren kolore aldaketa $t = 0, 6$ eta 30 minutuetan ($V=kte$).....	45
31. irudia. Potentzial-diferentziaren bilakaera intentsitate konstanteko saiakuntzan	46
32. irudia. Disoluzioaren kolore aldaketa $t = 0, 5$ eta 20 minutuetan ($I=kte$).....	46
33. irudia. Proiektuaren Gantt diagrama.....	49

Taulen zerrenda

1. taula. Kobrearen propietateak (The World Copper Factbook, 2018).....	4
2. taula. 9K salda likidoaren konposizioa (Silverman eta Lundgren, 1959)	13
3. taula. Ingurune sintetikoaren hasierako konposizioa (Díaz-Tena et al., 2017).....	14
4. taula. Metal astunen ezabapen alternatiben abantaila eta desabantaila nagusiak (Ahmaruzzaman (2011) -tik moldatua)	29
5. taula. Disoluzio sintetikoaren osagaiak eta litro bat disoluzio prestatzeko kantitateak	30
6. taula. Hauspeakuntza prozesuko etapa ezberdinetako disoluzioen datu esanguratsuak.....	36
7. taula. Kobrearen bilakaera hauspeakuntza prozesuan zehar.....	38

8. taula. Disoluzioaren ezaugarriak.....	43
9. taula. Elektrolisiaren hasierako baldintzak.....	44
10. taula. Platinoko elektrodoen pisua elektrolisi saiakuntzen etapa ezberdinetan.....	47
11. taula. Kobrearen balantzea elektrolisi prozesuan	47
12. taula. Informatika ekipoen eta ekipo instrumentalen amortizazioen kalkulurako datuak.....	52
13. taula. Aurrekontua partidetan xehatuta.....	53
14. taula. Aurrekontuaren laburpena.....	54

Akronimoak

AENOR: Espainiako Normalizazio eta Ziurtapen Erakundea	LME. London Metal Exchange
BBUP: Bilbao Bizkaia Ur Partzuergoa	MER: Metal erauzte ratioa
EB: Europar Batasuna	MEUF: Micellar Enhanced Ultrafiltration
EBL: Emisio balio limitea	OEEH: Osagai elektriko eta elektronikoen hondakinak
EDTA: Etilendiaminotetraazetikoa	PCB: Printed Circuit Board
EHU: Euskal Herriko Unibertsitatea	PEUF: Polymeric Enhanced ultrafiltration
GrAL: Gradu Amaierako Lana	UF: Ultrafiltrazioa

1. Sarrera

Baliabide naturalen erabilera jasangarria gizakiaren etorkizuneko garapenerako ezinbestekoa izango da. Gaur egungo testuinguru soziopolitikoan ekonomiari ingurumenari baino garrantzia handiagoa ematen zaion arren, XXI. mendea aurrera joan ahala jasangarritasuna ez da aukera izango, baizik eta beharrezana.

Hurrengo hamarkadetan erronka berriak aurkeztuko dira mundu mailan, besteak beste: kontrol gabeko biztanleria igoera, berotze globala, berdintasun ezaren areagotzea, baliabide naturalen eskasia, kutsadura (atmosfera, lurzoruen kutsadura eta ur-kutsadura) eta hondakinen kudeaketa. Azken honi aurre egiteko, materialen optimizazioa eta ekoizpen hautabide desberdinen kudeaketaz aparte, ardura handikoa izango da hondakinen birziklapena eta bizi zikloaren analisia. Bide horien bitartez, horizonte ekonomiko berriak zabaltzen dira, baliabide primarioen kantitate handiak baliabide sekundarioengatik ordezkaturik.

Gizarteak kontsumitzen dituen lehengaietatik batzuk, beste batzuk baino konplexuagoak dira osatera kimikoaren ikuspuntutik eta, beraien bizitza erabilgarria amaitzean, sortutako hondakinak era berezian kudeatu behar dira. Horien artean metalak etxetresna elektrikoetan, aparatu elektronikoetan, eraikinen egituretan eta, oro har, edozein industrian aurki daitezke. Hondakin metalikoaren jatorriaren eta metal ezberdinen proportzioen arabera irtenbide bideragarri posibleak aztertu beharko dira. Horretarako, hondakinen tratamendurako hierarkiak aukera ezberdinei lehentasuna ematen die: berrerabiltzeko prestakuntza, birziklapena, beste balorizazio motak (energetikoa barne), eta azkenik, deuseztatena.

Metalen birziklapenaren potentziala oso handia da, eta hondakin solidoetan agertzeaz gain, hondakin likidoetan ere egon daitezke disolbaturik. Disoluzioetan metalak kontzentrazio handietan egoten direnean, erauzketa edo banaketa prozesua errentagarria eta jasangarria izan daiteke. Hala eta guztiz ere, metal asko batera disolbaturik daudenean, banaketa kimikoa oso zaila da. Bestela, metal bi edo hiru gehienez daudenean, aukera desberdinak aplikatu daitezke banaketa selektiboa burutzeko. Metalen banaketa kuantitatiboa lortuz gero, abantaila nagusi bi aipa daitezke: metal horien (edo beraien konposatuen) balorizazioa merkatuan (baliabide sekundario moduan saltzeko irtenbidea) eta geratzen den disoluzioaren kudeaketa errazagoa (disoluzioaren karga toxikoa asko murrizten delako).

Lan honetan, prozesu biologiko batean geratzen den hondakin-disoluzio bat tratatzeko bide desberdinak saiaturiko dira kobre metala banatzeko asmoz. Kobre metala gure eguneroko bizitzan sartuta dago hainbat tresna elektronikotan eta beraren berrerabilera premiazkoa da baliabide primarioen agorpena ekiditeko eta tratatu gabeko hondakinen kopurua gutxitzeko.

2. Testuingurua

Gradu Amaierako Lan (GrAL) hau ikerkuntz lana da eta Euskal Herriko Unibertsitatearen (UPV/EHU-aren) barruan burutzen ari den ikerkuntz-proiektu zabalago baten barruan kokatzen da. Ikerkuntz-proiektu nagusi horren izenburua hau da: “Desarrollo integral de un proceso de biomecanizado para la fabricación sostenible de piezas metálicas” (Erreferentzia: CTM2016-77212 (AEI/FEDER, EU); iraupena 2017-2020) eta GrAL honetan proiektu horren zati experimental bat garatu da. Espainiako Ministerio de Economía, Industria eta Competitividad-en, Europar Batasunaren (FEDER-UE-ren) eta Agencia Estatal de Investigación-en (EAI-ren) diru-laguntza dauka eta MINECOG2016ko deialdian onartu izan zen. Ikerkuntza burutzeko taldearen kideak, UPV/EHUko Ingeniaritza Kimiko eta Ingurumen Ingeniaritza Saileko ikertzaileak eta Enpresen Antolakuntza Saileko ikertzaileak dira. Beheko irudian (1. irudia) erakunde finantzatzaile guztiak eta ikerkuntz-taldearen erakundea (UPV/EHU) erakusten dira.



MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES



UNIÓN EUROPEA
FONDO EUROPEO DE DESARROLLO REGIONAL
"Una manera de hacer Europa"



AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

1. irudia. Ikerkuntz-proiektu nagusian parte hartzen duten erakunde guztien logoa.

Beste alde batetik, GrAL honen lan experimental guztia UPV/EHUko Ingeniaritza Kimiko eta Ingurumen Ingeniaritza Saileko laborategietan egin da, Bilboko Ingeniaritza Eskolan. Analisiak egiteko ondokoan laguntza izan da: Unibertsitateko Sgiker zerbitzua, Ingeniaritza Nuklearra eta Jariakinen Mekanika Saila eta Ingeniaritza Kimiko Saila.

3. Helburuak

Hondakinen kudeaketa egokia jasagarritasunaren lehentasuna izan arren, hondakin horietatik baliabideak edo materialak birziklatzea ere premiazkoa da. Metalezko piezak mekanizatzekeko prozesu biologiko batean sortarazitako hondakin disoluzioak erabilita, kobre metala berreskuratzeko aukerak aztertzea eta bakoitzaren bideragarritasuna ezartzea da GrAL honen helburu nagusia. Horretarako hurrengo helburu partzialak ezarri dira:

- 1- Bi berreskurapen-tratamendu posible aztertzea; hala nola, hauspeakuntzaren bidezko banaketa eta elektrolisiaren bidezko ezabapena.
- 2- Aukera edo tratamendu bakoitzaren bideragarritasun teknikoa eta ekonomikoa analizatzea.
- 3- Aukera edo tratamendu bakoitzaren ingurumenarekiko bideragarritasuna ezartzea.

4. Lanaren onurak

Gaur egun, hondakinak egoki tratatzea erronka handia da ikuspuntu tekniko eta ekonomikotik. Tratamendu guztiek onurak eta desabantailak dituzte, baina gaur egungo gizarte kontsumitzaile honetan hondakinei tratamendu eraginkorra aplikatzea nahitaezkoa da.

Biomekanizazioa deritzon prozesu biologikoan sortarazten diren hondakin likidoak kudeatzeko proposamena finkatzea da GrAL honen helburuetariko bat. Erakarrirako onurak ondokoak dira:

- 1- Bakterioak (eta mikroorganismoak orokorrean) iragazi ostean disoluzioaren arrisku biologikoa desagertu egiten da.
- 2- Metalak ezabatu ostean, hondakin likido horren toxikotasuna askoz txikiagoa da, gizakien eta ekosistemaren segurtasunerako.
- 3- Metal baliotsua eta berrerabilgarria den kobrea berreskura daiteke (bai egoera metalikoan bai konposatu eran).
- 4- Tratamendu-prozedura merkea eta sinplea proposa daiteke.
- 5- Biomekanizazioan sortutako hondakinetatik lortzen diren konposatuak berbaloratu eta berrerabili eginez, bioprozesua jasangarriagoa da, eta era berean, merkeagoa.

5. Aurrekariak

5.1 – Kobre metalaren garrantzia

Mundu mailan aparatu elektronikoetako milioika tona hondakin sortzen dira urtero. Europar Batasunean (EB) bakarrik, osagai elektriko eta elektronikoen hondakinen (OEEH) 19,1 kg sortu ziren biztanleko 2013an, 9,8 milioi tona guztira EB mailan (Isildar et al., 2015). Halaber, aurreikuspenek gaurko zifrak handituko direla esaten dute. Esaterako, Ameriketako Estatu Batuetako Geologia Zerbitzuko (ingelesez USGS) ikertzaile batek, etorkizuneko kobre eskaerari buruzko artikulu batean aldarrikatzen du kobre eskaera gizabanakoekiko lineala izan dela 1900tik aurrera, eta azken mendean jaso den kobre eskaera esponentziala gizakien hazkunde esponentzialarekin zerikusia duela. Adierazpen honetatik abiatuz, 2100. urtean egungo 7,5 bilioi biztanletik 11 bilioiak gaindituko direla iragarri du Nazio Batuen erakundeak (NZE). Honekin batera, Txina eta India bezalako herrialdeen suspertze ekonomikoak, euren barne produktu gordina (BPG) per capita hobekuntzarekin, kobrea duten produktuak kontsumitzeko ahalera handituko dutela ulertzen da. Honela, kobre eskaera leunduko den une bat ailegatzea espero den arren, mende honetan zehar igotzen jarraituko duela aurretik jakiten da (Singer, 2017). Horrenbestez, metal iturri naturalen mugak eta hondakin elektronikoen metaketa jarraiek birziklapena buruan izatera eramaten gaitu. Birziklapenari esker, gai primarioei lotutako ingurumen arazoak murrizten dira, eta aldi berean, hondakinek lurzoruetan eta uretan eragindako kutsadura saihesten da.

Historikoki, kobrea berreskuratzeko ahalegin handiak egin dira industrian. 2016an ICSGk (International Copper Study Group) zenbatetsi zuen munduko kobrearen % 29a birziklatutako kobretik zetorrela. Herrialde batzuk kobre birziklapenaren beharra dute haien barne eskaria asetzeko; hala ere, iturri naturalak nahitaezkoak dira gizartearen jarduerak hornitzeko. Metal honen birziklapenari lehentasuna emateko arrazoien artean, kobrea behin birprozesatuta (kobre sekundarioa) ezin dela primariotik desberdindu deigarria da. Kobrea interesekoa da hainbat arrazoiengatik, eta ondoren aurkezten dira.

Kobrea material harikorra eta xaflakorra da, bero eta elektrizitate eroale bikaina eta korrosioarekiko erresistentea (Doebrich, 2009). Depositu naturalak ugariak eta mota ezberdinetakoak dira: sulfuro metaketak (kalkopirita, bornita, kalkozita, kobalita), karbonatoen metaketak (azurita eta malakita), silikatoen metaketak (krisokola eta dioptasa) eta jatorrizko kobre purukoak (Copper Development Association, 2019). Beste metal batzuekin aleatuta material berriak eratzen dituzte, esaterako, zinkeko aleazioak latoia eratzeko, aluminioarekin brontzea emateko, eta nikelarekin material espezifikoak sortzeko. Material berri hauek kobrearen harikortasuna, korrosioarekiko erresistentzia edo mekanizazioarako erraztasuna hobetu dezakete esaterako (Collini, 2012). Mekanizatzeko aproposa denez gero, sektore elektronikorako aplikazioak itzelak dira, mugikorretan, tabletetan eta ordenagailuetan aurki daitezkeen piezak adibide aipagarrienak izanik. Ondorengo taulan kobrearen propietateak biltzen dira.

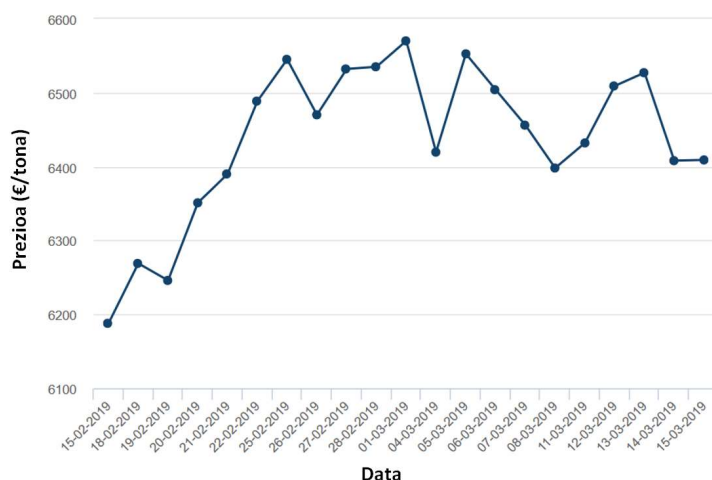
Kobrearen eskaera gaur egun, orain dela 50 urtekoa baino askoz handiagoa (hiru aldiz baino gehiago) da eta etorkizunean eskaera hau gora egiten jarraituko duela aurreikusten da aipatu bezala. Hori azaltzeko, 1. taulan batu diren propietate bikainei baino ez zaio erreparatu behar. Hainbat industrietarako erabilgarria da: eraikuntza, produktu elektriko eta elektronikoen merkatua, makineria eta ekipamendu industrialak, garraiorako ekipamendua, telekomunikazioak... (Camarillo et al., 2009). Horrenbestez, kobrea denboran zehar erlatiboki konstante mantentzen den merkatu balioa kontsidera daiteke.

1. taula. Kobrearen propietateak (The World Copper Factbook, 2018)

Sinbolo kimikoa	Cu
Zenbaki atomikoa	29
Pisu atomikoa	63,54 g·mol⁻¹
Dentsitatea	8960 kg·m⁻³ *
Urtze-puntu normala	1358 K
Bero espezifikoa (293K)	0,383 kJ·kg⁻¹·K⁻¹
Eroankortasun termikoa	394 W·m·K⁻¹
Young-en modulua	110 x 10⁹ N·m⁻²
Eroankortasun elektrikoa (% IACS)	1,673 x 10⁻⁸ ohm·m

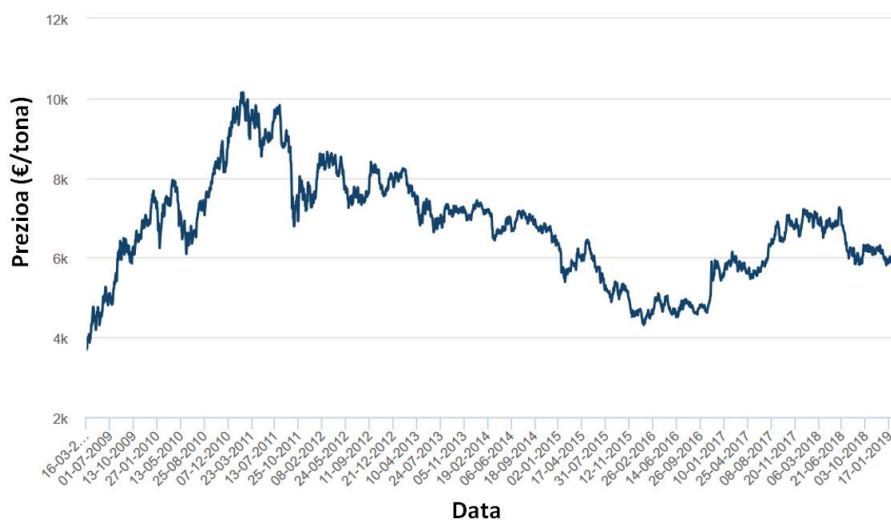
* Dentsitatearen balioa 20 °C-tan

Merkatu egonkortasun horren isla da kobreak denboran zehar izan duen prezioa. Londreseko metal burtsak (LME) prezioen bilakaeraren datuak zuzkitzen ditu. 2. irudian 2019. urtean otsailak 15 eta martxoak 15 bitarteko prezioa erakusten da.



2. irudia. Kobreaken prezioa Londreseko metal burtsan (LME, 2019).

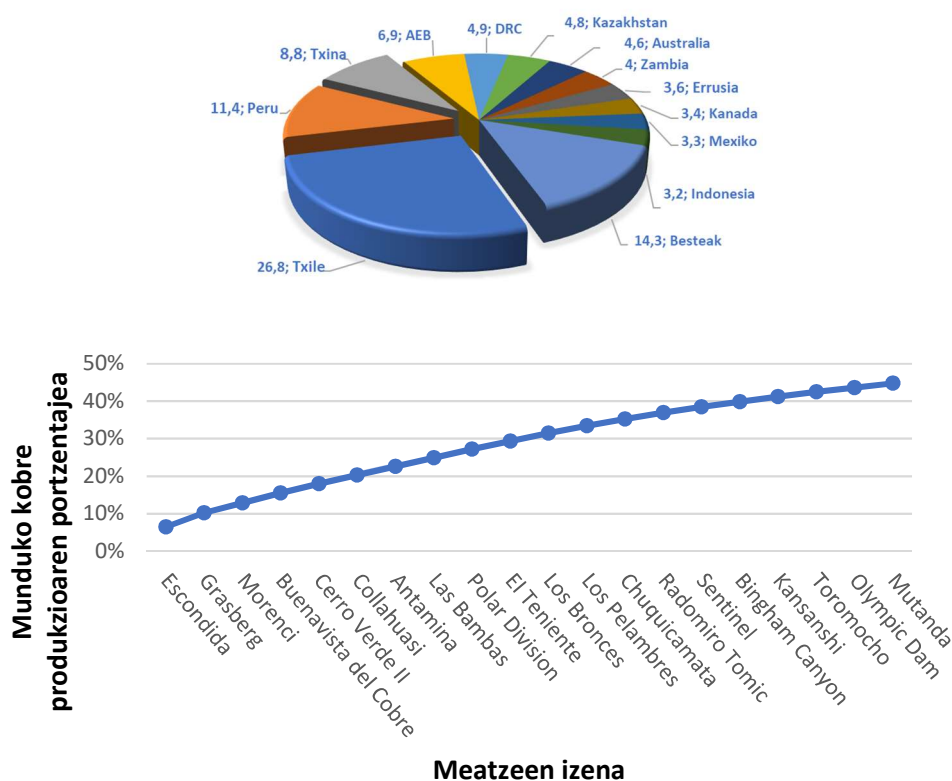
Irudiak kobre tona baten prezioa erakusten du €-tan. 2019ko martxoan zehar salneurria 6000–7000 € bitartean aurkitzen dela behatzen da. Ikuspegi orokorrago bat edukitzeko xedearekin, 3. irudian adierazpen berbera erakusten da, oraingoan azken hamar urteetarako (2009-2019 bitartean).



3. irudia. Kobreaken prezioa Londreseko metal burtsan azken hamarkadan (LME, 2019).

Azken hamarkadan (3. irudian), kobreaken batezbesteko prezioa 6000 €/tona inguruan dela ikusten da.

2018. urtean meategiko kobre produkzio globala 21 milioi tonakoa izan zen (Statista, 2019). Bestalde, produkzio osoaren ia erdia hiru herrialdeen ekarpena da: Txile, Peru eta Txina. Herrialde hauek kapazitate erraldoiak maneiatzen dituzte eta euren plantak produkzioa igotzen dute urtez urte (Pietrzyk eta Tora, 2018). Hurrengo irudian (4. irudia) herrialde ezberdinen ehunekoak aurkezten dira munduko kobre produkzioan, baita munduko 20 planta nagusien ekarpena munduko kobre produkzioari ere.



4. irudia. Mea nagusien ekarpena munduko kobre produkzioan (goialdean) eta munduko kobre produkzioa herrialdeekiko (behealdean).

Beraz, 4. irudian erakusten denez, munduko 20 planta handienek ekoizpen totalaren % 40a baino gehiago produzitzen dute. Horren arabera pentsa daiteke horietako plantaren batean arazo teknikoak egonez gero, munduko produkzioan edukiko lukeen eragin negatiboa nabarmena izango litzatekela. Hala eta guztiz ere, ikerketek iturri naturalen hornikuntza momentuz nahikoa dela erakusten dute (Singer, 2017). Arazoa epe labur eta ertainera horrenbestez, ez da izango nondik atera daitekeen kobrea, baizik eta bere hondakinak nola kudeatu. 2017an kobre finduko produkzioaren % 17a baino ez zen txatarretik etorri (The World Copper Factbook, 2018). Horregatik, kobrea deuseztatzeak dakarren kutsadura murrizteko eta baliabide naturalen ustiapenari atxikitutako ingurune inpaktuak murrizteko, kobrea duten produktuen birziklapenerako bide berriak arakatzea beharrezkoa da. Ondoko ataletan, gaur arte erabili diren birziklapen teknikei buruzko adibide esanguratsuenak deskribatuko dira, bereziki kobrearen kasuan aplikatuta.

Kobrearen birziklapena

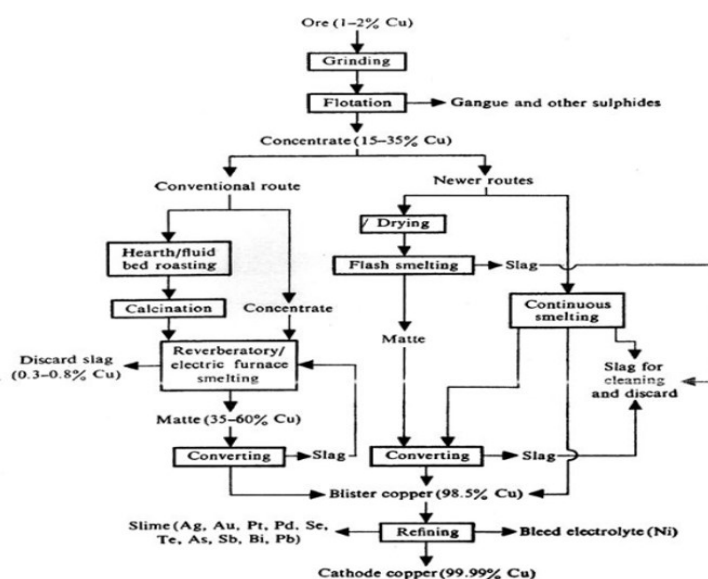
Metal preziatuak dauzkaten hondakinak zabortegietan deuseztatzea ohiko praktika izan da denbora luzez, konposatu toxikoak isurtzen dituzten lixibiatuak sortuz. Metal hauek, kutsatzaile organiko iraunkorrekin batera, ingurunerako garraioa jasan dezakete ez badira zuzen kudeatzen. Arazo honi irtenbidea bilatzeko asmoz, ekonomikoki emankorrak diren hautabideak (beti ere ingurumena gogoan hartuz) proposatu izan dira. Ikusmolde fisiko-mekanikoarekin hasiz, pirometalurgia eta hidrometalurgiarekin jarraituz, eta biometalurgia, elektrolisia eta fluido superkritikoekin amaituz kobre birziklapenaren historian zehar egon den bilakaera zabala da (Yang et al., 2018). Prozesu pirometalurgikoak edo hidrometalurgikoak asko erabiltzen dira gaur egun, baina, tamalez, kutsadura atmosferikoa sorrarazten dute, dioxinak eta furanoak atmosferara askatuz (Yang et al., 2009). Ondoko atalean garrantzitsuak diren prozesu mota horiek azalduko dira.

Prozesu pirometalurgikoak

Prozesu pirometalurgikoak, tratamendu termiko ohikoak dira metalak banatzeko eta berreskuratzeko. Oro har, prozesu horietan beroa erabiltzen da metalak erauzteko eta bost pauso nagusi ditu:

- 1- Zatiketa (Grinding). Elikatuko diren materiala zati txikiagoetan ebaki behar da.
- 2- Kiskalketa (Calcination). Deskonposaketa termikoa egiten da.
- 3- Txigorketa (Roasting): gas-solido erreakzioak gertatzen diren tratamendu metalurgikoak dira tenperatura altuetan.
- 4- Fusioa (Smelting): Produktu kimikoak banatzeko prozesua.
- 5- Finketa (Refining): Metalaren purutasuna igotzeko tratamendua

5.irudian mineralen kobrea erauzteko prozesu pirometalurgikoen eskema erakusten da.



5. irudia. Pirometalurgia bidezko kobre berreskurapena sulfuro meetatik (Mishra et al. Lecture Notes).

Prozesu pirometalurgikoen abantaila nagusia edozein motako txatarra (hondakin solidoa) elika daitekeela da, mineralaz gain. Txatarra elektronikoa lehengaiekin nahas daiteke kobrea, urrea edo zilarra berreskuratzeko. Desabantaila nagusien artean, zabor kantitate aski sortzen dela, metal preziatuak galtzen direla bidean eta aluminioa eta burdina berreskuratzeko zailtasunak daudela aipa daiteke (Kaya, 2016). Noranda deritzon galdaketa prozesua Kanadan, edo Umicore deritzon galdaketa prozesua Belgikan, prozesu pirometalurgikoen adibide esanguratsuak dira, adibidez hondakin elektriko eta elektronikoak tratatzeko. Funtsez, hondakin elektronikoak labe garaira elikatzen dira, gero anodo labe batean purutasuna igotzen da, eta bukatzeko, elektrofintze prozesaketa bat egiten zaio elektrolisi edo elektrolagatzearen bidez. Izendatutako prozesu hauek gas kutsatzaileen kontrol sistema aurreratuek behar dituztenez, kostua oso altua da (Hsu et al., 2019).

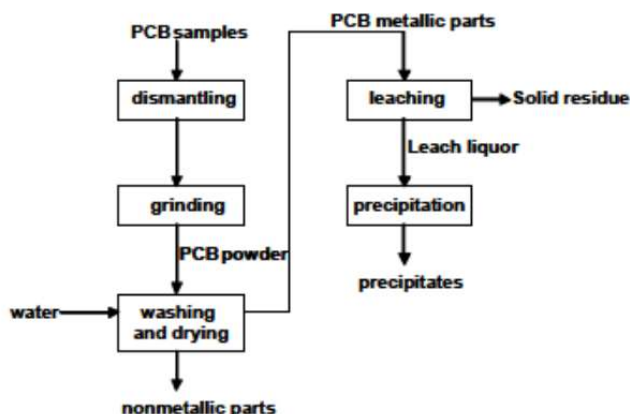
Nahiz eta berreskuratze era hau gailentzen den, ingurumen arauen gogortzeak ikerketen jarraipena sustatu du. Bide honetatik, hondakin elektriko eta elektronikoak birziklapenerako, ingurumenarekiko atseginoak diren eta energia kontsumo baxuagoak dituzten irtenbide ordekoak bilatuz hidrometalurgia aurkeztu zen (Kim et al., 2011).

Prozesu hidrometalurgikoak

Prozesu hidrometalurgikoak hiru pausoetan banatzen dira; 1- metalaren lixibiazioa fase solidotik fase likidora, 2- bereganatutako fase likidoaren arazketa eta 3- metalaren lorpena fase likidotik zementazio edo elektrolagatze bidez (El Okazi et al., 2017). Normalean, errektibo azidoak erabiltzen dira, hondakinetatik ezpurutasun metaliko ugari disolbatuz aldi berean, burdina eta beruna batez ere (Sun et al., 2017). Temperatura altuetako prozesu pirometalurgikoekin alderatuz, temperatura baxuetako prozesu hidrometalurgikoek lehentasuna daukate. Aitzitik, hautakortasuna eta eraginkortasun arazoak erronkak dira (Sunt et al., 2015).

Metalen arazketarako tekniken artean zementazioa, disolbatzaile bidezko erazketa, ioi-trukaketa eta ikatz aktibatuaren bidezko adsortzioa daude. Azkenaldian, zianuro bidezko lixibiazioa baztertzen ari da toxikotasun arrazoiengatik. Tiourea eta tiosulfatoa bidezko lixibiazioak garbiagoak dira, baina kontrari errektibo kantitate handiak dakartzate, beste desabantaila batzuekin batera (Hsu et al., 2019). Prozesu hidrometalurgikoetan hondakin likido kopuru handiak izaten dira eta zinetika motela izan ohi da (Kaya 2016).

Kobre eta metal preziatuen berreskurapena da hidrometalurgiak sarritan duen helburua eta azidoen bidezko lixibiazioa da gehien erabilitakoa. Adibidez, gaur egun, aparatu elektriko eta elektroniko guztietan dauden oinarrizko plaka inprimatuetatik (Printed Circuit Boards, PCB) kobrea erazteko gero eta erabiliagoa da teknika hau (Cui eta Zhang, 2008). Ondoko irudian (6. irudia) PCBak tratatzeko prozesu hidrometalurgiko baten eskema erakusten da (Castro eta Martins, 2009).

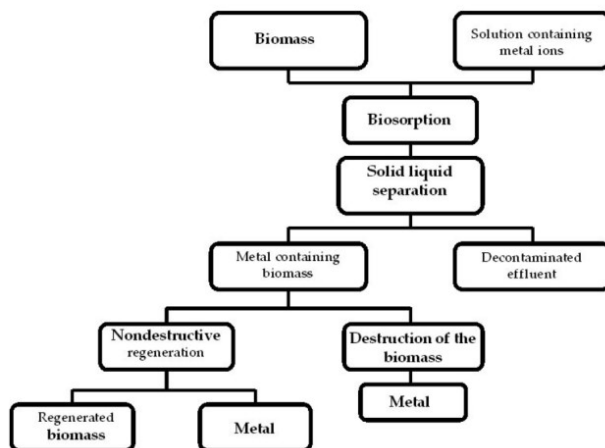


6. irudia. PCBen hidrometalurgia bidezko kobre prozesaketaren diagrama (Iturria: Castro eta Martins, 2009).

Kobrea lixibiatzeko, azido sulfurikoa (H_2SO_4) erreaktibo arrunta da, baina azido nitrikoa (HNO_3) ere oso erabilia da. Bi azido hauek ordea, ez dira oso hautakorrak edo selektiboak, eta horregatik, amoniakoa ere erabiltzen da, kobreakon konplexuen bitartez bereizketa errazteko asmoz (Hsu et al., 2019). Baina erreaktiboaren gastua murrizteko nahian teknika berri bat sortu da, biohidrometalurgia alegia.

Prozesu biohidrometalurgikoak edo biometalurgikoak

Duela urte gutxi batzuk, metalen birziklapenaren ikuspuntu biohidrometalurgikoan arreta jarri zen, sinplea, merkea eta ingurumenarekiko errespetutsua zelako. Bi alor nagusi daude biometalurgian: biolixibiazioa (edo bioleaching-a) eta biosortzioa. Lehenengoa sulfuro mineraletatik metalak erazteko erabiltzen da bakterioek bideraturiko erreakzioen bidez. Teknika honekin metal ugari (Co, Mo, Ni, Pb) eraz daitezkeen arren, orain arte kobrea eta urrea bakarrik ustiatu dira industria eskalan. Bigarrena, biosortzioa, interakzio fisiko-kimiko pasiboa da mikroorganismoen eta disoluzioko ioien artean. Hainbat bakterio, legamia, alga eta ondoek metalak metatzeko ahalmena dutela ezagutzen da (Cui eta Zhang, 2008).



7. irudia. Pauso nagusiak biosortzio prozesuan (Iturria: Cleide et al., 2015).

Biolixibiazioa, antzinatek ezaguna da mehatzeetan aplikatzen zelako. Mikrobio-lixibiazio edo bioleaching izenaz ere ezagutua, mikroorganismoek beraien metabolitoen bidez metalak berreskuratzeke duten gaitasunaz baliatzen da (Chen et al., 2015). Azken hamarkadetan, mineralen lixibiazioan erantzule diren mikroorganismoak topatu eta karakterizatu dira, bereziki burdina eta sufrea oxidatzen dituzten bakterioak, zuzeneko edo zeharkako mekanismoen bitartez. Biolixibiazioa eraginkorra da, baina sarritan geldoa ere; horregatik prozesua azkartzeko aplikazio kimiko eta biologikoen konbinazioa tartekatuta daiteke (Priya eta Hait, 2017).

Biolixibiazioa metal preziatuen erauzketarako erabili izan da denbora luzez. Aitzitik, ikerlanak aldizkakoak dira eta, gehienetan, laborategi eskalakoak hondakin elektriko eta elektronikoen birziklapenean zentratu dira (Priya eta Hait, 2017; Wu et al., 2018). Nolanahi ere, biolixibiazioa potentzial ikaragarriko teknika da etorkizuneko hondakinen birziklapenerako, eta oraindik parametroen ezagutzaren eta prozesuen optimizazioaren bidean aurrerakada handiak espero dira.

5.2 – Biolixibiazioa eta biomekanizazioa

Aparatu elektronikoen bilakaeraren ondorioz, fabrikazio teknologiek gero eta pieza txikiagoak egin behar dituzte. Mikroosagaiek material kantitate txikiak erabiltzen dituzte eta energia gutxiago behar dute euren produkzioan. Sektore elektronikoa, optikoa, aeroespazialean eta abarretan aurki daitezke mikroosagaiak. Mikroteknologiei begira mikromekanizazioa 100 µm inguruko dimentsioko piezak tratatzeko erabiltzen da (Diaz-Tena et al., 2017). Xenofontos et al. (2015) ikertzaileen esanetan, mekanizazioa gainazal batetik materiala erauztea da, forma eta dimentsio desiragarriak lortzeko. Mikromekanizazioa prozesu fisiko edo kimikoen bidez lortzen da gehienetan, hala nola, mikroehotzea, laser-izpi mekanizazioa, deskarga mikroelektrikoen bidezko mekanizazioa edo erreaktibo kimiko indartsuen bidezko mekanizazioa. Prozesu horietan energia kimiko edo termoelektriko oparoak erabiltzen dira, eta horrekin batera, ingurumen inpaktu handia ere kontuan hartzekoa da (Xenofontos et al., 2015).

Mikromekanizazio metodo hauek guztiek desabantailak dakartzate. Aipatzekoa da kaltetutako geruzak sor ditzakela tratatutako gainazalean eta beroaren eraginez zona akastunak ere ager daitezkeela. Desabantaila hauek direla eta, piezaren kalitatea jaitsi egiten da (Hocheng, Jadhav, eta Chang, 2012).

Arazo horiei aurre egiteko bioteknologia erabiltzea proposatu zen mende honen hasieran eta bereziki azken bosturtekoan gero eta gehiago erabili ohi da. Bioteknologiaren aurrerapenek aukera eman dute mekanizazio sektorean mikroorganismoen erabilerara. Mikroorganismoen aprobetxamendua oso abantailatsua da euren metabolismoaren energia erabiltzen dutelako material erauzketa gauzatzeko. Honi esker, energia aurrezpenaz gain, kaltetutako gainazalik ez da agertzen, produktuei kalitate-plus bat eskainiz. Biomekanizazioan erabiltzen diren mikroorganismoak merkatuan aurki

(erosi) daitezke, eta era jarraituan kultibatu daitezke baldintza onuragarri batzuk beteta. Prozesua berriztagarritzat sailkatzen da. (Hocheng et al., 2012).

Biomekanizazioa hobeto ulertzeko asmoz, biolixibiazio prozesu-mota bat dela esan behar da. Zientzia eta teknologia hiztegiak honela definitzen du lixibiazio hitza: “Nahaste solido batean zehar igarotzen den disolbatzaile batek substantzia disolbagarriak erauzte” (ZT Hiztegia, 2019). Bio aurrizkiak mikroorganismoek jarduten duten berri ematen du. Orobat biolixibiazioa lixibiazio kimikotik aldentzen da, mikroorganismoek eragindako erauzketagatik ordezkatur.

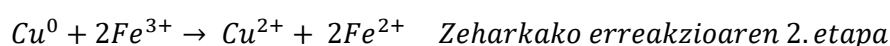
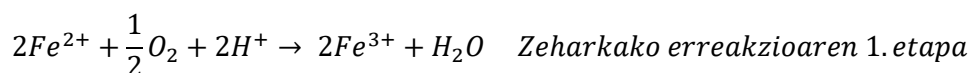
Hobien lixibiazio bidezko ustiapenera bueltatuz, 1962an identifikatu zen lehenengo aldiz kobreakin kontaktuan jartzean uretan disolbaezina zen konplexua sortzen zuen molekula organikoa. Handik aurrera disolbatzaile bidezko erauzketa martxan jarri zen, lixibiazioz ezagutzen dena azken finean. Prozesu honen bilakaera hidrometalurgia izan zen. Lixibiazioa prozesu honen lehenengo fasea da eta, ondoren, kontzentrazio-purifikazioa eta metalaren berreskurapena datoz. Disolbatzaile bidezko erauzketa erabiltzen duten instalazioak ugariak dira munduan zehar, eta gero eta gehiago dira produktu sekundarioetatik hornitzen diren plantak (Alguacil, 1998).

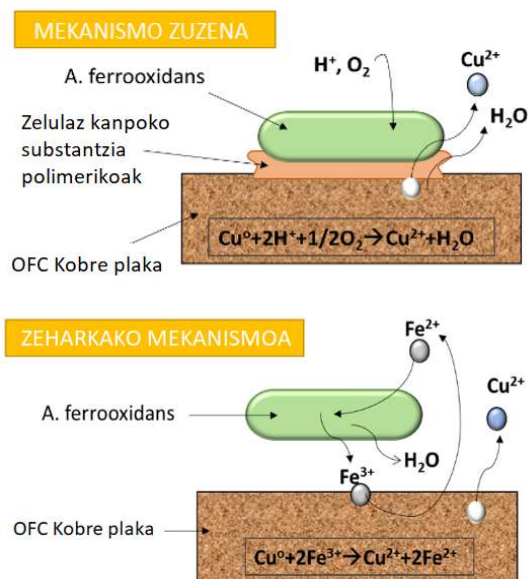
Azkenaldian, bioteknologian oinarritutako hautabidea disolbatzaile bidezko metodoari ari zaio lehian eta honen zergatia sinplifikazio teknikoak, koste operazional baxua eta ingurumen inpaktu erlatiboki baxua dira. Horregatik, Lurreko Cu ustiapen naturalen produkzioaren 20 milioi tona urtekoetatik % 25a biolixibiazioz erauzi egiten da (Mazuelos et al., 2018). Sulfuro hobien biolixibiazio jardueran landu gabeko mineralak mikroorganismoen eraginaren menpe jartzen dira, metala sulfuro kristalen egituratik ateratzeko.

Kobre meatzeen biolixibiazio printzipioa oinarritzat hartuz, pieza metalikoak mekanizatu egin daitezke mikroorganismoen laguntzaz (biomekanizazioa).

Biomekanizazioaren mekanismoa

Biomekanizazio prozesua azaltzen duten mekanismoak bi dira: zuzena eta zeharkakoa (8. irudia). Zuzenaren funtsa bakterioek plakan atxikitzean datza, aktibitate entzimatikoa kobreaken oxidazioaz eta disoluzioaz erantzulea izanik. Mekanismo hau, hala ere, ez da nabarmena, kobre erauzketa totalaren % 5aren erantzule baino ez da. Bestalde, zeharkako mekanismoa bi etapetan banatzen da. Lehenengo etapan, bakterio kimiotrofo eta azidofiloek ugalduta egiten dira burdin (II) ioiak burdin (III) ioietara oxidatzean lortzen duten energiaren baliatuz. Bigarren etapan, lehenengo etapan sortutako ioi ferrikoak kobreaken disoluzioa eragiten du (Díaz-Tena et al., 2018).





8. irudia. Kobre pieza batean biomekanizazioaren mekanismoa (Díaz-Tena et al., 2016).

Zeharkako mekanismoaren bi erreakzio hauen abiadura berdina balitz, Cu ioien erauzketa jarraia izango litzateke; aitzitik, kobreaken disoluzio kimikoa Fe^{3+} ioiek eraginda mikroorganismoen metabolismoa baino askoz azkarrago doa. Fe^{3+} kontzentrazio handien metatzea denboraren kontua baino ez da, metal erauzte ratioa (MER) txikituz. Prozesua industria mailan ezartzeko ahaleginetan atzerapauso bat da ioi ferrikoaren interakzioa, eta honen aurka, etapa jarraituko operazioak planteatu dira, mekanizatuko den osagaia disoluziotik ateratzen MER txikitzen hasten denean eta MER optimoa duen beste disoluzio batean sartuz lehenengoa onera itzultzen den bitartean. (Díaz-Tena et al., 2018).

Kobre biomekanizazioan erabili ohi den bakterioa *Acidithiobacillus ferrooxidans* du izena. Mikroorganismo hauek 30-35 °C bitarteko tenperaturetan eta 2,5 pH baldintzetan bizi dira. (Díaz-Tena et al., 2017). Ostera, espezie honen andui desberdinen inguruan ez da nahiko ikertu eta horretarako Xenofontos et al. (2015)-ek *A. ferrooxidans*-eko sei andui isolatu eta kobre biomekanizazioan eragina duten faktoreak aztertu zituen, hauen artean: pH erregulazioa, irabiatze abiadura eta inokulazio estrategia. Ikerlan honen ostean, "*A. ferrooxidans B1*" azpimarratu zuen anduirik eraginkorrenat.

Beste aldetik, Díaz-Tena et al. (2016)-ek "*New Advances in copper biomachining by iron-oxidising bacteria*" artikuluan ondorioztatu zuten biomekanizazioaren parametro batzuk kontrolatzea nahitaezkoa dela prozesuaren jarraitutasunerako. Prozesu honek bere desabantailak ditu, eta horregatik garrantzitsua da hauek ezagutzea eta ikertzea, ahal den neurrian garaitu edo gutxienez minimizatu ahal izateko. Kontrolatu beharreko parametroen artean zelulen kontzentrazioa, mekanizazio tenperatura eta irabiatze abiadura, pH eta ioi kontzentrazio bilakaera dira esanguratsuak (Díaz-Tena et al., 2016). Beste alde batetik, pH-ari dagokionez, honen balioa 2,0-tik

igotzea ez da komeni; alde batetik, mikroorganismoek pH aldaketa bortitzei sentikorrek direlako; beste aldetik, jarositak (sulfatozko konposatu konplexuak) prezipita ez daitezten.

Aurretik azaldutako zeharkako erreakzioen abiadura aldea dela eta, ordu batzuk igarota kobre osagaien MER-a murriztu egiten da. Disolbatutako kobrearen eta burdina oxidatzen duten mikroorganismoen arteko interakzioa kaltegarria da kobreak 5 g/L-ko kontzentrazioak gainditzen dituenean, eta gutxira arte tolerantzia limite biologikoa 20 g/L dela uste izan da (Díaz-Tena et al., 2016). Berebat, Cu-arekiko interakzioaren efektua biotikoa zela uste zen. Mazuelos et al.(2018)-en lanen ondorioetan ordean, azaltzen da mikroorganismoek 20 g/L-ko kontzentrazioetara moldatu litezkela operazio jarraituetan, baina biooxidazio ratioaren % 25eko jaitsiera eragingo lukeela. Hala eta guztiz ere, ratio hau hirukoiztu daitekeela esaten da, aire emaria oxigeno puruaz ordezkatzuz gero. Gainera, biooxidazioaren inhibizioa faktore biologikoen menpe bakarrik ez dagoela dio, erreaktoreen diseinu hobekuntzak prozesua optimizatu dezakeela aldarrikatuz.

5.3 – Agorturiko disoluzioak

Biomekanizazioan erabiltzen den disoluzioa hainbat aldiz berrerabil daiteke piezak lantzeko, baina denboran zehar disolbaturiko metalen kontzentrazioa gero eta altuagoa da, eta mikroorganismoen aktibitatea jaitsi egiten da. Ondorioz, prozesua moteldu egiten da guztiz eten arte. Disoluzio agortu hori ezin da zuzenean saneamendu sarera isuri, isurketen legedia betetzen ez duen konposatuen kontzentrazio handiak dituelako bere baitan. Hori dela eta, prozesuaren hondakina behar bezala tratatzeko, lehenik eta behin haren konposizioa definituko da zehatz-mehatz.

Biomekanizazioko hasierako ingurunea 9K izenarekin ezagutzen da. Konposizio nagusia hurrengoa da:

2. taula. 9K salda likidoaren konposizioa (Silverman eta Lundgren, 1959)

Konposatua	Kontzentrazioa (g/L)
FeSO ₄ ·7H ₂ O	30
(NH ₄) ₂ SO ₄	3
Mg(SO ₄)·7H ₂ O	0,5
K ₂ HPO ₄	0,5
KCl	0,1
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0,01

Saldaren hasierako pH-a 1,8-ra doituta dago. Aitzitik, jatorrizko konposizioan burdin eta amonio sulfato kontzentrazioak beste konposatuak baino kontzentrazio handiagotan daudela hautematen da. Simulatuko den biomekanizazioko hondakinaren konposizioan hasierako espezieetatik bakarrik hartuko dira kontuan azken bi hauek. Orobat, prozesuaren amaieran mekanizatutako plaketatik kobrea disoluziora pasatu izana simulatu behar da.

9K ingurunea biomekanizazio prozesua burutzeko erabiltzen den nahastea da. Nahaste honen konposizio zehatzak *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterioaren hazkuntzarako baldintzak bermatzen ditu. Hasieran, ez du kobrerik izango, kobre ioiak mekanizatu nahi den pieza sartzean hasiko direlako disolbatzen. Honela, hondar-disoluzioen irudi den ingurune sintetikoaren prestakuntzan ondorengo espezieen kontzentrazioak egon beharko dira disoluzioan:

3. taula. Ingurune sintetikoaren hasierako konposizioa (Díaz-Tena et al., 2017)

Espezia	Kontzentrazioa (g/L)
Fe ²⁺	3,0
Fe ³⁺	3,0
Cu ²⁺	6,7
NH ⁴⁺	1,0

Kontuan hartzekoa da disoluzio errealetan aurretratamendu bat beharrezkoa litzatekela hondar-disoluziotik mikroorganismoen biomasa ateratzeko. Horretarako disoluzioa filtratzerakoan *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterioen tamainarekin (~ 0,5 mikra) bateragarria den poro tamaina hautatu behar da.

Disoluzio honetatik kobrea berreskuratzeko motibazioa agerikoa da kontzentrazioari erreparatuz. Kobrea ur-disoluzioetatik erazteko teknika anitz existitzen dira uren tratamenduen arloan. Teknika hauen artean, kobrea eskuratzeko biderik eraginkorrena bilatu behar da bi helburu nagusirekin: biomekanizazioko agorturiko disoluzioen toxikotasuna murriztea (ingurumenarekiko errespetutsua den eta legediaren kontzentrazio mugak betetzen dituen hondarra lortuta), eta kobrezko azpiproduktu bat lortzea (aplikazio industrialetan kobre primarioa ordezkatzeko balioa duen lehengai bat lortuta).

Kobrea ezabatuz gain, burdina ezabatzea ere lortuko da, nahiz eta hasiera batean ekonomikoki deigarria ez izan. Dena den, tratamendurako prozesu bat aukeratzean, bideragarritasun teknikoaz gain, bideragarritasun ekonomikoa ere oso garrantzitsua da; hondakinaren tratamendu gastuak aurrezteaz gain, bigarren azpiproduktu horri irtenbide ekonomikoa bilatzea ere hausnartzekoa da.

5.4 – Isurketen legedia eta ingurugiroan eragindako efektuak

Aurrean aipatu den bezala, agorturiko disoluzioek tratamendua behar dute isuri baino lehen. Beraz, lehenengo pausoa disoluzio horiek dituzten osagai nagusien toxikotasuna aztertzea da eta, ostean, legediaren mugak aurkeztuko dira, arazketa-maila balioztatu ahal izateko.

Toxikotasunaren ezaugarritzea

1) Kobrea

Pertsona heldu baten dietan aurki daitekeen kobre kantitatea 0,9 – 2,2 mg tartean dago. Kobrearen aho-dosi baten toxikotasuna aldakorra da espezieen artean eta disolbagarritasun handiko gatzak (kobre (II) sulfatoa, adibidez) disolbagarritasun gutxikoak (kobre (II) hidroxidoa, kobre (II) oxidoa) baino kaltegarriagoak dira. Kobrea bizitzarako funtsezkoa izan arren, gehiegizko kontzentrazioek espezieen heriotza eragin dezakete (Toxicology Data Network, 2019).

Kobrea bizitzarako funtsezko metala da aktibitate metaboliko askotan parte hartzen duelako, baina gaur egungo hondakinen kudeaketa eskasaren ondorioz, kobrearen toxikotasun arazoak gero eta ohikoagoak dira. Lehendabizi kobrea animalien gibelean ezartzen da, gibelak kobrea organismotik garbitzeko duen ahalmena murriztuz, eta ondorioz, nerbio-, ugalketa- eta giltzurrun-sistemak kaltetu egiten dira. Janaldi bakarrean kobre kantitate izugarriak hartzekotan, heriotzara eraman dezake (Ashish et al., 2013).

Ingurumen inpaktuari dagokionez, kobrea landaredian metatzen da denboran zehar eta normalean ez da lurrazpiko uretara igarotzen. Kobre ugari duten lurzoruetan bizirik irauteko gai diren espezieak gutxi dira. Beraz, kaltetutako zonaldeen biodibertsitatea txikitu egiten da (Lenntech, 2019).

2) Burdina

Kobrearen kasuan bezala, burdina ugaria da Lurrari eta era naturalean aurkitzen da ur-ingurunean. Hala ere, kontzentrazioak areagotu egiten dira giza aktibitateak bultzatuta. Uretan, burdina ioi ferroso (II) edo ferriko (III) egoeran izaten da. Orokorrean, disolbatutako oxigeno balio handietarako burdina ioi ferriko modura aurkitzen da, balio txikietan (<2 mg/L) ioi ferroso gisa agertzen den bitartean. Edateko uretan burdin kontzentrazio altua egotea kaltegarria da giza-osasunerako epe luzera (Kshetrimayum eta Hegeu, 2016), baina epe laburrean eta dosi altuetan heriotza ere eragin dezake (Lenntech, 2019).

3) Amonioa

Amonio ioia nitrogeno kutsaduraren forma nagusia da hidrosferan. Oxigeno eskari biologiko (OEB) handia du eta eutrofizazio arazoak ugaritzen ditu. Ioi honen gehiegizko kontzentrazioek bizitza akuatikoa arriskuan jartzen dute. Horregatik, hondakin-uretako amonioaren ezabapena isurketa baino lehen derrigorrezkoa da (Gupta et al., 2015).

Isuri industrialen legedia

1991.urtean Europar Kontseiluak argitaratutako 91/271/CEE zuzentarauak (Diario Oficial de las Comunidades Europeas N°L 135/40, 1991), isuri industrialak hirietako saneamendu sareetara

integratzeko argibideak biltzen zituen. Lehenengo artikuluan adierazten zen bezala, zuzentarauaren helburua hondakin uren aurrean ingurumenaren babesa sustatzea zen.

Zuzentarau horren I. eranskineko C puntuak, hondakin ur industrialen betekizunak finkatzen ditu, sare biltzaileetara isuri nahi izanez gero. Aurretiko tratamenduek hurrengo alderdiak errespetatzera zuzenduta egon beharko dira:

- Hondakin uren tratamendurako instalazioetan lan egiten duten langileen osasuna babestera.
- Ekipoak kaltetzen ez direla bermatzera.
- Hondakin uren eta lohien tratamendurako instalazioen funtzionamendua kaltetzen ez dela bermatzera.
- Planta hauetako isuriek ingurumenarekiko kaltegarriak diren substantziarik ez dutela ziurtatzera, lohiek ere baldintza hori ere bete behar dutela.

Xehetasun hauetatik hauteman daiteke, zuzentarau honek ez zituela ur industrialak saneamendu sarera eransteko jarraibide baliagarriak ematen, baizik eta etorkizunean landu beharreko gaia aurkezten zuela.

Gaur egun, Estatu mailan indarrean dagoen ur-legedia 1/2001 Legea da (BOE-A-2001-14276, 2001). Helburuen artean ur kontinentalen, kostaldeko uren eta trantsizio uren babesa definitzen da. Hondakin-emari industrialak ibaietara zuzenean isurtzekotan, beharrezko isuri baimena edukitzeaz gain, kontrolerako kanona deritzon tasa ordaindu behar da, 113. artikuluan ezartzen den moduan. Tasaren xedea ingurune hartzailearen azterlan, babes, kontrol eta hobekuntza funtzioak betetzea da. Zenbatekoa prezio basiko baten eta handiagotze edo txikitze koefiziente baten arteko biderketa da. Koefizientearen balioa arau maila duen norma batek zehaztu behar du isuriaren izaeraren, ezaugarri eta kutsadura mailaren eta isurtzen den medio fisikoaren ingurune kalitate faktoreen menpe. Hondakin ur industrialen prezio basikoa 0,04207 €-tan finkatzen da eta koefiziente aldakorra ezin da edozein kasutan 4 baino handiagoa izan.



LEGISLACIÓN CONSOLIDADA

Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.

Ministerio de Medio Ambiente
«BOE» núm. 176, de 24 de julio de 2001
Referencia: BOE-A-2001-14276

9. irudia. Estatuko indarreko ur-legediaren dokumentua.

Begietsi daitekeenez, biomekanizazioko hondakinak kudeatzeko bi bide nagusi antzematen dira. Alde batean, isuri baimen bat lortuz hondakina botatzen da, dagokion tasa ordainduz, edo hondakinak kudeatzeaz arduratzen den enpresa bati azpikontrata daiteke. Bide honetatik, gastu ekonomikoa agerikoa da eta hondakinaren balorizazioa baztertu egiten da, ingurumen naturalari kalte egiten dioten substantziak isuriz. Gainera, “kutsatzen duenak ordaindu egiten du” irizpidearekin bat eginez, hondakina zuzenean isurtzea atzerapauso ekonomikoa da prozesuaren errentagarritasunean. Beste aldean, hondakinaren tratamendua aurrera eramanda, hiru onura azaltzen dira nagusiki:

- 1- Isurien kontrol-kanona aurrezten da.
- 2- Ingurumenaren kutsadura inpaktuak saihesten dira.
- 3- Berrerabil daitezkeen produktu sekundarioak eskuratzen dira.

Lan honetan zehar, biomekanazioaren agorturiko disoluzioen birziklapen teknika ezberdinak analizatuko dira, eta aukeren bideragarritasun ekonomikoaz eztabaidatuko da, Europako hondakin kudeaketa pentsamoldearekin bat eginez. Bultzatutako pentsamolde horren barruan, hondakinak baztertzea kudeaketa-hierarkiaren azken pausoa kokatzen da (Diario Oficial de la Unión Europea, N°L 312/3, 2008).

Biomekanizazioaren hondakin likidoak tratatu ostean, burdin eta kobrerik ez edukitzea bilatzen da. Tratatu osteko disoluzioan dauden konposatuak eta beraien kontzentrazioak erabilitako teknikaren arabekoak izango dira; kasurik eraginkorrean, disoluzioa saneamendu sarera zuzenean botatzeko egokia izango da. Jomuga honetara iristeko bete behar diren emisio balio limiteak (EBL) ezagutu behar dira. Kontzentrazio balio hauek lurraldearen arabera aldakorrak direnez, Bilboko kasua azalduko da.

Bilbao Bizkaia Ur Partzuergoak (BBUP) publikatutako saneamendu eta arazketa zerbitzuak erregulatzen dituen ordenantzaren arabera (BBUP ur-hornikuntza zerbitzuaren ordenantza, 2019), hondakin urak kontzentrazio esparruetan mantentzen direla ziurtatu behar dela aditzera ematen da, Partzuergoaren isuri baimena lortzeko asmoz. Oro har, baimena eskaintzeko dokumentu horretako I. eranskinaren EBL-ak gainditzen ez direla egiaztatzen da.

BBUPko ordenantzako I. eranskinean agertzen diren EBLen artean, hurrengo parametroak dira interesgarriak biomekanizazioko agorturiko disoluzioen kasuan:

Kobrearen EBL → 7,5 mg/L // Burdinaren EBL → 30 mg/L

Prozesu industrialei dagokienez, ordenantza honekiko B motako erabiltzaileak izango dira 200 biztanle baliokide baino gutxiagoko kutsadura maila eratzen duten aktibitateak, eta C motakoak 200 biztanle baliokide baino gehiagokoak. Biztanle baliokideen kalkulua 91/271/CEE zuzentarauan ezarritakoaren arabera kalkulatu da. Erabiltzaile motaren arabera kutsadura kargaren zehaztapena

era ezberdinean gauzatuko da. Aipatu diren erabiltzaile mota biren (B eta C) arteko alde nagusia da B motako erabiltzailearen kasuan isurien baimena Udal Lizentziaren (edo adierazpen arduratsuan edo aurretiazko komunikazioan kasuan kasu) barnean inplizituki biltzen den bitartean, C motako erabiltzaileak Partzuergoari eskatu behar diola baimena, ezartzen den formatua jarraituz.

6. Alternatiben analisia: Kobrea berreskuratzeko metodoak

Teknologia-mota asko ikertu dira azken urteetan zehar kobrea berreskuratzeko hondakin uretatik. Teknologia horien artean aipagarrienak ondokoak dira: hauspeatze kimikoa, adsortzioa, mintzen bidezko ezabapena eta prozesu elektrokimikoak, baina guztiek dituzte abantailak eta desabantailak (Nassef eta El-Taweel, 2015). Teknika konbentzionalen aurrean kostu baxuago eta hautakortasun hobea duten irtenbide berriak ari dira agertzen azkenaldian, gero eta nabarmenago den metal astunen kutsadurari aurre egiteko. Teknika berrien artean, biosortzioak aipamen berezia merezi du.

Kobrea ur-disoluzioetatik ezabatzeko ezagutzen diren zenbait teknika konbentzional eta berritzaileak deskribatuko dira jarraian.

6.1 – Hauspeatze bidezko berreskurapena

Hauspeatze kimikoa maiz erabiltzen da metal astunak ur-disoluzioetatik ezabatzeko. Eraginkorra da eta oso erabilia industrian operatzeko erraza delako. Honen printzipioa hauspeakina sortzean datza, disolbatutako ioien asetasunaren bidez. Prozesu-mota honetan metalak, hidroxido, sulfato, sulfuro, karbonato edo fosfato eran hauspeatu ohi dira. Metalak euren hidroxidoetan ezabatu daitezke erreakzionatzaile kimiko desberdinak erabiliz, baina disolbaezinak diren beste azpiproduktu batzuk ager ez daitezten gomendatzen da sodio hidroxidoa (NaOH) edo amonio hidroxidoa (NH₄OH) erabiltzea (Fedje eta Stråmvall, 2019). 10. irudian laborategian banandutako Cu-aren hauspeakina erakusten da.

Sortutako hauspeakinak metalen konposatu disolbaezinekin batera, garbiketa, trinkotze eta lehortze etapetatik igarotzen dira. Hortaz, prezipitazio metodoek efluente arriskutsuen arazoa material arriskutsu arazo batera transferitzen dute. Amaierako azpiproduktuei irtenbide ekonomikoa topatu ahal bazaie abantaila itzela izango da, baina amaierako lohia bota egin behar bada, kudeaketa-kostuak kontuan hartu beharreko desabantaila sorraraziko du (Giannopoulou et al., 2013).



10. irudia. Laborategian lortutako kobrezko hauspeakin bat.

Hidroxidoen bidezko hauspeatzea

Metal astunen hauspeatze kimikoa oso erabilia da, kostu baxuko irtenbide simplea delako (Huisman et al., 2006). Hidroxidoen bidezko hauspeatzearen efizientzia, hauspeatutako fasearen disolbagarritasunaren eta solido/likido banaketa prozesuaren eraginkortasunaren araberakoa da (Baltpurvins et al., 1996). pH-aren balioa 8 eta 11 tartean dagoenean metal hidroxidoen disolbagarritasuna minimoa da. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (kare hila) edo NaOH erabiltzen direnean kobrea ezabatzeko pH optimoa 12 da. 10. Irudian pH 11-n hidroxidoen bidezko kobre hauspeakina erakusten da. Bestalde, hidroxidoen bidezko hauspeakuntzan koagulatzaileak gaineratu daitezke (polimero organikoak adibidez) metal astunak erauzteko. Prozesu honek eragozpenak ere baditu, esate baterako, erlatiboki dentsitate txikia duten lohiak sortzen direla (Fu eta Wang, 2011).

Sulfatoen bidezko hauspeatzea

Sulfatoak hauspeatzea ere metal astunak ur-disoluzioetatik ezabatzeko metodo efektiboa da. Hidroxidoen aurrean abantaila batzuk dituztela aipatu beharra dago. Sulfatoen hauspeakinek hidroxidoen baino askoz disolbagarritasun txikiagoa dute. Horrenbestez, metalen ezabapen portzentaje handiagoa lor daiteke pH tarte zabalago batean. Are gehiago, sulfatoen lohiak trinkotu eta ura kentzeko (lehortzeko) ezaugarri hobekak dituzte. Hala eta guztiz ere, praktika horren arriskuak kontuan hartzekoak dira. Komeni da hauspeatze prozesua ingurune basiko edo neutroan gauzatzea azido sulfhidrikoen (H_2S) lurrun toxikoen agerpena saihesteko. Azkenik, beste atzerapauso bat sulfato metalikoen hauspeakin koloidalaren eraketa da, iragazpen zailtasunak eragiten (Fu eta Wang, 2011).

Kelatoen bidezko metodoa

Konplexu eratzaileen (kelatoen) erabilerari gero eta arreta gehiago jartzen ari zaio. Kelato bat ioi metaliko baten inguruan eratutako konplexu oso egonkorra da. Bi taldetan sailkatzen dira,

aminopolikarboxilatoak eta polifosfanatoak. Aminopolikarboxilatoen (EDTA, NTA, DTPA...) metalen ezabapenerako aplikazio industrialak ugariak dira (Jachula et al., 2012). Adibidez, azido etilendiaminotetrazetikoak (EDTA) metal dibalenteak ezabatzeko ahalmena du eta kobreaken tratamendurako aproposa da. Baina, azkenaldian biodegradagarritasun handiagoko konposatuengatik ordezkaturik izaten ari da.

Lehiakorrek izateko kelatoak sinpleak izatea komeni da, eta eskuratzeko errazak. Era berean, sortzen diren loturak ez dira bereizkorak eta lotura pobreak eratzen dituzte. Eraginez, lotura ezegonkor horrek metala deskonposa dezake eta ingurunera berriz isuri, edo kasu batzuetan, azpiproduktu organiko toxikoak sakabanatu ere bai (Matlock et al., 2002).

Xu eta Zhang ikertzaileek (2006) metal astunen kelato organiko berri bat sintetizatu zuten: dipropil ditiofosfatoa. Haien aurretiko kelatoekin konparatuz, metalen lotura sendoak bermatzen ditu, erreakzio abiadura azkarra du eta 30 minutuz irabiatuz, eta filtratu ostean, hasierako disoluzioan dauden ioi metaliko bakoitzaren % 99a ezabatzeko gai dela egiaztatu zuten. Material honen alde, bere sintesia oso erraza da eta material primarioak oso merkeak.

Kelatoen inguruko ezagutza eta garapena aurreratzen doan heinean, teknologia honen alde egiteko arazoak hedatuko direla espero da.

6.2 – Berreskurapen elektrokimikoa

Berreskurapen elektrokimikoa elektrolisi deritzon prozesuan oinarritzen da. Honen arabera, elektrolitoak dituen disoluzio batetik korrante elektrikoa igaroarazten da erabiltzailearentzat baliagarriak diren erredukzio-oxidazio (ERREDOX) erreakzioak sustatzeko. Oxidazioa (elektroien galera) anodoan gertatzen da; erredukzioa (elektroien irabazia) berriz, katodoan ematen da.

Korrante elektrikoa gatzak (elementu metaliko eta ez-metalikoez osaturiko konposatuak) disolbatuta dituen ur nahasketatik zehar baldintza egokietan pasarazten bada, metala (kobrea gure kasuan) apurka-apurka elektrodoen batean (katodoa edo anodoa) pilatzen joango da, gehienetan egoera elementalean.

Disolbaturik dauden metalen berreskuratze ahalmena jarraian agertzen den serie elektrokimikoan metal bakoitzak duen posizioaren arabera da (11. irudia). Disoluzio/lixibiatuetatik ikasketa objektu diren metalen berreskuratze ahalmena serie elektrokimikoan duten posizioen arabera da. Serie elektrokimikoak ERREDOX erreakzioak antolatzen ditu beraien erredukzio potentzial estandarri erreparatuz eta ioi hidrogenoa (H^+) erreferentziatuz hartuz. (11. irudia). Serie elektrokimikoak ERREDOX erreakzioak antolatzen ditu beraien erredukzio potentzial estandarrei erreparatuz eta ioi hidrogenoa (H^+) erreferentziatuz hartuz.

	Erredukzio erdierreakzioak	E° (V)	
Eragile oxidatzailerik indartsuena	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(ac)$	2.87	Eragile erreduzitzailerik ahulena
	$H_2O_2(ac) + 2 H^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(ac) + 8 H^+(ac) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(ac)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14 H^+(ac) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(ac) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(ac) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(ac) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(ac)$	1.09	
	$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	0.77	
		$O_2(g) + 2 H^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(ac)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(ac)$	0.40	
	$Cu^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	0.15	
	$2 H^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
	$Pb^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
	$Zn^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(ac)$	-0.83	
	$Al^{3+}(ac) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66	
	$Mg^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37	
	$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71	
	$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04	

11. irudia. Erredukzio potentzial estandarrek: Erredukzio erdierreakzioak eta euren elektrodo potentzial estandarrek 25°C-tan.

Horrenbestez, metalik nobleenak, zilarraren kasua bezala (11. irudia), eta neurri txikiagoan kobrea, metal aproposak dira elektroioak bereganatzeko eta, beraz, elektrolagatzeko errazak dira. Erreaktiboak diren metalak, zink edo kromoaren kasuak adibidez, aldiz, elektroioak askatzeko joera dute eta haien elektrolagaketa zailagoa da.

Bestalde, teorian denbora zehatz batean berreskuratu daitekeen metal kantitatea Faradayren legearen bitartez kalkula daiteke. Beste era batera esanda, elektrolisiaren bidez disoluzioan aurkitzen den erazutako substantziaren masa eta korrante elektrikoaren intentsitatea zuzenki proportzionalak dira.

Metalen berreskurapen elektrokimikoa teknologia “garbia” kontsideratu izan da prozesuan zehar hondakin gehigarriak ez delako sortzen. Metodo hau maiz erabili izan da hondakin uretatik kobrea berreskuratzeko (Liu et al., 2017) eta Espainiako Normalizazio eta Ziurtapen Erakundearen (AENOR) arabera gomendatutako prozedura da aluminiozko piezetan eta kobre zein aluminiozko aleazioetan kobre kopurua zehazteko (UNE-EN 16117-2:2014 eta UNE 38171:1996).

Elektrolisian kontuan hartu beharreko parametroak hurrengoak dira:

- ❖ Korrontearen intentsitatea: 1 A baino korrante handiagoak erabiltzekotan, disoluzioaren irabiaketa bermatu behar da, elektrodoaren gainazalean ematen den elektroio defizitaren eraginez

sortutako polarizazioa ekiditeko. Polarizazio elektrokimikoa nahigabeko efektua da elektrodoen indar elektroeragilearen murrizketan eratorritzen delako, barne erresistentzia areagotuz.

Aipatu bezala, kobreak berreskuraketa aplikatutako korrante intentsitatearekin handitu egiten da. Cheng et al. (2013) egileek simulatutako kobreak disoluzioaren berreskurapenean ekonomikoki optimoa den korrante intentsitatea 2,5 A dela adierazten dute. Baldintza hauetan kobreak balioztatzea % 98,80koa da.

- ❖ Korrantearen tenperatura: Bock eta Kau egileek (1966) kobreak elektrolagaketa prozesuan tenperatura ezin dela inolaz ere 50 °C baino altuagoa izan azaltzen dute.

- ❖ Disoluzioaren konposizioa

H₂SO₄/HNO₃

Disoluzio elektrolitikoaren (korrante elektrikoa eroateko gaitasuna) konposizioan, H₂SO₄ eta HNO₃ azidoen gomendatutako kontzentrazioa % 3 eta ≤ % 2 izan behar da, hurrenez hurren.

HNO₃-a agente despolarizatzaile gisa erabiltzen da, katodoan hidrogeno gaseosoaren (H₂) deskarga ekiditen delarik. Horretaz aparte, HNO₃-a kobreak lagatze dentso eta homogenea errazten du. Jakinaenez, bere kontzentrazioa ezin da oso altua izan, berreskuratutako kobreak solidoak berdisolbatzeko joera baitauka.

Horretaz gain, prozesu elektrolitikoaren ezin da denboran luzatu (< 3h) HNO₃ osagarririk gabe, elektrolisi prozesua dela eta HNO₃ pixkanaka-pixkanaka amoniakoan (NH₃) bihurtzen delako.

H₂SO₄-ri dagokionez, bi dira disoluzioaren egoteko arrazoiak: kobreak hauspeaketa ekiditea eta ingurunearen eroankortasun mailaren handiagotzea. Era honetan, elektrolitoaren eroankortasun altua badu, disoluzioaren erresistentzia baxua izango da, ondorioz, aplikatu beharreko potentzial-diferentzia txikituz. Alderdi hau garrantzizkoa da potentzial-diferentzia altu batek gelaxka elektrolitikoan energia kontsumo handiagoa eragiten duelako, eta beraz, operazio kostua handiagoa delako.

Cu²⁺

Aurretiko esperientziak frogatu dute elektrolisi bidezko kobreak berreskurapena eraginkorragoa dela elementuaren kontzentrazioa > 10 g/L denean, > 1 g/L kontzentrazioetan emaitzak onargarriak diren arren. 1 g/L baino gutxiagoko disoluzioetan, gainazal azalera altuko katodoa ezinbestekoa da. Bock eta Kau (1966) egileek aldarrikatzen dutenaren arabera, elektrolisi prozesuaren ostean, kobreak hondar masa disoluzioan 0,05-1,0 mg tartean aurkitzen da.

- ❖ Beste metal batzuk disoluzioan: Beste metal batzuk (Fe, Zn, Sn, Ag edo Au) egoteak OEEH hondaketan erreakzio sekundarioen agerpena ekar dezake, gastu energetikoa handiagotuz kobreak berreskurapen prozesuan edota onetsi daitekeen purutasun nahikoarekin ez lortuz.

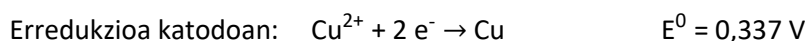
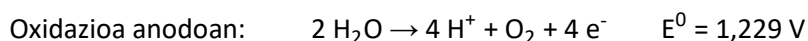
Urrea eta zilarra (metal nobleak): disoluzioan agertzen diren metalek kobrea baino erredukzio potentzial estandar positiboagoak duten kasuetan, ezin izango litzateke lortu kobrearen elektrolagatze hautakorra. Aurretratamenduen bidez disoluziotik ezabatu beharko lirateke ezer baino lehen.

Zilarrezko katioiak (Ag^+) zilar kloruro (AgCl) eran hauspea daitezke. Kasu honetan, funtsezkoa da kloruro (Cl^-) ioi askeen eraginez sor daitezkeen nahigabeko konposatuen agerpena ekiditea H_2SO_4 osagarria disoluziora gehituz.

Kromo eta manganesoa: hauen eragina arbuiagarria da 0,05 g/L azpiko kontzentrazioetan. Kontzentrazioak atalase hau gainditzen duenean, amoniakoaren (NH_3) laguntzaz banaketa bikoitza burutzeko aukera dago.

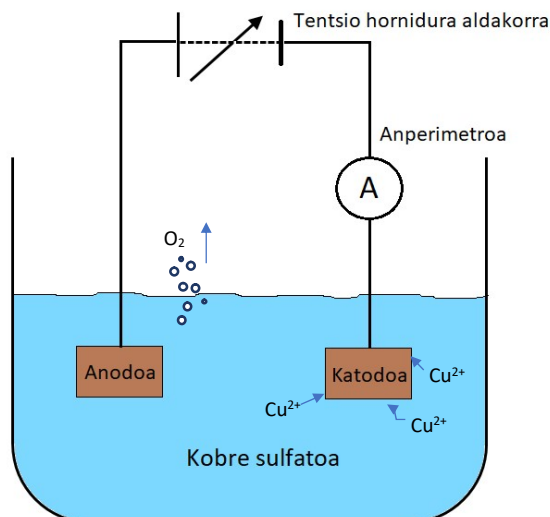
Burdina: interferentziarik nabarmenena da proiektu honen kasuan, jatorrizko disoluzioa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gaineratuz osatzen delako, burdinaren kontzentrazioa ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) 9 g/L izanik. Kalkulatu da 0,05 g/L burdin kontzentrazioetarako jada kobrearen berreskurapena ez dela erabatekoa (Eberbach Corporation).

GrAL honetarako bilatzen den elektrolisi bidezko kobre berreskurapenaren kasuan, kobrea erreduzitu eta katodoan atxikituko da. Elektroiak substantzia erreduzitzaile gisa erabiltzen direnez, elektrolisia prozesu jasangarria da, beste teknikekin alderatuz erreaktibo osagarrien erabilera saihesten delako (Wang et al., 2018). Anodo inerteak erabiltzen badira (platinokoak adibidez, lan honen kasuan bezala), kobre berreskurapen erreakzioa honela definitzen da:



Elektrolisiaren eraginkortasuna kobrea berreskuratzeko apartekoa da; horretaz gain, ez da ahaztu behar kobrea egoera elementalean jasotzen dela. Adibide gisa, 1,50 V tentsio konstanteko baldintzetan, kobre berreskurapena % 99,99 da (Li eta al., 2014). Abantaila nagusiak 3 dira:

- Kobrea egoera elementalean berreskuratzen denez, bere birziklapenerako interesa handiagoa da.
- Amaierako efluentearen metal ioien kontzentrazioa ia nulua da.
- Erabiltzen diren erreaktiboak (elektroiak) garbiak dira eta ingurumen legediak ezartzen dituen toxikotasun mugak ez dira gainditzen (Llanos et al., 2008).



12. irudia. Elektrolisiaren eskema.

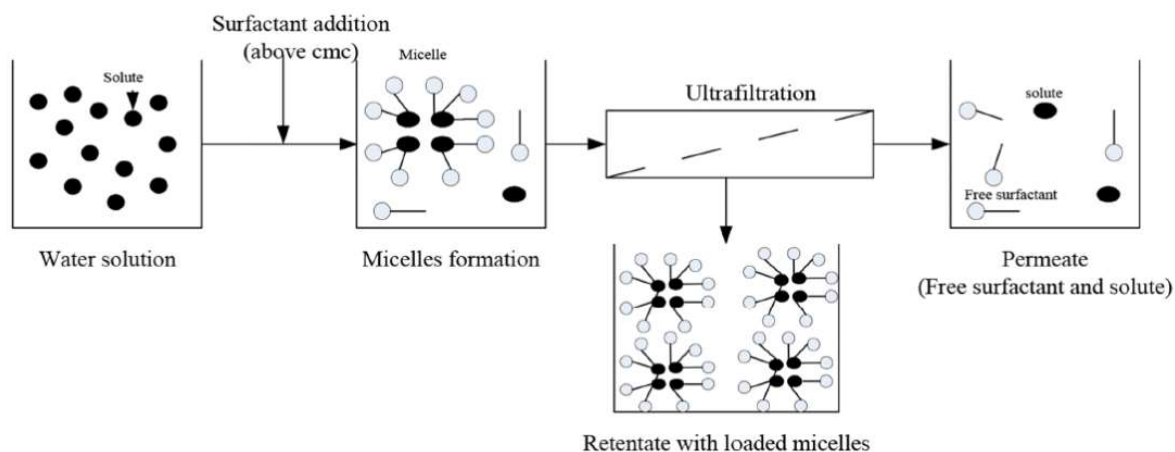
Teknika honek hasierako inbertsio handia behar duela kontsideratzeak merezi du. Halaber, operazioan elektrizitate kontsumoa kuantifikatzea komeni da bideragarritasun ekonomikoa aztertzeko.

6.3 – Mintzen bidezko berreskurapena

Talde honen barruan teknika ezberdinak biltzen dira: ultrafiltrazioa, nanofiltrazioa, alderantzizko osmosia, elektrodialisia.... Haien arrakasta, operazio erraztasun eta espazio beharrian txikiari egozten zaio. Ioi metalikoak ultrafiltrazio mintzetan zehar igarotzen diren mikrosolutuak dira; hortaz, aurretratamendua burutu behar da sarritan, makromolekulen tamainetara heltzen diren konplexuak eratzeko. Aurretratamendu hauek uretan disolbagarriak diren polimero sintetikoak edo naturalak gaineratuz aurrera eramaten da (Camarillo et al., 2009). Metal astunen kontzentrazio baxuen kasuan, mintzen bidezko berreskurapenak hauspeatze bidezko ezabapenak baino efizientzia hobetoak ditu (Landaburu-Aguirre et al., 2011).

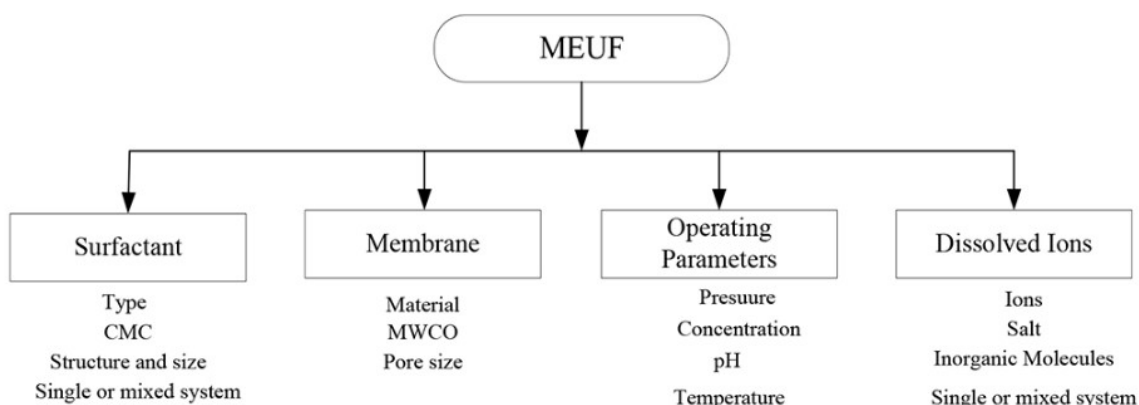
Ultrafiltrazioa

Bi dira ioi metalikoen ultrafiltrazioan (UF) gailentzen diren sistemak, hots, MEUF eta PEUF ikurren bidez ezagutzen direnak. Metal ioien dimentsioak diseinatzeko mizelez goretzako ultrafiltrazioak (ingelesez micellar enhanced ultrafiltration (MEUF)) tentsioaktiboak gaineratzen dira tratatu nahi den disoluziora, mizela kontzentrazioa kritikoa (MKC) gainditu arte. Egoera honetan ioi metalikoak harrapatzen dituzten mizelak sortzen dira. Bigarren fasean, disoluzioa UF mintza batean zehar pasaratzen da (13. irudia). Erretentzio balio onargarriak lortzeko, ardura handikoa da gaineratzen diren tentsioaktiboen karga elektrikoa ioi metalikoen kontrakoa izatea (Ferella et al., 2007).



13. irudia. Mizelez goretzikako ultrafiltrazioaren eskema grafikoa. (Schwarze, 2017).

Energia kontsumoa txikia da eta ioi metalikoen ezabapen efizientzia ona. Aldiz, presioetan oinarritutako prozesuetan fluxu jaitsiera muga bat da. Beste funtzionamendu ezbehar bat mintzak akatsen bat aurkeztea da. Honen arrazoiak izan daitezke gel geruzen agerpena edo poroen oztopatzea (Häyrynen et al., 2012). MEUFeko aldagai nagusiak metal eta tentsioaktiboen ezaugarri eta kontzentrazioak, pH-a, indar ionikoa, eta mintzen operazio-baldintzekin erlazionatutako parametroak dira (Fu eta Wang, 2010) (14. irudia).



14. irudia. Mizelez goretzikako ultrafiltrazioan eragiten dute parametroen sailkapena (Yaqub eta Lee, 2018).

Metal astunen UF bidezko beste ezabapen metodo bat polimeroen bidezkoa da (ingelesez polymer enhanced ultrafiltration (PEUF)). MEUFren antzera, makromolekulak sortzea bilatzen da, oraingoan uretan disolbagarriak diren polimeroekin, UF mintzetan atxikiturik gelditzeko. Urbina et al. (2018) agerian jartzen dute polimeroen ezaugarriak perfektionatzeko premia. Bide hau jarraituz hautakortasun eta akats arazoak zuzentzea bilatzen da. Testuinguru honetan, biopolimeroak eta material biologikoak irtenbidea direla aldarrikatzen dute, eta besteen artean krustazeoen exoeskeletoetatik erauzten den karbohidrato batetik sintetizatzen den biopolimeroan arreta handia jartzen du, chitosan izenaz ezagutua.

PEUF mintzen errentagarritasuna jorratzerakoan erabilitako polimeroaren eskuragarritasuna eta behin erabili eta geroko leheneratze kostuak kontuan izan behar dira (Llanos et al., 2008).

Nanofiltrazioa eta alderantzizko osmosia

Nanofiltrazio (NF) mintzak UF eta alderantzizko osmosiaren bitartekoak dira. UF mintzekin alderatuz, metal astunen ukatze altuagoa dute. Alderantzizko osmosiaren (AO) mintzekin alderatuz, ur iragazkortasuna altuagoa da, ioi metalikoen arrazoizko ukatze maila mantenduz. Horregatik, NF mintzak erakargarriak dira energia aurrezki bat dakartzatelako AO mintzekin konparatuz (Zhu et al., 2014). Ostera, baldintzen arabera NF eta AO mintzak garestiak izan daitezke UF mintzen aldean mintzen zeharreko presio altuak direla medio (Ferella et al., 2007).

Mintzen poroen tamainaren araberako sailkapena burututa, aplikaziorik zabalena ultrafiltrazioa duela ondorioztatu daiteke, metal astunen ioien ezabapenean hondakin uretatik. Nanofiltrazioa industrian aplikagarria diren azterlanak ere aurkitu dira. Azkenik, alderantzizko osmosian helburu honi zuzenduta dauden aplikazioak eskasak direla esan beharra dago, etorkizunean garatzeko aukerak baztertzen ez direlarik.

6.4 – Adsorbatzaileen bidezko berreskurapena

Adsortzioa erlatiboki berria den metodoa da eta metal astunen ezabapenerako potentzial handia du diseinu malgutasunagatik, bukaeran lortzen duen ezabapen mailagatik eta leheneratu eta berrerabiltzeko ahalmenagatik. Kobrea duten efluenteak tratatzeko merkatuan aurki daitezkeen adsorbatzaileen artean alumina, buztina, eta nanopartikula magnetikoak erabilgarriak dira. Hauei bioadsorbatzaileak gehitu egin behar zaizkio: onddoetatik eratorritako biomasa, algetatik eratorritakoa, legamiak... (Madhu Agarwal eta Singh, 2017).

Ikerkuntzak bi adsorbatzaile motetara daude zuzenduta gehienbat: ingeleseko “low-cost” kategorian sailkatzen direnak eta bioadsorbatzaileak kontsideratzen direnak, hau da, biomasatik deribatutakoak. Argitu beharra dago kasu gehienetan bioadsorbatzaileak low-cost kategorian barneratuta daudela ere aldi berean.

Kostu baxuko adsorbatzaileak (low-cost)

Geomaterial naturalak eta industrialak bioadsorbatzaile onak izateagatik ezagunak dira eta ikertzaileek esperimentu ugari egin dituzte material horien adsorbatze ahalmenak egiaztatzeko. Eraikuntza eta eraispeneko material batzuk bioadsorbatzaileen parean dauden adsortzio ahalmenak dituztela eta ikerkuntza material honetan zuzendu behar dela aldarrikatzen dute Kumara et al. (2018) ikertzaileek. Nekazaritzako hondakinak beste alternatiba bat izan daiteke. Zerrautsa etorkizun handiko materiala kontsideratzen da. Bere abantaila aipagarriena bere kostua da,

aurreprozesaketaren beharrik ez du eta. Zerrautsaren osagaiak material polimerikoak izanda, hala nola, lignina, taninoa eta beste konposatu fenoliko batzuk, ioi trukaketa eta beharrezko lotura eskaintzen ditu (Agouborde eta Navia, 2009).

Adsortzioan eragina duten faktoreen artean adsorbatzailearen tamaina eta dosia, kontaktu denbora, irabiatzen denbora, tenperatura, pHa eta disoluzioaren indar ioinikoa daude. Metal bakoitzerako adsortzio maximoa lortzeko pH tarte zehatza dago. Adsorbatzaile horiek industriako hondakinetatik berreskuratzea posiblea izanez gero, orduan adsorbatzaile hauek abantaila komertzial izugarriak edukiko lituzkete, ingurumen onuraz gain. Etorkizunean, ikasketa berriek adsorbatzaile hauen planta pilotuko eskala ahalbidetuko dute, baina orain arte aplikazio gehienak laborategi eskalan baino ez dira inplementatzen. Azken denboraldian aztertu diren materia industrialen artean gutxi batzuk azaltzarren: hauts hegalariai, buztin gorria, hainbat prozesuen lohiak, erremolatxaren pulpa, labe garaietako zepak, te industriako hondakinak... (Ahmaruzzaman, 2011).

Bioadsorbatzaileak

Biomasa metal astunen partikulak geldiarazteko hautakortasun aldakorra izan dezake, material motaren arabera edo berreskuratu nahi den nahastearen arabera (Kiliç et al., 2009). Algak bezalako biomasa erabiltzearen onurak, adsortzio efizientzia altua, eskuragarritasuna, operazio baldintza errazak eta kostu baxuak dira (Areco eta Dos Santos, 2017). Algetaz gain, mikrobioetatik eratorritako biomasa eta biomasa hiletik eratorritakoa beste bi iturri nagusiak osatzen dituzte. Onddoen eta legamien hazkuntza oso sinplea da, eta horretaz gain, morfologikoki edo genetikoki aldatzea posiblea da (Fu eta Wang, 2011).

Teknika berritzaile honek aurkako alderdiak ere baditu, alegia, bioadsorbatzaile asko berehala asetzen direla. Hortaz, bioadsorbatzaileen leheneratze efizientzia parametro garrantzitsua da bideragarritasuna bermatzeko. Beste edozein adsorbatzaile mota bezala bioadsorbatzaileen eraginkortasuna eragiten duten parametroak karga elektronikoen presentzia, poro tamaina, azalera espezifikoa, pH-a, tenperatura eta ingurunearen ezaugarriak dira (Al-Qodah et al., 2017).

PEUF teknikan aipatu den chitosan materiala, azkenaldian aztergai izan den bioadsorbatzailea da. Arreta bereganatu du fabrikatzeko merkea delako, toxikotasun arazorik ez dituelako, eta biodegradagarria delako. Baina behin metalak ezabatuta, osteko banaketa-prozesua aurrera eramateko, teknika konbentzionalak ez dira egokiak. Arazo hau konpontzeko, chitosan eta osagai magnetikoen arteko konbinazioa aukera ona da (Chen et al., 2019). Kobre (II) berreskuratzeko ahaleginetan, Anirudhan eta Sreenivasan (2009) diseinatu zuten adsorbatzaileak, chitosanean oinarritutako eraldaketa kimikoak eginez, % 99,0 kobre ezabapena aurkeztu zuen pH 6,0 eta 30 °C-an. Bioadsorbatzaileen leheneratze saiakerak egin ondoren eta 0,1 M HCl erabiliz, materialak zenbait adsortzio-desortzio ziklotan erabili zituzten, adsortzio aktibitatea galdu gabe.

Uren metal astunen ezabapen eremuan chitosanaren erabilera ugaritzen ari bada ere, bere adsorzio kapazitatea ez da oraindik nahikoa aplikazio industrial zabaletan aplikatzeko. Alor honetako azken ikerkuntzetan, chitosanaren adsorbatze ahalmena eta hautakortasuna hobetzen duten deribatuak prestatzen ari dira, talde funtzional berriak txertatuz (Negm et al., 2015).

6.5 – Beste batzuk

Flotazioa

Metodo hau partikulen gainazaleko bustitze propietateen arteko aldeaz baliatzen da. Partikula hidrofobikoak uretatik alde egiten dute aire burbuletara itsatsiz eta gainazalera gora eginez. Flotazio metodo ugari daude. Garrantzitsuenak ioi flotazioa, hauspeatze flotazioa eta disolbatutako aire flotazioa (DAF) dira (Al-Zoubi et al., 2015).

ioi flotazioan ioi biltzaile batek kontrako karga duten ioiak transferitzen ditu disoluziotik likido-lurrun interfaserara. Prozesu honetan, tentsioaktiboek bi funtzio betetzen dituzte, biltzaile eta apar-sortzaile dira aldi berean, espezieen adsorzioa bermatzen aire burbuilaren gainazalean. Erreaktiboen toxikotasuna eta kostua altuak direla eta, ioi flotazioaren eskala handiko aplikazioa zaila da (Yuan et al., 2007). Flotazioak aurkezten dituen mugak gainditzeko, sarritan beste metodo batzuekin konbinatu izan da; adibidez, metal astunen kontzentrazioak altuak direnean, lehenengo flotazio etapa bat erabiltzen da aurretratamendu bezala; bigarren etapa batean, mintzen bidez efluenteen metal kontzentrazioak era efizientearen jaisten dira, ekipoak kaltetu barik (Blöcher et al., 2003).

Koagulazio-flokulazioa

Koagulazioa eta flokulazioa ur araztegieta erabili izan ohi dira metal astunen ezabapenerako. Koagulatzaileek espezieen kargak deuseztatzen dituzte haien arteko aldaratzea ekiditeko eta jarraian, flokulatzaileek agregakinak sortzen dituzte espezie hauekin. Denboraren poderioz, agregatuak kontaktuz elkartzen dira haien pisua handituz eta sedimentatuz. Burdin (III) kloruro bidezko koagulazio-flokulazio bideak kobreak ezabapenean efizienteak izatea frogatu dute, beste metal astunen artean (Johnson et al., 2008).

6.6 – Aukeren laburpena

Behin kobrea berreskuratzeko espektro teknologiko zabala aztertu dela, atal honetan alternatiba erabilienak bildu dira. 4. taulak euren abantaila eta desabantaila nagusiak erakusten ditu. Lan honetan hasierako biak hautatu dira, biomekanizazioan sortutako hondakin-likidoak tratatzeko, helburuak kobrea berreskuratzea eta likidoa ahalik eta garbien isurtzea direla.

4. taula. Metal astunen ezabapen alternatiben abantaila eta desabantaila nagusiak (Ahmaruzzaman (2011) -tik moldatua)

Metodo fisiko-kimikoa	Abantailak	Desabantailak
Hauspeakuntza kimikoa	Sinplea / Operatzeko merkea	Dentsitate txikiko lohi asko / Lohien trinkotze eta lehortze arazoak
Elektrolisia	Azkarra / Eraginkortasun altua	Inbertsio altua / Elektrizitate gastua
Mintzak	Eraginkortasun altua / Operazio erraza / Espazioa aurreztu	Lohi kontzentratuak sortu / Garestia
Adsortzioa	Diseinu erraza / Prozesuaren malgutasuna / Operazio erraza / Toxikoei ez sentikor	Adsorbatzaileen leheneratzen prozesuen zailtasuna edota kostua
Flotazioa	Kontzentrazio altuetarako baliagarria	Garestia / Erreaktibo toxikoak
Koagulazio-flokulazioa	Ekonomikoki bideragarria	Lohi asko sortu / Partikula handiak eratu

Azaldu bezala, hauspeakuntza eta elektrolisia dira lan honetan aztertuko diren bi teknikak. Lanaren hurrengo atalean Bilboko Ingeniaritza Eskolako Ingeniaritza kimikoa eta ingurumenaren ingeniaritza saileko laborategietan burutako entseguen deskribapena eta emaitzak aurkezten dira.

7. Metodologia eta emaitzak

7.1 – Disoluzio sintetikoaren prestakuntza

Aurreko atalean aipatu den bezala, biomekanizazio prozesuan mikroorganismoak has daitezten ingurune edo disoluzio likido espezifiko bat erabiltzen da. Disoluzio horretan makro eta mikroosagaiak daude (ikusi 2. taula). Bioprozesua aurrera doan heinean (metalezko pieza biomekanizatzeko prozesua aurrera doan heinean), metal horren (kasu honetan kobreak) kontzentrazioa gero eta altuagoa da ingurune horretan. Metalezko kontzentrazio altu hori toxikoa izan daiteke mikroorganismoentzat eta oxidatzailea (Fe^{3+} -a) berreskuratzeko biomasaren aktibitatea jaitsi egiten da, biomasa bera hil egiten da eta prozesua azken finean eten egiten da. Puntu honetara helduz gero, disoluzio espezifiko hori ez da balioko eta agortuta dagoela esaten da.

Lan honetan “disoluzio agortu sintetikoa” prestatu da laborategiko saiakuntzak egiteko asmoz. Kontzentrazioaren aldetik adierazgarrienak diren elementuak baino ez dira kontuan hartu ingurune sintetiko hori prestatzeko. Beraz, amonio sulfatoa ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) eta burdin sulfato heptahidratatua

(FeSO₄·7H₂O) bakarrik erabili dira. Beste alde batetik, beste konposatuen (magnesio sulfato heptahidratatuaren (MgSO₄·7H₂O), dipotasio fosfatoaren (K₂HPO₄), potasio kloruroaren (KCl), kaltzio nitrato tetrahidratatuaren (Ca(NO₃)₂·4H₂O)) eta mikroosagaien kontzentrazioak askoz txikiagoak direnez, baztertu egin dira. Lehen esan den moduan, aipaturiko osagaietaz gain, disoluzio agortuetan mekanizatu den metalaren kontzentrazioa (kobreaken kontzentrazioa) oso altua izaten da. Erreferentzia bibliografikoetan oinarrituta, kobreaken kontzentrazioa ([Cu²⁺]-aren kontzentrazioa) 10 g/L inguru denean, aktibitate mikrobiologikoa kaltetuta dago, eta lan honetan balio hori aukeratu da disoluzio agortua prestatzeko (Díaz-Tena et al., 2017). Beraz, 5. taulan erakusten dira ingurune sintetikoaren osagaiak eta kantitateak litro bat disoluzio prestatzeko. Metalei dagokienez, [Fe²⁺] eta [Cu²⁺]-aren kantitateak 9 g/L eta 10 g/L dira hurrenez hurren. Sulfatoen kantitatea, berriz, 33,45 g/L izan da.

5. taula. Disoluzio sintetikoaren osagaiak eta litro bat disoluzio prestatzeko kantitateak

Konposatua	Kantitatea (g/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,00
FeSO ₄ ·7H ₂ O	44,81
CuSO ₄ ·5H ₂ O	39,29

250 ml-ko hiru ontzi erabilita ontzi bakoitzean errektibo bat disolbatu da mili-Q urarekin: (NH₄)₂SO₄, FeSO₄·7H₂O eta CuSO₄·5H₂O. Ingurune sintetikoaren hasierako pH-a 2,55 izan da (15. irudia).



15. irudia. Hasierako ingurune sintetikoa.

Azidifikatu beharra zegoen (pH 1,8 arte) prezipitatuaren agerpena saihesteko. Horretarako azido sulfuriko (H₂SO₄) kontzentratutik abiatuz (% 96 masan), 1:3 diluzioa prestatu da (6 M). Gero, 3,5 ml isuri ostean, pH-a 1,69 izan da. Disoluzioa 1L-ko matrize aforatu batera ontziz aldatu da, eta mili-Q urarekin parekatu da. Ura gehitzeak pH-a igotzea eragiten duenez, 1L-ko prezipitatu ontzira pasatu da berriz, eta pH-a 1,88-tik 1,67-ra jaitsi da 2 ml H₂SO₄ (1:3) gaineratu ondoren. Ingurune sintetiko hori estali egin da eta hozkailuan sartu.

Ingurune sintetikoa prestatu eta bost egun izozkailuan igaro ondoren, hauspeakin apur bat agertu da (jarosita hauspeatuta). Disoluzioa iragazi egin da, 0,79 eta 0,45 μm -ko poro-tamaina duen iragazketa burutuz. Orduan, hauxe izan da “hasierako disoluzio agortua” edo abiapuntua ondoko saiakuntzak burutzeko.

Disoluzio honetan, ondoko parametroak neurtu dira: pH-a, erreodox potentziala, [Fe] eta [Cu]-aren kontzentrazioa eta hondakin lehorra.

Hondakin lehorrari dagokionez, disoluzio agortutik 5-ml hartu dira, arrago batera gaineratu, eta pisatu. Estufan (WTC Binder FD53) sartu da 110 °C-tara. Desekagailuan giro-tenperaturara hozten utzi eta gero, balantza analitikoan (Acculab Sartorius Group ALC 210.4) pisatu da. Prozesua hiru aldiz errepikatu da pisaketa konstante izan arte.

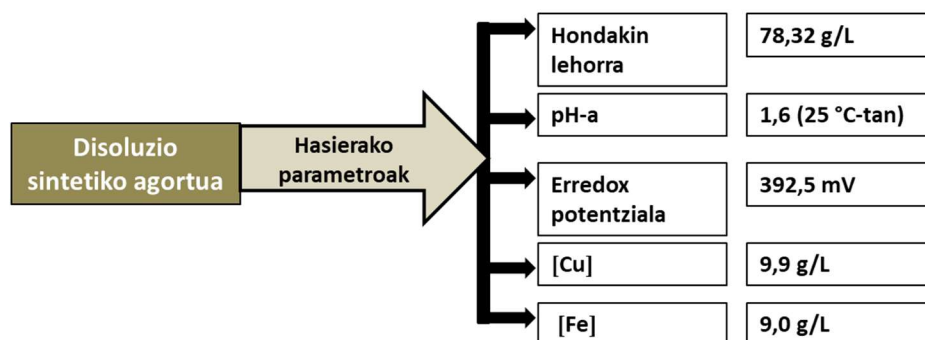
Erreodox potentziala Thermo electron corporation Orion 920 APlus ekipo batean zuzenean neurtu da 25 °C-an. pH-a, berriz, Crison GLP 21+ ekipoan neurtu da temperatura berean, aurretik 4,0, 7,0 eta 9,0 patroien bidez kalibraketa eginda.

Metalen kontzentrazioa neurtzeko, teknika instrumental optiko desberdin bi erabili dira. Alde batetik, Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) edo Absortzio Atomikoko Espektroskopia erabili da dagokion katodo hutsezko lanpara erabilita. Ekipoa Perkin Elmer AAnalyst 100 da (16. irudian ezkerrekoa). Beste alde batetik, Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES) edo Induktiboki moldatutako plasma optikoa ere erabili zen, eta ekipoa zehatz-mehtaz Perkin Elmer Optima 2000 DV da (16. irudian eskuinekoa).



16. irudia. AAS (Perkin Elmer AAnalyst 100) eta IPC-OES (Perkin Elmer Optima 2000 DV) ekipoak. I. eranskinean ekipamendu hauek maneiatzeko gida aurki daiteke.

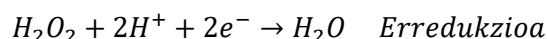
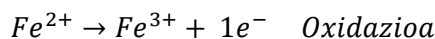
Emaitzak ondoko eskeman erakusten dira (17. irudia). Hondakin lehorra oso altua izan da (78,32 g/L) sulfatoen kontzentrazio altua delako, eta ezaugarri hori bereziki kontuan hartu da ondorengo pausoetan. pH-aren balioa oso azidoa da, hauspeakinik ez izateko.



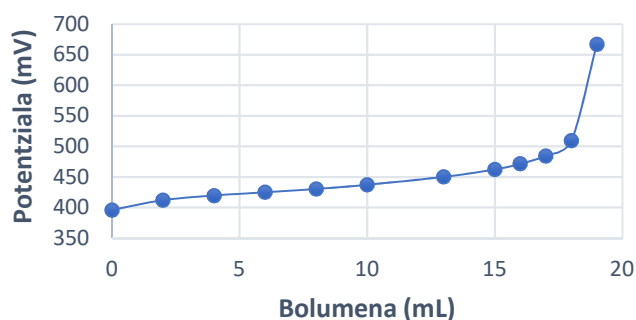
17. irudia. Disoluzio sintetiko agortuen hasierako parametroak.

7.1.1. Disoluzio sintetikoaren aurretratamendua

Disoluzio sintetiko agortuan, burdina, ioi ferroso (Fe^{2+}) moduan dago (Fe^{3+} oxidatzailea guztiz bukatuta dagoela suposatzen delako), baina tratamendua aplikatu ahal izateko burdina oxidatu egin behar izan da ioi ferrikora (Fe^{3+} -ra) pasatuz. Beraz, hurrengo pausoa metal horren oxidazioa izan da. Hidrogeno peroxido erreaktiboa (H_2O_2 -a) aukeratu da oxidatzaile moduan, erreakzioak ondokoak direlarik:



Orduan, 1 L disoluzio sintetikoari % 30 m/V den H_2O_2 disoluzioa apurka-apurka bota zaio bureta erabiliz. Prozesu honetan zehar potentziala etengabe neurtu da Thermo electron corporation Orion 920 APlus potentziometroa erabilita (18. irudia. Ezkerrekoa).



18. irudia. Ioi ferrosoa oxidatzeko muntaia (ezkerr.). Potentzialaren aldaketa denboran zehar hidrogeno peroxidoa gaineratzean (eskuin.).

Disoluzioaren hasierako pH-a 1,8 eta potentziala 396,2 mV izan dira, baina oxidatzailea gaineratzen den heinean, pH-ak gora egin zuen 2,3 baliora arte, erredukzio erreakzioan protoiak H^{+} -ak kontsumitzen zirelako. Potentzialari dagokionez, 18. irudiaren eskumako grafikoan ikusten da potentzialak gora egin duela apurka-apurka, bat-bateko gorakada gertatu arte (baliorik altuena 667,4

mV izan da). Gorakada hau 19 ml H₂O₂ bota ostean erregistratu da, balio teorikoa 18,27 ml direlarik. Une horretatik aurrera, ioi ferrikoa (Fe³⁺-a) baino ez dagoela disoluzioan ondorioztatu da.

Azkenik, 6 M den azido sulfurikoaren 16 ml gaineratu dira disoluzioa azidotzeko (pH-a 2,3tik 1,6ra pasatzeko). Prozesuan zehar, disoluzioaren kolorea berde ilunetik beltz-marroixkara igaro da. Atal honetan lortutako disoluzio horri **A disoluzioa** izena eman zaio eta puntu honetatik aurrera berori erabili da kobre berreskuratzea helburua duten laborategiko saiakuntza guztietan.

7.2 – Hauspeakuntza

7.2.1 Sarrera

Disolbagarritasun txikia duten konposatuak banatu egin daitezke disoluzio likidoetatik, solido eran hauspeatuta. Prozesua burutzeko, sistemaren aldagairen bat aldatu behar da; adibidez pH-a, temperatura, osaera eta abar. GrAL honetan Fe³⁺ eta Cu²⁺ ioien eta SO₄⁻ sulfato anioien kontzentrazio altuak dituen hondakin disoluzio sintetiko bat “garbitzeko” hauspeakuntzaren alternatiba aztertu da. Metal bi horien artean, baliotsuena kobrea da; ondorioz, lehendabizi burdina disoluziotik “kentzeko” prozedura bat aplikatu da, ostean kobreak berreskurapena burutu ahal izateko. Metal biak era zatikatuan hauspeatzeko (lehenengo burdina eta gero kobrea) aldatu den parametroa pH-a izan da. Ondoren, banaketa-prozedura esperimentalaz azalduko da.

7.2.2 Prozedura

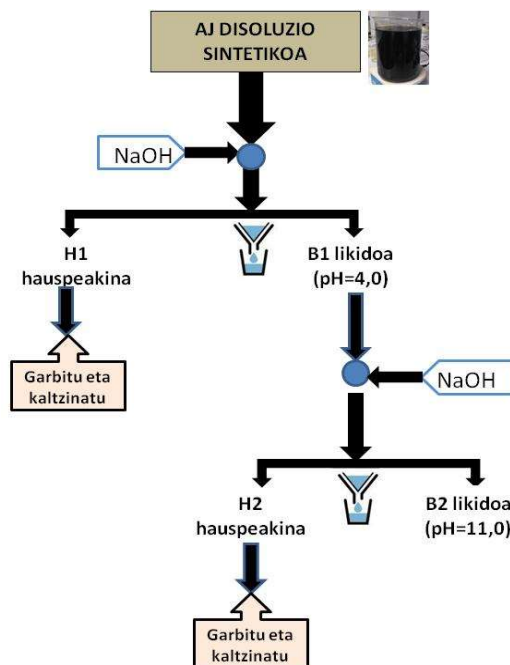
A izendaturiko disoluzio sintetikotik (pH=1,6; potentziala 667,4 mV) 100 ml-ko lagina hartu da lehenengo burdina eta gero kobrea hauspeatzeko asmoz. 1 M-ko sodio hidroxido (NaOH) disoluzioa prestatu da eta ondoren buretaz gaineratu zaio disoluzioari, pH-a 4,0 izan arte. Saiakuntza horretan pH-a eta erreodox potentziala neurtu dira etengabe (Crison GLP 21+ eta Thermo electro corporation Orion 920 APlus meter, hurrenez hurren). Hauspeakina lortu ostean, iragazi egin da Filter-lab 1240 (79 µm) iragazpapera erabilita. Horrela, disoluzio iragazia (B1 disoluzioa) eta lehenengo hauspeakina (H1 solidoa) lortu dira.

Jarraian, B1 disoluzioaren pH-a 11,0 arte igo da NaOH gehiago gaineratuta. Beste hauspeakina lortu da kasu honetan ere; nahastea iragazi egin da lehen azaldu den modu berean eta, azkenik, disoluzio iragazia (B2 disoluzioa) eta bigarren hauspeakina (H2 solidoa) banandu dira. Hauspeakin biak, miliQ-urarekin garbitu ostean 600 °C-arte kaltzinatu dira NABERTHERM Muffle furnace L muflan (II. eranskinean). Argazkiak AXIO CAM kamarekin eta Leuchtturm luparekin lortu dira.

Iragazitako likido bietan (B1 eta B2 disoluzioetan) Cu²⁺, Fe³⁺ eta Na⁺ neurtu dira AAS eta ICP-aren bidez (Perkin Elmer AAnalyst 110 eta Perkin Elmer Optima 2000 DV, hurrenez hurren). Hondakin lehorra eta potentziala ere neurtu dira. Hauspeakin solidoei dagokienez, kristalinoak diren konposatuak identifikatzeko baliokoa den PHILIPS X'PERT PRO X izpien difraktometroa erabili da, eta

solido ez-kristalinoen kasuan, Balzers Instruments-eko Thermo Star masazko espektrometroarekin konektatuta dagoen TGA Q500 (TA Instruments) termobalantza.

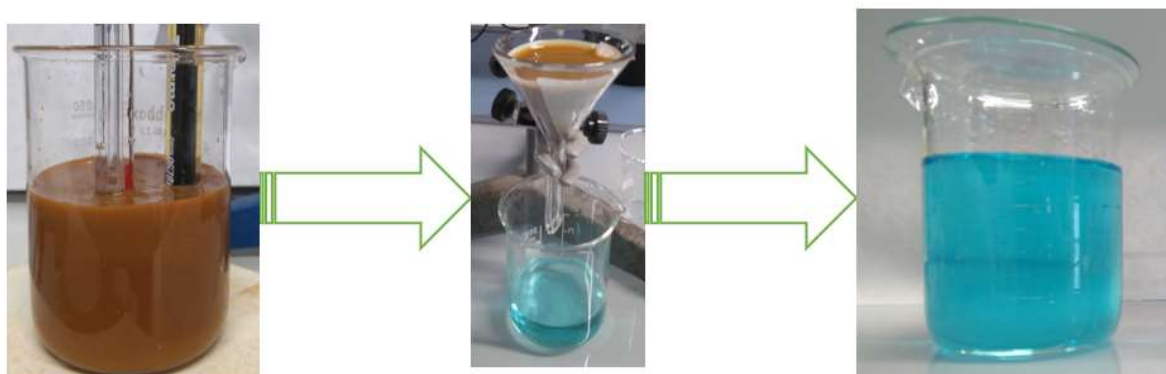
Ondoko irudian jarraituriko prozeduraren eskema erakusten da (19. irudia).



19. irudia. Hauspeakuntza bidezko kobre berreskurapenaren diagrama.

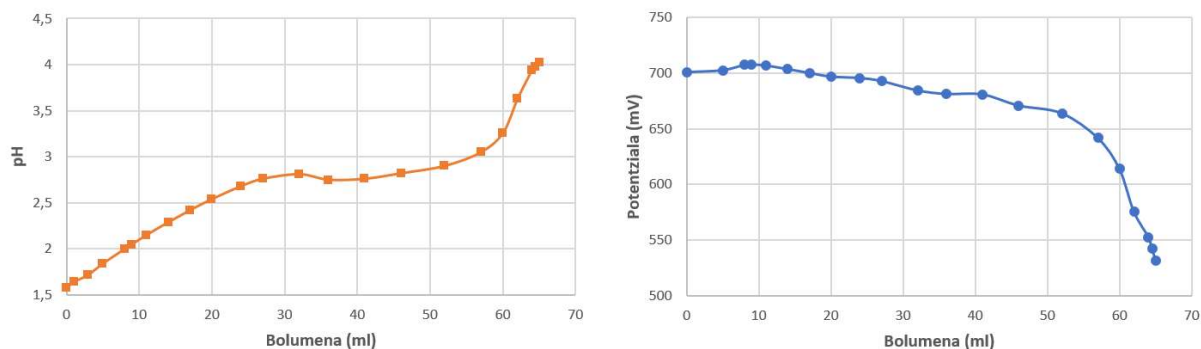
7.2.3 Emaitzak

A disoluzio sintetikoaren 100 ml-ri 1 M da NaOH-a gaineratu zaion momentuan hauspeakin marroi dentsoa agertu da, 20. irudian erakusten den moduan. pH-aren balioa 4,0 izan arte 65 ml NaOH bota behar izan dira. Iragazi ostean, disoluzioaren kolorea urdin-urdina izan da.



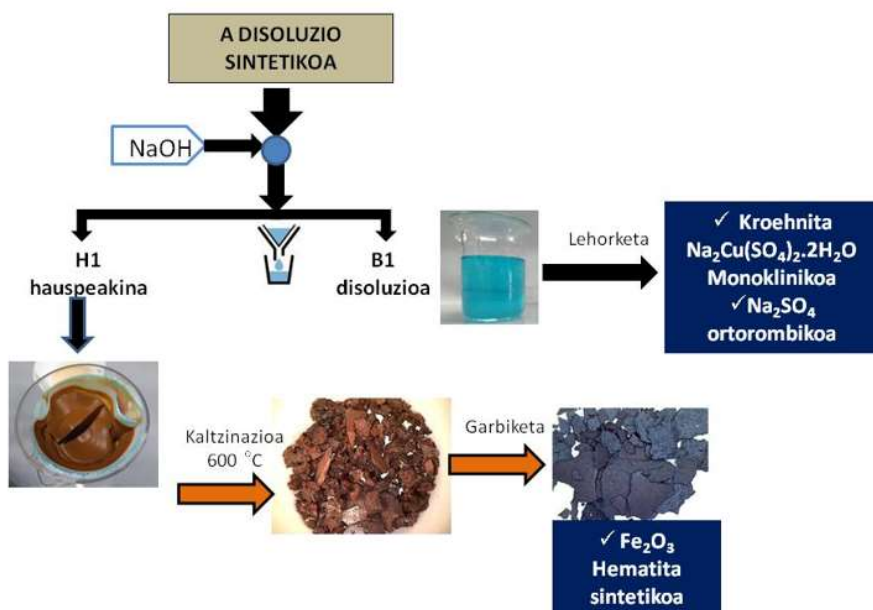
20. irudia. a- A disoluzioa NaOH-a botatzen den heinean; b- A disoluzioaren lehenengo hauspeakina iragazteko sistema; c- B1 likidoa.

Hauspeakuntza-prozesu honetan zehar potentziala eta pH-a etengabe neurtu dira eta emaitzak 21. irudian erakusten dira. Gehituriko NaOH-aren bolumena 55-65 ml tartean dagoenean, pH-ak gora eta potentzialak behera egin dute era nabarmenean. Potentzialaren aldaketa, ioi ferrikoa disoluziotik desagertu egiten den seinale da, eta parametroa hau hauspeakuntza era jarraian kontrolatzeko oso erabilgarria izan daiteke.



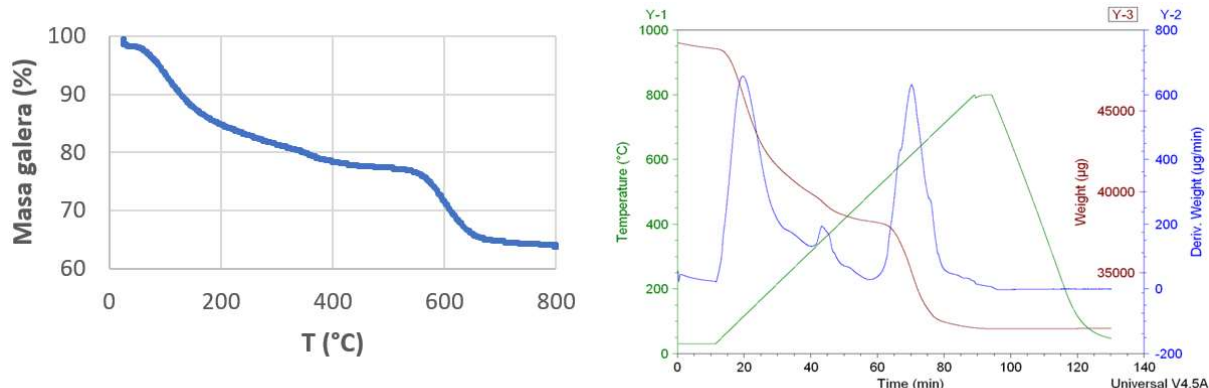
21. irudia. pH eta erredox potentzialaren aldaketa burdina hauspeatzean.

H1 hauspeakinari dagokionez, hiru solido mota lortu dira bata bestearen atzean: H1 hauspeakin freskoa, H1 hauspeakin kaltzinatua eta H1 hauspeakin garbia (22. irudia). Hauetariko lehenengoa, ez da kristalinoa eta beraz, termograbitometriaren bidez analizatu da. X izpien difraktometriaren bidez analizatu ostean, azken solidoa (kiskaldu eta garbitu ostean H1 hauspeakin garbia) hematita sintetiko (Fe_2O_3) dela ondorioztatu da eta 100 ml A disoluziotik 2,0296 g Fe_2O_3 lortu dira. Lortutako hematita honek kolore gris metalikoa du eta hematita espekularraren ezaugarria da kolore hori. Hematika terrosoa delakoaren kolorea, berriz, gorrixka da.



22. irudia. Burdina hauspeatzeko prozeduraren eskema.

H1 hauspeakin freskoaren termogramak pisu-galera denboran zehar erakusten du (23. irudia). Lagina 800 °C-rarte berotu ostean, pisu galera totala % 35a dela ikusten da, 650 °C-tik aurrera pisua konstante izanik. Pisu-galeraren patroia hau ikusita, schwertmanita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot\text{nH}_2\text{O}$) izeneko jarositaren oso antzekoa izan da (Jimenez et al., 2019), eta natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) ez dagoela ondorioztatu da 300-500 °C tartean pisu galera nabarmena ez delako gertatu. Gainera, schwertmanitaren ezaugarri bat kristaltasun-maila oso baxua izatea da (Jimenez et al, 2019).



23. irudia. H1 hauspekainaren termograbitriaren emaitzak. Ezkerreko irudia: pisu galera denboran zehar; eskumako irudia: pisu galeraren abiadura denboran zehar.

B1 likidoan geratu den burdinaren kontzentrazioa 0,001 g/L baino txikiagoa izan da, eta ondorioz hauspeaketa kuantitatiboa lortu dela esan daiteke (6. taula). Kobrearen kontzentrazioa 5,8 g/L izan da baina bolumena kontuan hartuta, metalaren % 3a baino ez da galdu burdinaren hauspeakuntzan. Gainera, galera txiki hau dela eta, kobrezko sulfato berezia den cuprocopiapita ($\text{CuFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ez dela kantitate adierazgarrietan eratu esan daiteke.

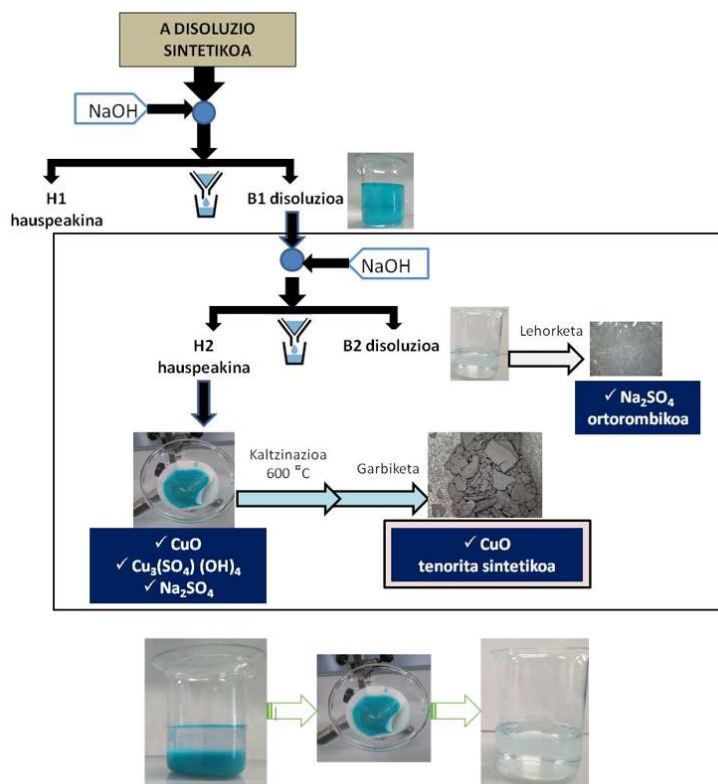
6. taula. Hauspeakuntza prozesuko etapa ezberdinetako disoluzioen datu esanguratsuak

	A disoluzioa	B1 likidoa	B2 likidoa
Bolumen totala (ml)	100,0	165,0	185,0
Oinarri lehorra (g/L)	78.32	56.82	48.72
pH-a 25 °C-tan	1,6	4,0	11,0
Potentziala (mV)	667,8	531,9	397,3
Fe³⁺ kontzentrazioa (g/L)	9,0	< 0,001	< 0,001
Cu²⁺ kontzentrazioa (g/L)	9,9	5,8	< 0,02
Cu²⁺ (g)*	0,99	0,96	< 0,004
Fe³⁺ (g)*	0,90	< 2 10 ⁻⁴	< 2 10 ⁻⁴

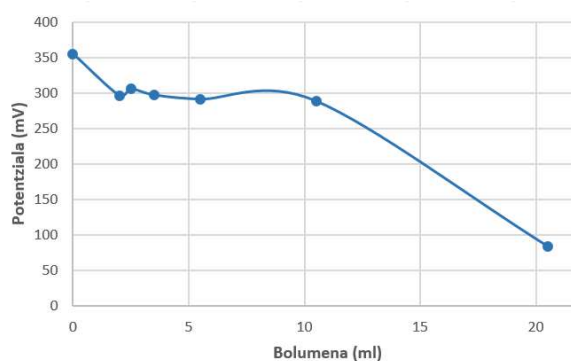
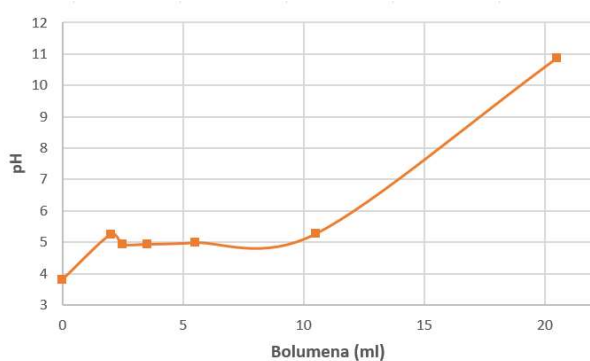
*A disoluzioaren 100 ml hartuta, dagokion metalaren kantitate totala

Bigarren pausoa kobreakin hauspeakuntza burutu da (24. irudia) eta horretarako, 1M NaOH-aren disoluzioa gaineratu zaio B1 disoluzioari pH-a 11,0 izan arte (guztira 20,5 ml bota dira buretatik).

Aurreko pausoen egin den moduan, pH-a eta potentziala neurtu dira era jarraituan (25. irudia). pH-aren aldaketa nabarmena 10 ml NaOH gaineratu ostean ikusi da, eta aldaketa bera erregistratu da potentzialaren grafikoan puntu berean. Basea botatzen hasi denean (pH-aren balioa igotzen hasi denean), berehala agertu da H2 hauspeakin urdina. Kaltzinatu eta garbitu ostean hauspeakina grisa da.



24. irudia. B2 disoluzioaren hauspeakinaren eta hondakin lehorren identifikazio diagrama.



25. irudia. pH eta erreodox potentzialaren aldaketa kobrea hauspeatean.

X izpien difraktometriaren laguntzaz, H2 hondakin garbia CuO tenorita sintetikoa (1,00213 g) dela ondorioztatu da. Tenorita, kobre (II) oxido mineralaren izen arrunta da, eta kasu honetan sintesia laborategikoa denez, tenorita sintetikoa dela esan da. Hauspeakin horretan, fase kristalino bakarra

CuO-a izan da (sistema monoklinikoan kristalizatutakoa), garbiketari esker Na_2SO_4 disolbagarria kendu egin delako. Hasierako kantitatearekin konparatuz (0,99 g Cu^{2+} hasierako 100 ml-tan), B2 disoluzioan geratu den kobrearen kantitatea 0,004 g baino txikiagoa izan da, eta beraz, kasu honetan ere banaketa kuantitatiboa izan da (% 99,8 baino handiagoa).

B2 likidoaren osagairik nagusia Na_2SO_4 -a izan da (lehortu ostean difraktograman ikusi da), eta nahiz eta konposatu hau oso toxikoa ez den, disoluzio horren hondakin lehorra oso altua (48,7 g/L) izan da, eta beraz tratamendua beharko luke. Sulfatoen kantitate handi hori hauspeatzeko, bario klorurozko (BaCl_2) disoluzio bat erabil daiteke, baina kudeatu beharreko BaSO_4 konposatu disolbaezina eratuko litzateke. Beste alternatiba bat disoluzioa guztiz lehortzea da sodio sulfatoa kristal eran ekoizteko. Desabantaila, energia- kostua da. Abantailen artean aipa daiteke Na_2SO_4 -ak industrian erabilera anitzak dituela (desezagailuetan jartzen da propietate higroskopikoak dituelako, detergenteak, beira eta plastikoa fabrikatzeko gehigarria da...). Merkatuan salmentaren prezioa purutasunaren eta kantitatearen arabera da; baina ACS graduko eta % 99,9 purutasuneko Na_2SO_4 anhidroaren 1 kg-k 44 € inguru balio du (Sigma-Aldrich-en katalogoaren arabera). Baina, erabilera industrialerako konposatu horren prezioa 0,8-1,5 €/kg ere izan daiteke.

Kobrearen berreskurapenari dagokionez, biomekanizazioaren disoluzioan askaturiko kobre ioia (Cu^{2+}), kobre oxido moduan era kuantitatiboa berreskuratzea lortu da proposaturiko hauspeakuntza zatikatuari esker. Berreskurapen hori hobeto baloratzeko, kobrearen balantzea egin da disoluzio agortuaren litro 1 oinarritzat hartuta (7. taula). Ondorioz, disoluzio agortu 1L-ko 10,021 g CuO lortu direnez, kobrearen % 81a berreskuratu da kobre oxido moduan. Azken disoluzioan geratzen den kobrearen kantitatea hasierakoaren % 0,4 baino txikiagoa da. Baina, proposatutako prozedura horretan banaketa-pauso mekaniko bi daudenez, galerak hartu behar dira kontuan (% 19 ingurukoa izan da). Kasu honetan, Cu-aren galera nagusi bi aipa daitezke: H1 hauspeakin hezearen barruan geratu den disoluzioan dagoen kantitatea eta, batez ere, H2 hauspeakina iragazpaperetik errekuiperatzeko galtzen den solidoa.

7. taula. Kobrearen bilakaera hauspeakuntza prozesuan zehar

1 L disoluzio agortu	Cu^{2+} -aren kantitatea (g)	CuO-aren kantitatea (g)	Cu-aren kantitatea CuOan (g)
A disoluzioan	9,9	0	0
H1 hauspeakin garbian	0	0	0
B1 disoluzioan	9,6	0	0
H2 hauspeakin garbian	0	10,021	7,98
B2 disoluzioan	< 0,04	0	0

Kobre (II) oxidoak hainbat erabilera ditu industrian; adibidez, pigmentu moduan zeramikak egiteko, rayon-a fabrikatzeko, pila lehorrak fabrikatzeko, beste kobrezko gatzak ekoizteko, p-erdieroale moduan erabiltzeko.... Merkatuan duen prezioari dagokionez, % 99,9 purutasuneko CuO-ak 22 €/kg balio du, baina erabilera industrialerako produktuak 5,5-8,8 €/kg balio du.

7.2.4 Ondorioak

Biomekanizazioaren disoluzio agortuek burdina, kobrea eta sulfatoek dituzte kantitate handietan. Isuri baino lehenago disoluzio horien “karga” jaisteko, eta kobre metal baliotsua berreskuratu ahal izateko, tratamendu jasangarria proposatu da lan honetan: hauspeakuntza zatikatua. Lehendabizi, Fe³⁺ oxidazio egoeran eduki behar da, pH-a igo eginez hauspeatu ahal izateko, eta burdinaren hauspeakina disoluziotik banandu behar da kobreakin hauspeakuntza hasi baino lehenago.

Atal honetako ondorioak garrantzitsuenak hiru bideragarritasunen motaren arabera azal daitezke proposaturiko prozesuari aplikatuta; hala nola:

1- Bideragarritasun teknikoaren aldetik:

- a. Bai burdinaren bai kobreakin hauspeakuntza kuantitatiboa izan da (hasierako kantitatearen % 99,5 baino gehiago hauspeatu da kasu bietan).
- b. Prozesuan zehar erabili behar diren oinarrizko unitateak ondokoak dira: basea gehitzeko dosifikagailu kontrolatua, iragazteko sistema eraginkorra hauspeakinak eta disoluzioak banatzeko, solidoak garbitzeko dosifikagailua eta lehorgailua/labeara.
- c. Solidoak berreskuratzeko zailtasunak direla eta, Cu-aren galerak prozesuan % 19 inguru izan dira (disoluzioan geratu den Cu-aren kantitatea, berriz, hasierakoaren % 0,4 baino txikiagoa izan da).
- d. Segurtasunaren aldetik, ez da erreaktibo oso toxikorik erabiltzen (NaOH-aren kasuan babeserako ekipo indibidual egokiak erabili behar dira).

2- Bideragarritasun ekonomikoaren aldetik,

- a. Erreaktiboaren gastua kontuan hartuta, base sendoa den NaOH-a baino ez da erabiltzen. Disoluzio agortuko litro bat tratatzeko 34 gramo NaOH erabili behar dira, erreaktibo horren batezbesteko prezioa 8 €/kg izanik.
- b. Produktuen etekin ekonomikoa kontuan hartuta, burdin (III) oxidoa ez da oso errentagarria irtenbide eskasak dituelako, baina kobre (II) oxidoa saldu daiteke bigarren eskuko lehengaien merkatuan.
- c. Energiaren gastua kontuan hartuta, gasturik handiena lehorgailu/labarena da. Sistema jarraian lan eginez, likidoak jarraitzeko ponpek gastu-erakarpina izango dute.
- d. Azpiproduktuen salmenta ondo kudeatuz gero, prozesu globala asko merkeago daiteke.

3- Ingurumen bideragarritasunaren aldetik,

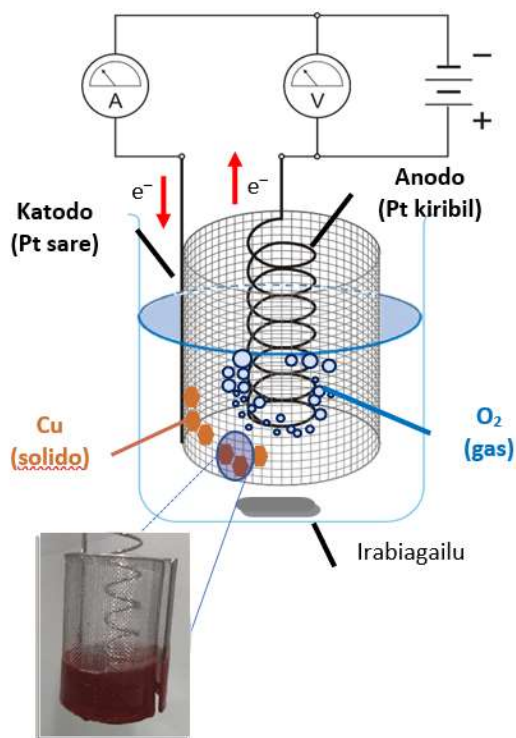
- a. Biomekanizazio-prozesutik ekoizten diren disoluzio agortuak era eraginkorrean “garbitu” dira, azken disoluzioan geratu diren metalen kantitateak oso txikiak izan direlako.
- b. Azken hondakin likidoan konposaturik aipagarriena Na₂SO₄-a da eta, nahiz eta kantitate handietan dagoen eta toxikotasun baxukoa den, tratamendurako alternatibak daude, legedia betez azken likido hori isurtzeko.

7.3 Elektrolisia

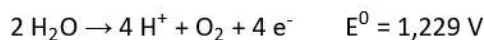
7.3.1 Sarrera

6.2 atalean deskribatu bezala, korrante elektrikoaz baliatuz kobreaken erredukzioa ematen da kobreaken berreskurapena sustatzeko. 26. irudian ikusten da zeintzuk diren elektrolisi prozesuaren osagai nagusiak.

Ekipo edo zelula elektrolitikoak platinoko (metal inerte) bi elektrodo ditu, hau da, katodoa eta anodoa. Elektrodo horiek biomekanizatuaren disoluzio agortuan (konposatu ionikozko disoluzioan) partzialki sartuta egongo dira. Anodoa tentsio zuzeneko iturriaren polo positiboarekin eta katodoa polo negatiboarekin konektatzerakoan, Cu²⁺ katioiak (ioi positiboak) polo negatiborantz abiatuko dira eta bertan horien erredukzioa gertatuko da. 26. irudian ikusten den bezala, kobre solidoak katodoa osatzen duen sarearen inguruan ator antzeko bat eratzen du.



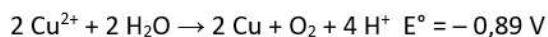
Oxidazioa anodoan:



Erredukzioa katodoan:



Erreakzio orokorra:



26. irudia. Elektrolisi bidezko kobre berreskurapenaren eskema.

Aipatu bezala, kobreaken berreskurapena gauzatzeko ezinbestekoa da gure kasuan disolbatuta aurkitzen den burdina aurretik kentzea. Horren zergatia 2 arrazoietan oinarritzen da.

- Fe^{3+} katioiek ez dute uzten Cu^{2+} katioiak erreduzitzea.

Elektrolisian zehar, kobre katioiak hurrengo erreakzioak jasaten dituzte hurrenez hurren:



Lehenengo etapan, nukleazioa eta nukleoaren hazkuntza astiro gauzatzen da, eta Cu^{+} ioien portzentaje batek elektrodoaren gainazalean metatzen da Fe^{3+} katioiekin erreakzionatuz (Milchev & Zapryanova, 2006):



Ondorioz, 1. ekuazioak ekoiztutako Cu^{+} sortutako katioiak Cu^{2+} katioietara oxidatzen dira berriz ere. Erreakzio hau Fe^{3+} katioiak agortu arte errepikatuko da.

- Fe^{3+} katioiek Cu^{2+} katioiek baino erreduzitzeko joera nabarmenagoa da.

Orokorrean, gure disoluzioaren espezie nagusiak Cu^{2+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-} direnez, gertatu ahal diren erredukzio-oxidazio erreakzioak hurrengoak izango lirateke:

Katodoan:



Anodoan:



Bistakoa da, burdin espezieen gabezia, aplikatutako tentsio txikiagoa dela eta, katodoan Cu^{2+} katioien erredukzioa katodoan jasoko dela eta anodoan berriz, H_2O molekulen oxidazioa gauzatu dela (4. erreakzioa). Erreakzioak -0.89 V -ko ($0,34 \text{ V} + (-1,23 \text{ V})$) potentzial-diferentzia globala edukiko du. Teorian ekipo edo zelula elektrolitikoak bermatu beharko duen tentsio minimoa izango da balio hori (errealitatean, gaintentsio fenomeno dela medio, azkenean aplikatu beharreko potentzial-diferentzia handiago izango da).

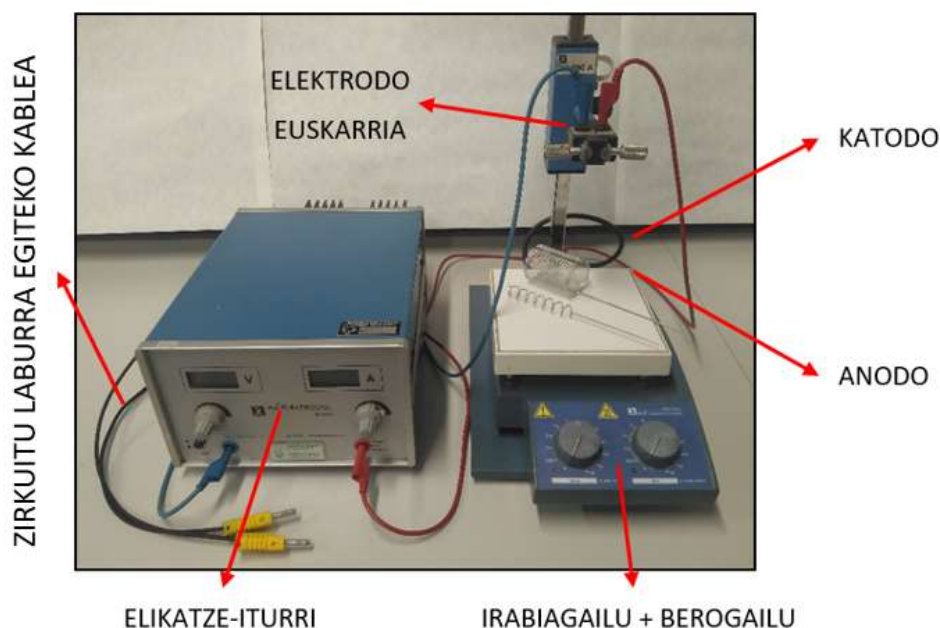
Fe^{3+} katioien presentzia, alabaina, hauen erredukzioak du lehentasuna (3. erreakzioa). Hori gutxi ez balitz, Fe^{3+} ioien erredukzioaren ondorioz sortzen diren Fe^{2+} katioiek ere lehentasuna daukate anodoan oxidatzerako garaian, eta berriz ere Fe^{3+} ekoitzen dira (6. erreakzioa), prozesu ziklikoa eratuz.

Ondorioz, disoluzioan aurkitzen den burdinak neurritz gaineko korrante elektrikoaren kontsumoa eragiten du eta, beraz, saihestu beharreko arazoa da.

7.3.2 Prozedura esperimentalak

Elektrolisi prozesua aurrera eramateko 2 saiakera ezberdin burutu izan dira baldintza egokienak aukeratu ahal izateko: kobreak berreskurapena korrante elektrikoaren tentsioa (V) konstantea delarik eta intentsitatea (I) konstantea delarik.

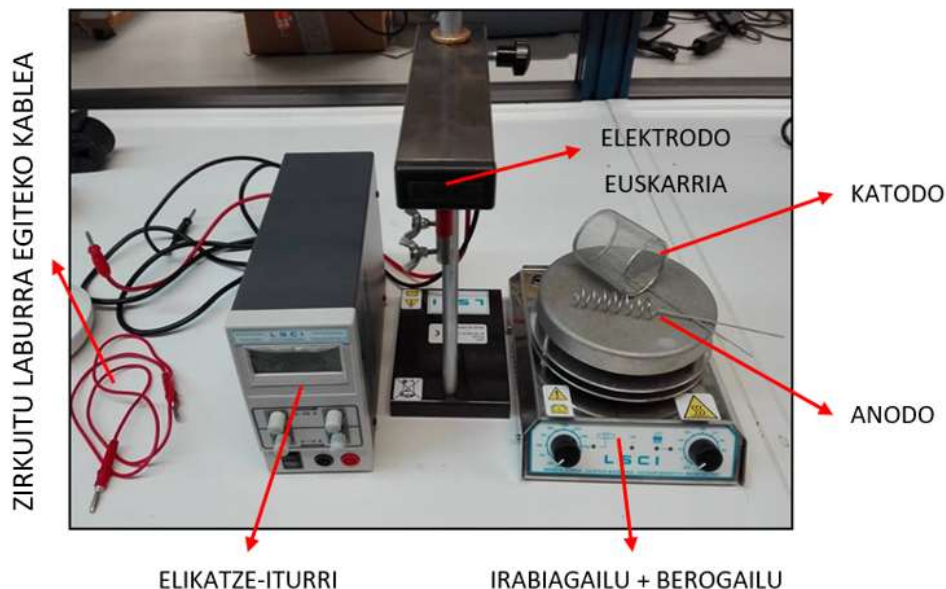
Lehenengo kasuan ($V = k \cdot t$) erabilitako elektrolisi ekipoa (IKA ELEKTROLYSE EN 500 modelo) 27. irudian erakusten da.



27. irudia. IKA ELEKTROLYSE EN 500 elektrolisi ekipoa.

Elikatze-iturriak 0-10 V potentzial-diferentzia eta 0-10 A intentsitatea eskaintzen du. Katodoaren eta anodoaren neurriak $\varnothing 36 \times 50$ mm eta $\varnothing 11 \times 70$ mm dira, hurrenez hurren, eta biak dira platinokoak (material honetako elektrodoak inerteak dira eta ez dute higadurarik pairatzen).

Bigarren kasuan ($I = kte$) erabilitako elektrolisi ekipoa (LSCI, ACS-160 modeloa) 28. irudian erakusten da.



28. irudia. LSCI ACS-160 elektrolisi ekipoa.

Elikatze-iturriak 0–30 V potentzial-diferentzia eta 0–10 A intentsitatea eskaintzen du. Katodoaren eta anodoaren neurriak $\varnothing 36 \times 50$ mm eta $\varnothing 11 \times 70$ mm dira, hurrenez hurren, eta biak dira platinokoak (material honetako elektrodoak inerteak dira eta ez dute higadurarik pairatzen).

Bi saiakeretan erabiltzen diren irabiatzeko abiadurak eta elektrodo motak berdinak dira. Laginaren ezaugarriak (8. taula) ere berdinak izan dira bi kasuetan.

8. taula. Disoluzioaren ezaugarriak.

Bolumena (ml)	95
[Cu ²⁺] (g/L)	7,37
[Fe ³⁺] (g/L)	<0,001
pH (–)	4,02
Eroankortasuna (mS/cm)	390
Potentziala (V)	531,9
Temperatura (°C)	24

Elektrolisi saiakuntzekin hasi aurretik, Faraday legearen bitartez teoriarik beharrezko denbora minimoa kalkulatu daiteke. Datu hau oso erabilgarria da gero behaketa esperimentalaren jarraipenean balioespena egiteko.

Kontuan hartuz kobre atomo bakoitzeko bi elektroi irabazten direla ($\text{Cu}^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu} (s)$) eta 2 A-ko intentsitatea aplikatzen dela:

$$0,095 \text{ L}_{\text{disoluzio}} \cdot \frac{7,37 \text{ g Cu}^{2+}}{1 \text{ L}_{\text{disoluzio}}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+}}{63,55 \text{ g Cu}^{2+}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cu}^{2+}} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{2 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \approx 18 \text{ min}$$

Datu teorikoa aintzat hartuta, 24 minutuko elektrolisi txanda burutzea erabaki da. Bi kasuetan denbora epe horretan kobrea hauspeatu dela ziurtatzeko, hondoraturiko elektrodoen azalera handitu egin da eta beste 6 minutuz luzatu dira saiakuntzak. Erauzi den kobre kantitatea kuantifikatzeko katodoen hasierako masa eta elektrolisiaren osteko masa ezagutu behar da. Jarraian saiakuntzen hasierako baldintzak adierazten dira 9. taulan.

9. taula. Elektrolisiaren hasierako baldintzak.

Saiakuntza	Anodo masa (g)	Katodo masa (g)	Irabiaketa (r/min)	Tentsioa (V)	Intentsitatea (A)
V = kte	7,2497	16,2384	700	10,10 (kte)	1,50
I = kte	7,2866	15,9180	700	10,20	2,01 (kte)

Elektrolisi saiakuntza ostean disoluzioan metatutako kobre solidoaren masa neurketa

Elektrolisi saiakuntzen ostean, kobreak masa gehiena katodoan hauspeatzen da, baina badago katodotik erauzi eta hauspekin ontziaren hondoa pilatzen den kobre solidoa. Azken honen masa kalkulatzeko, hondakin disoluzioa filtratu egiten da Filter-Lab 1240 iragazpapera erabiliz.

Honen ostean, lagina estufan lehortu egiten da (105 °C) 24 orduz. Labetik atera ostean, eta laginaren masa neurtu aurretik, lehorgailuan sartzen da hoztu arte.

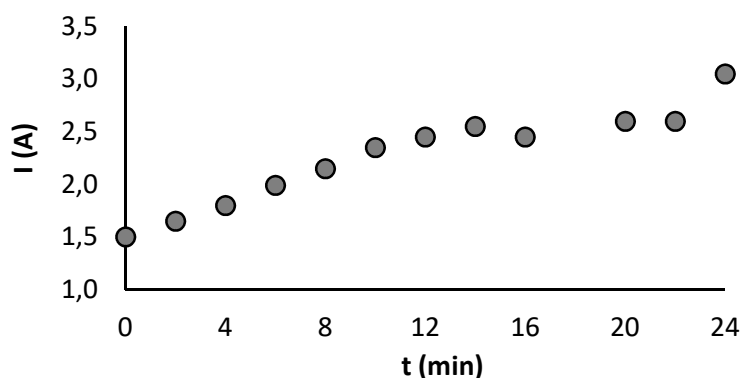
Elektrodoen garbiketa

- Kobrea katodotik erauzteko eta bi elektrodoak garbitzeko, bi elementuak HNO_3 disoluzioan (1:1, vol.) murgiltzen dira ultrasoinu bainuan 5 minutuz.
- Garbiketa ostean, elektrodoak urarekin eta ondoren alkohol etilikoarekin (% 95) garbitzen dira. Garbiketa zuzena izan bada ziurtatzeko horien masa neurtzen da eta saiakuntza aurreko datuarekin konparatzen da, beti ere balantza berdina erabiliz prozesu osoan zehar.

7.3.3 Emaizak

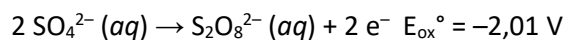
- **Tentsio konstanteko saiakuntza**

29. irudian, potentzial diferentzia konstantepean korrontearen intentsitateak jasotako aldakuntza adierazten da. Denbora aurrera joan ahala, intentsitatearen balioak gora egiten du 2,50 A-ko baliora heldu arte.

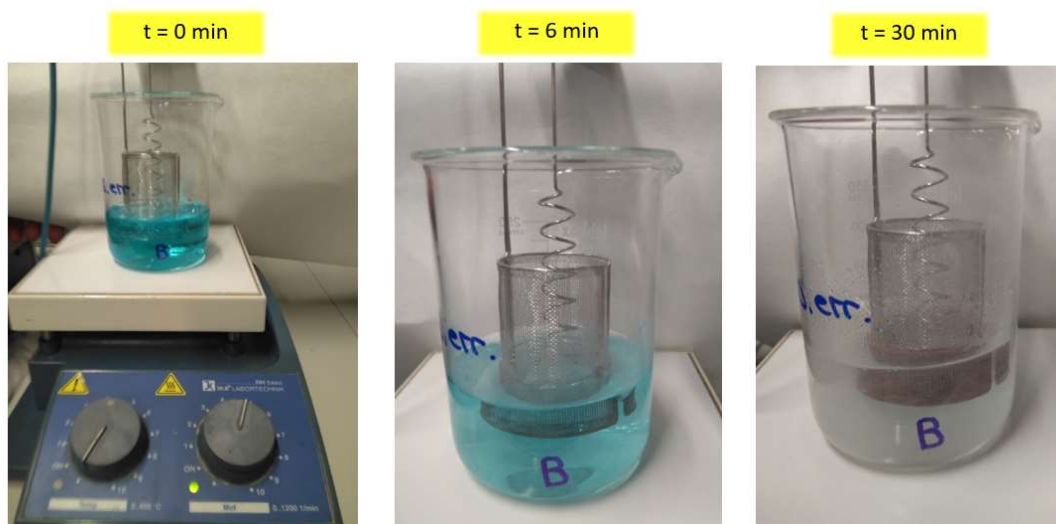


29. irudia. Intentsitatearen bilakaera tentsio konstanteko saiakuntzan

14. minutetik 20. minutura intentsitatearen balioa konstante mantendu den arren, 22. eta 24. minutuen bitartean intentsitatearen bat-bateko gorakada erregistratu da (intentsitate maximoa 4,85 A). Gorakada honen jatorria nahigabeko 2. mailako erreakzioen garapenean oinarritu daiteke, hala nola, sulfatoen (SO_4^{2-}) oxidazioa:



Horretaz gain, teoriarik kalkulatu bezala, 20. minuturako kobre guztia hauspeatu egin da. 30. irudian ikus daitekeen bezala, azkeneko 6 minutuetan ez da kobrerik atxikitu sarean murgildu den atal berria. Hori ez ezik, disoluzioaren kolorea gardendu egin da, Cu^{2+} ez dagoen seinale.

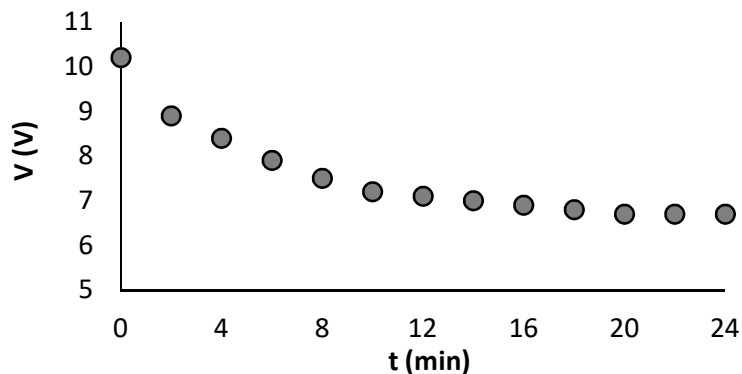


30. irudia. Disoluzioaren kolore aldaketa t = 0, 6 eta 30 minutuetan (V=kte)

Espero zen bezala, bukaerako pH-a 1,27-ko balioa izan du, protoien (H^+) sorkuntza eta akumulazioa dela eta. Bestalde, bukaerako tenperatura (63°C) disoluzioaren gehiegizko lurrunketa bermatu du, bere bolumena 83 ml arte murriztuz (% 13-ko galera).

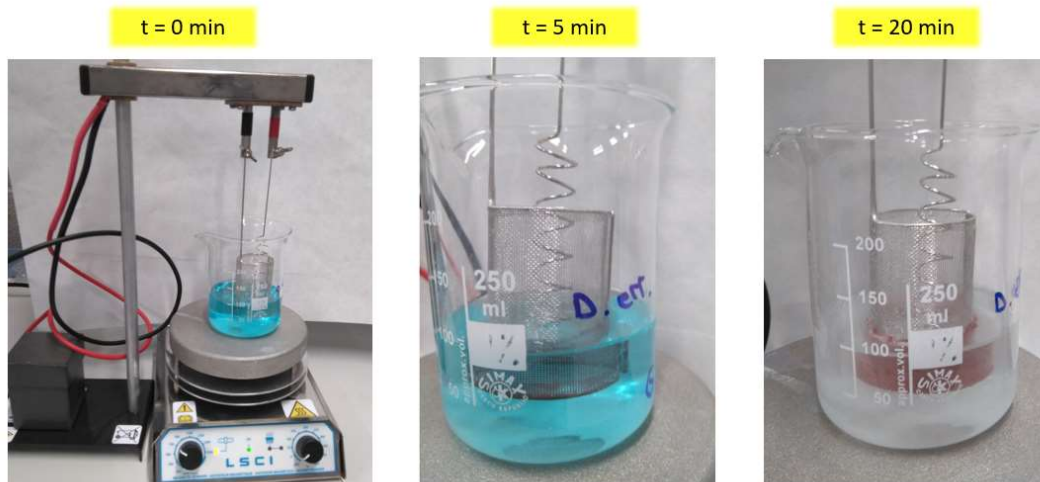
- **Korrante intentsitate konstanteko saiakuntza**

31. irudian, intentsitate konstantepean potentzial diferentziak jasotako aldakuntza adierazten da. Kobrea hauspeatu ahala, disoluzioaren erresistentziak behera egiten du eta, beraz, intentsitatearen balioak behera egiten du 6,7 V-ko baliora heldu arte.



31. irudia. Potentzial-diferentziaren bilakaera intentsitate konstanteko saiakuntzan

Balio konstantea 20. minututik aurrera mantendu egiten da, eta bisualki konprobatu da ordurako kobreak gehiengoa hauspeatuta dagoela (32. irudia).



32. irudia. Disoluzioaren kolore aldaketa t = 0, 5 eta 20 minutuetan ($I=kte$)

Aurreko kasuan bezala, azkeneko 6 minututan urperaturiko katodoaren sarearen atal berriak ez du kobre arrastorik bere gainazalean atxikiturik. Bestalde, ez da nahigabeko 2. mailako erreakzioen aztarnarik antzeman. Temperatura ere, aurreko kasuan baino gutxiago berotu da (41 °C), prozesu jasangarriagoa garatuz.

Bukaerako pH-aren balioa berdintsua izan da (1,27) aurreko kasuarekin konparatuta. Emaidza honek zentzuzkoa da, izan ere produkturiko H^+ kopurua berdina izan da bi saiakuntzetan.

- **Cu berreskurapena**

Berreskuratutako kobreaken masa totala ezagutzeko ez da nahikoa katodoen amaierako masa neurtzarekin; izan ere, hauspeatutako masa kantitatea handia denez, kobreaken masa zati bat ontzian metatu da. Horrenbestez, hauspeatutako kobre guztiaren masa balantzea egiteko alde batetik katodoan metatutakoa hartu beharko da kontuan, eta beste aldetik, hauspeakin ontzian gelditu dena (10. taula).

10. taula. Platinoko elektrodoen pisua elektrolisi saiakuntzen etapa ezberdinetan

Elektrodoa	I = kte				V = kte			
	Hasieran	Bukaeran	Hausp. kobrea	Garbiketa ostean	Hasieran	Bukaeran	Hausp. kobrea	Garbiketa ostean
Katodoa (g)	15.9189	16.5461	0.6281	15.9175	16.2384	16.9160	0.6776	16.2382
Anodoa (g)	7.2866	7.2893	–	7.2860	7.2497	7.2534	–	7.2485

Anodoan neurtutako masa aldaketa arbuigarria da intentsitate konstanteko saiakuntzan. Masa diferentzia esanguratsuagoa da (oso balio txikia izan arren) tentsio konstanteko kasuan. Izan ere, saiakuntza honetan, eta 2. mailako oxidazio erreakzioen eraginez, zuri koloreko hauspeakin txiki batzuk agertu dira anodoaren gainazalean.

Beraz, berreskuratutako kobre masa kalkulatzeko honako alderdiak edukiko ditugu kontutan:

$$Cu_{total} = Cu_{katodo} + Cu_{hauspeakin\ ontzia}$$

Jarraian, 11. taulan, kobreaken inguruko berreskurapen datuen laburpena adierazten da.

11. taula. Kobreaken balantzea elektrolisi prozesuan

Saiakuntza	Disolbaturiko Cu ²⁺ masa (g)	Katodoaren Cu masa (g)	Hauspeakin ontziaren Cu masa (g)	Berreskuratutako Cu kopurua (%)
I = kte	0.7002	0.6281	0.0575	97.9
V = kte	0.7002	0.6776	0.0314	101

Bistakoa da prozesuaren errendimendua ezin daitekeela izan % 100 baino handiagoa. Suposatuz akats esperimentalik ez dela gertatu (laginak ondo lehortu dira eta balantzak era egokian kalibratu dira), litekeena da kobrea ez den beste substantzien presentzia ere ematea, kontuan izanda tentsio konstanteko saiakuntzan jasotako korrontearen eta potentzial diferentziaren balio altuak.

7.3.4 Ondorioak

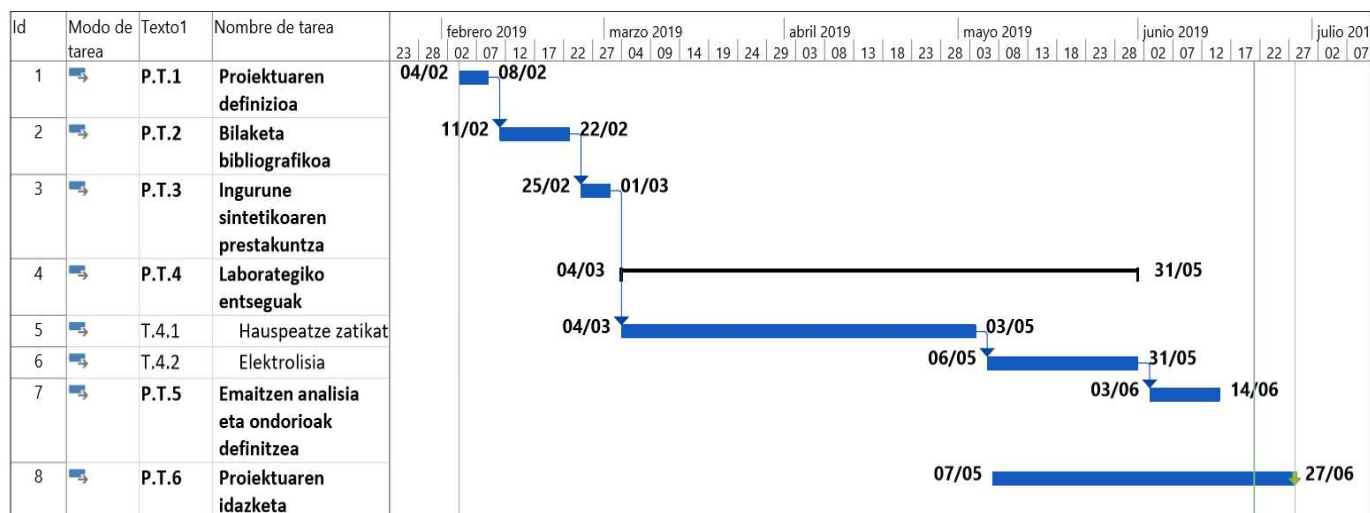
Biomekanizazioan ekoizturiko disoluzio agortua era elektrokimikoan tratatu ahal izateko, lehendabizi burdina hauspeatu behar da (7.2 atalean azaldu den moduan). Disoluzio horri elektrolisia aplikatu ostean, kobrearen berreskurapena oso eraginkorra izan dela ondorioztatu da. Beraz, bideragarritasun teknikoari dagokionez, bai intentsitate konstantean, eta baita potentzial konstantean ere, denbora epe labur baten ostean (20 min) elektrolisiaren gutxienezko % 97-ko efizientzia (berreskurapena) lortu da. Edozein kasutan, gomendagarria da intentsitatea 2 A-tik behera mantentzea, lurrunketa prozesuak ekiditeko eta, batez ere, bigarren mailako nahigabeko erreakzioak gerta ez daitezen (sulfatoen kontzentrazioa oso altua da). Ekipamendua eta maneiu-prozedura sinpleak dira.

Bideragarritasun ekonomikoaren aldetik, prozesu horren energia-kontsumoa altua izan daiteke eta elektrodoen kontsumoa ere hartu behar da kontuan. Ekipamendua (bainu elektrolitikoa...) oso arruntak dira eta metalen berreskurapenaren arloko industrietan oso erabiliak dira. Disoluzioa egokitzeko azidoak dira erabili beharreko erreaktibo bakarrak. Purutasun altuko kobrea (Cu^0) lor daiteke eta merkatuan bigarren mailako lehengai moduan saldu daiteke.

Ingurumenaren bideragarritasunaren aldetik, kobre kantitate altua duen disoluzioa era errentagarria tratatzeko metodoa aplikatu da, eta beraz, disoluzio agortua hondakin eran kontsideratu beharrean, errekurtsoaren moduan erabil daiteke.

8. Planifikazioa

Proiektuaren epeen eta atazen ulermen eta kontrolerako proiektuaren planifikazioa egiten da. Atal honetan, proiektua ataza eta azpiatazetan banakatzen da, proiektuaren egin beharreko bakoitzak ondo mugatuz, beharrezkoak diren baliabide ezberdinak zerrendatuz eta epeak eta aurretiko atazak definituz. 33. irudian proiektuaren Gantt Diagrama irudikatu da, eta jarraian, ataza bakoitza azaltzen da banan-banan.



33. irudia. Proiektuaren Gantt diagrama

P.T.1 Proiektuaren definizioa: Proiektuaren nondik norakoak eztabaidatuko dira atal honetan: epeak, baliabideak, egin beharrekoen esparrua zehaztapena eta hasierako informazio bilketa. Proiektuaren lehenengo lan-astea (5 egun) zeregin honetara zuzenduta dago. Asteko azken egunean ingeniari junior eta proiektuaren zuzendariaren arteko biltzarrekin amaituko da.

Hasiera data	Amaiera data	Iraupena
2019/02/04	2019/02/08	Lan-aste 1

P.T.2 Bilaketa bibliografikoa: Hasierako biltzarrean definitutako jarraibideetan oinarrituz, *Web of Science* baliabide zientifikoen sarera sartzen da EHUko Wi-Fi-sarearen bitartez edo prestatzen duen VPN zerbitzuaren bitartez. Gako hitzen bidezko bilaketa eginez proiektuaren testuingurua eta alternatiben analisia lantzen lagunduko duen informazioa eskuratzen da. Artikuluen bilduma amaitzean sailkapen bat egiten da, interes txikia dutenak aldera batera utziz eta baliagarriak direnak birsailkatuz eta gordez.

Bilaketa irizpideak hiru adarretan bana daitezke:

- 1- Kobreaken biolixibiazio eta biomekanizazioa

- 2- Kobrearen munduko egoera, erauzketa metodoak eta kobrearen birziklagarritasuna
- 3- Kobrearen berreskurapen alternatibak hondakin disoluzioetatik

Baliabideak → Ordenagailua

<i>Hasiera data</i>	<i>Amaiera data</i>	<i>Iraupena</i>
2019/02/11	2019/02/22	2 Lan-aste

P.T.3 Ingurune sintetikoaren prestakuntza: Biomekanizazio prozesuen agorturiko disoluzion konposizioan oinarritutako disoluzio sintetiko bat prestatu behar da. Proiektu honetatik lortutako emaitzak kobre berreskurapenaren inguruan disoluzio honetatik abiatuko dira, beraz, bilaketa bibliografikoko artikuluen informazioaz baliatuz benetako konposiziora ahalik eta gehien hurbiltzen den ingurunea prestatu behar da.

Fase honen iraupena beharrezko erreaktiboan lorpenarekin erlazionatuta dago, gutxi gorabehera aste bat.

Baliabideak → Erreaktiboak ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eta $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), laborategiko material basikoa.

<i>Hasiera data</i>	<i>Amaiera data</i>	<i>Iraupena</i>
2019/02/25	2019/03/01	Lan-aste 1

P.T.4 Laborategiko entseguak: Proiektuaren faserik luzeena da eta hautatutako alternatiben prozedura esperimentalak bere funtsa. Hiru lerro jarraitzen ditu, ordenean, hauspeatze zatikatua, elektrolisia eta mintzen bidezko ezabapena.

T.4.1 Hauspeatze zatikatua : Erreaktiboan erabilera bi etapetan burdina eta gero kobrea hauspeatzeko. Hauspeakinen eta disoluzioen balorizazio kualitatibo eta kuantitatiboa barne hartzen du ataza hau. Horretarako, hasierako, bitarteko eta amaierako etapetan lortutako disoluzioen hondakin lehorra, espektrometria bidezko analisiak eta kristalografia saiakuntzak egiten dira. Laborategiko prozedura bukatzean, espezie ezberdinen balantzea eta ondorioen definizio lanak burutu behar dira. Guztira 8 asteko lana eskaini zaio.

Baliabideak → Erreaktiboak, laborategiko material basikoa, pH-metroa, eroankortasun neurtzailea, potentziometroa, lehorgailua, mufla, AAS, ICP OES.

T.4.3 Elektrolisia: Burdina hauspeatu ostean kobrea platinoko elektrodoak erabiliz berreskuratzean datza. Aurretik egin beharrekoak kobre sulfato disoluzio nahaste bat prestatzea eta elektrolisia aplikatuz metodoaren eraginkortasuna aztertzea dira. Bigarrenik, proiekturako prestatu diren disoluzio sintetikoetan aplikatzen da. Ataza honen barnean barne daude elektrodoen garbiketa,

garbiketa disoluzioen analisia eta hauspeatutako espezie sekundarioen balioztatzea. Laborategiko prozedura bukatzean, kobreak balantzeara eta kalkulu teorikoen eta emaitza esperimentalen arteko konparazioa egiten dira. Amaieran, ondorioak zerrendatu egiten dira. Guztira 4 aste behar dira.

Baliabideak → Erreaktiboak, laborategiko material basikoa, pH-metroa, eroankortasun neurtzailea, potentziometroa, AAS, ICP OES, ultrasoinuen bainua, lehorgailua, platinoko elektrodoak, irabiagailu magnetikoak tenperatura kontrolekin, elektrolisirako euskarriak.

<i>Hasiera data</i>	<i>Amaiera data</i>	<i>Iraupena</i>
2019/03/04	2019/05/03	12 Lan-aste

P.T.5 Emaitzen analisia eta ondorioen definitzea: P.T.4 atazan jasotako kalkulu eta emaitza guztien azterketa. Analisi edo prozesu zehatzen errepikapena ondorio gehigarriak ateratzeko. Kobre berreskurapen efizientzia aztertu, aukeren arteko errentagarritasun hurbilketa egin eta prozesuaren bideragarritasuna haztatu. Etorkizuneko ikerkuntza bidea zehaztu eta hobekuntza proposamenak egin. Ingeniari junior eta proiektu zuzendariaren arteko bileretan adosten da ondorioen edukia. Guztira 2 aste.

Baliabideak → Ordenagailua

<i>Hasiera data</i>	<i>Amaiera data</i>	<i>Iraupena</i>
2019/06/03	2019/06/14	2 Lan-aste

P.T.6 Proiektuaren idazketa: Ataza honetarako 38 eguneko lanaldia behar dela kalkulatu da. Lanaldiaren distribuzioa aldakorra izan daiteke. Berrikuste bibliografikoa bukatu bezain laster idazketaren memoria idaztea posiblea da. Alternatibean analisia jarraian egin daiteke baita ere. Lanaren zati teorikoa egiteko 20 eguneko muga jartzen da, bibliografiaren ikasketa, prozesaketa eta ideien antolaketa lanak barne direlarik. Zati esperimentalaren idazketarako ostera, datuen bilketa eta prozedura laborategiko entseguen batera egin daitekeen arren, zati handiena behin ondorioak aterata idatzi ahalko da. Proiektuaren azkenengo 18 egunak zati esperimentalaren idazketari erreserbatuko dira, emaitzen analisi eta ondorioen definitzearekin gainjarrita.

Baliabideak → Ordenagailua

<i>Hasiera data</i>	<i>Amaiera data</i>	<i>Iraupena</i>
07/05/2019	27/06/2019	38 lan-egun (≈8 aste)

Proiektuaren iraupen totala **101 lan-egunekoa** da. Proiektua otsailaren 4an hasi eta ekainaren 27an amaitzen da.

9. Aurrekontua

Testuinguru atalean azaldu bezala, lan honen aurrekontua ministerio proiektu batengatik partzialki finantziatua izan den ohiko ikerkuntza proiektu baten modura egituratzen da.

Lan honi moldatutako aurrekontu-sail nagusiak dira:

- Langileen barne orduak
- Ekipo analitiko eta informatikoen amortizazioak
- Gastuak:
 - a- Material suntsikorrak
 - b- Bidaiak eta dietak
 - c- Azpikontratazioak
 - d- Beste batzuk
- Kostu ez-zuzenak

Langileen barne orduak pertsona bakoitzak inbertitutako orduen batuketa adierazten du (orduko kostua), duen karguaren arabera. Zuzendaria eta gradu amaierako lana aurkeztuko duen ingeniari juniorra bereizten dira eta orduko kostua 50 € eta 25 €-tan ezarri da hurrenez hurren.

Amortizazioak haien erabilerarengatik aurrekontuan erantsi behar diren aktibo finkoen balio galerak dira. Termino ekonomiko eta kontabilitatekoa da, denboran luzatzen den balio baten distribuzio prozesuari atxikitua. Proiektu honetan, informatika motako aktibo finkoak erabili izan dira (ordenagailua) eta analisi instrumentaleko motakoak (mufla, estufa, balantza analitikoa, absortzio atomikoko espektrometroa AAS, ICP ekipoa, elektrolisi ekipoa...).

Aurrekontuan islatzen den amortizazioen kostu totala aktibo finko bakoitzean inbertitutako orduen eta bere ordu-tasaren arteko biderkadura adierazten du. 12. taularen datuen eta hurrengo ekuazioaren erabileraz jadersten da.

$$\text{Amortizazioak aleko kostua} = \frac{\text{Erosketa kostua}}{\text{Bizitza erabilgarria} * \text{Erabilitako denbora}}$$

12. taula. Informatika ekipoen eta ekipo instrumentalen amortizazioen kalkulurako datuak.

Aktiboa	Erosketa kostua (€)	Bizitza erabilgarria (urteak)	Erabilitako urteak (h/urte)	Aleko kostua (€/h)
Ordenagailua	1500	5	1700	0,17
Balantza analitikoak	2500	20	20	6,25
Mufla labea eta estufa	6500	10	250	2,60
Absortzio atomikoa AAS	18000	15	60	20,00
ICP	60000	15	150	26,67
Elektrolisi ekipoa	1400	25	200	2,80

Gastuen atala proiektuaren gauzatzeko beharrezkoak diren aktibitateekin bat etortzen da, eta soilik proiektu honetara lotuta daudenak. Lan honen izaera dela eta, atal hau hurrengo azpiataletan banatu da:

- a- Material suntsikorra. Erreaktibo arrunten eskuratzea eta laborategiko materiala kontuan hartzen da (azido sulfuriko bezalako azidoak, ingurune sintetikorako gatzak, argon gasa ICP ekipoarentzat, katodo hutseko lanparak AAS ekiporako, NaOH bezalako baseak, beirazko pipetak eta pipeta automatikoak, disoluzioentzako matrazeak, pipeta-puntak, mili-Q sistematik ura lortzeko ordeko kartutxoak, inprimagailuko toner-kartutxoak, metalen patroi-disoluzioak, euskarriak, etc). Lan honetan bereziki garestiak izan dira elektrolisi ekiporako platinoko elektrodoak.
- b- Bidaiak eta dietak. Laginen garraioa kontuan edukitzen da Sgiker zerbitzura, analisi difraktometriko bidezko neurriak eta beste analisi osagarriak burutzeko.
- c- Azpikontratazioa. Entsegu batzuk, adibidez, EDRFX analisisia Euskal Herriko Unibertsitatearen (UPV/EHU) Sgiker zerbitzuari azpikontratatu zaio.
- d- Beste batzuk. Banako babeserako ekipoen gastuak batzen dira (maskara, eskularruak, betaurrekoak), ordaindu beharreko zenbait artikuluen erosketa, fotokopiak eta ezustekoak.

Kostu ez-zuzenak proiektuaren gastuen % 10 moduan zenbatesten da eta ura, gasa, telefono eta elektrizitate kontsumoen partidak barne hartzen ditu.

7. taulan partida guztiak erakusten dira xehatuta eta 8. taulan, aurrekontuaren azkeneko laburpena.

13. taula. Aurrekontua partidetan xehatuta.

	Unitateak	Unitate znbk.	Aleko kostua (€)	Kostua (€)
Langileen barne orduak				12.750,00
Zuzendaria	h	80	50,00	4.000,00
Ingeniari juniorra	h	350	25,00	8.750,00
Amortizazioak				4.279,55
Ordenagailua	h	485	0,17	82,45
Balantzak	h	20	2,08	41,60
Mufla labea	h	250	2,60	650,00
Elektrolisi ekipoa	h	20	8,60	172,00
Absortzio atomikoa AAS	h	100	20,0,	2.000,00
ICP	h	50	26,67	1.333,50

Gastuak				6.355,00
- Material suntsikorra				5.650,00
Lab. materiala	-	1.000,00		
Erreaktibo kimikoak	-	450,00		
Platinoko elektr.		4.200,00		
- Bidaiak eta dietak	5	35,00		175,00
- Azpikontratazioak	7	40,00		280,00
- Beste batzuk	-	250,00		250,00
AZPITOTALA				23.384,55
Kostu ez-zuzenak	10 %			2.338,45
TOTALA				25.723,00

14. taula. Aurrekontuaren laburpena.

Partidak	Kostu totala (€)
Langileen barne orduak	12.750,00
Amortizazioak	4.279,55
Gastuak	6.355,00
Kostu ez-zuzenak	2.338,45
TOTALA	<u>25.723,00</u>

10. Azken ondorioak

- 1- Kobrezko piezak biomekanizatzeko prozesuan sortzen diren disoluzio agortuek mikroorganismoak edukitzeaz gain, zenbat ioi kimiko ere badituzte kontzentrazio altuetan. Mikroorganismoak era mekanikoan ezaba daitezke disoluziotik, 0,45 mikrako poro-tamainaz iragazita. Karga kimikoari dagokionez, disoluzio horrek duen kobrearen kantitatea oso altua denez, metal baliotsu hori berreskuratzeko eta berbalorizatzeko aukerak aztertu dira lan honetan; hala nola, hauspeakuntza zatikatua eta elektrolisia.
- 2- Mikroorganismoak haz daitezen eta aktibitate egokia izan dezaten, makro eta mikroosagaiak behar dira biomekanizaziorako disoluzioetan, metalezko pieza eta ioi ferriko oxidatzaileaz (Fe^{3+} -az) gain. Bioprozesua agortzen denean, ioi ferrikoa ioi ferroso (Fe^{2+}) bihurtzen da eta kobre ioiaren kontzentrazioa 10 g/L edo handiagoa izan daiteke. Lan honetan disoluzio agortu sintetikoa prestatu da laborategian, osagai nagusiak zituela (CuSO_4 , FeSO_4 eta $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) eta disoluzio hori erabili da saiakuntza guztietan.
- 3- Disoluzio agortu sintetikotik abiatuta, lehenengo pausoa Fe^{2+} ioia oxidatzea izan da eta horretarako hidrogeno peroxidoa erabili da. Oxidazio hori derrigorrezkoa izan da, burdin guztia Fe^{3+} moduan edukitzeko eta osteko pausoetan budina hauspeatu ahal izateko.
- 4- Hauspeakuntza zatikatua:
 - a. Hauspeakuntza zatikatuaren lehenengo pausoa burdina hauspeatzeko, sodio hidroxidoa (NaOH -a) gaineratu zaio disoluzio sintetikoari pH-a 4,0 izan arte. Hauspeakin gorrixka-marroi ez-kristalinoa lortu da. Hauspeakin hori labean berotu eta garbitu ostean, hematita sintetikoa (Fe_2O_3 -a) dela ondorioztatu da. Solido horrek ez dauka balio handirik lehengaien merkatuan.
 - b. Burdinaren hauspeakuntza, kuantitatiboa izan da (% 99,5 baino gehiago hauspeatu delako). Pauso horretan ez da kobre askorik galdu, kobre ioiaren kantitateak disoluzioan ia-ia konstante iraun duelako iragazketa ostean.
 - c. Kobrearen berreskurapenari dagokionez, iragazitako disoluzioari NaOH gehiago bota zaio pH-a 11,0 izan arte. Lortutako hauspeakin urdina labean berotu eta garbitu ostean, CuO tenorita sintetiko kristalinoa lortu da. Disoluzioan disolbatuta geratu den Cu^{2+} ioiaren kontzentrazioa neurtuta, banaketa hau ere kuantitatiboa dela ondorioztatu da (> % 99,5). Disoluzio agortuko litroko 10,02 g tenorita sintetikoa lortu dira.
 - d. Hauspeakuntza-prozesu globalaren bideragarritasun teknikoari dagokionez, ioi-banaketa biak kuantitatiboak izan dira, nahiz eta Cu-aren galerak % 19 inguru izan diren hauspeakina

maneiatzeko zailtasunak direla eta. Prozesua burutzeko ekipamendua edo oinarrizko unitateak sinpleak dira. Erreaktibo bakarra NaOH-a izan da.

- e. Bideragarritasun ekonomikoari dagokionez, disoluzio agortu litroko 34 gramo NaOH erabili behar dira, erreaktibo horren batezbesteko prezioa 8 €/kg izanik. Hauspeakinen etekin ekonomikoa kontuan hartuta, burdin (III) oxidoa ez da oso errentagarria irtenbide eskasak dituelako, baina kobre (II) oxidoak salmenta ona du lehengaien merkatuan (erabilera industrialerako produktuak 5,5-8,8 €/kg balio du). Kasu honetan, gasturik altuena muflaren kontsumoari dagokio, hau da, gutxi-gorabehera 3€/L.
- f. Ingurumen bideragarritasunari dagokionez, metalen banaketaren ostean disoluzioan geratu den Cu-aren kantitatea, hasierakoaren % 0,4 baino txikiagoa izan da, beraz metal horren karga oso baxua izan da isurketaren kasuan. Azken hondakin likidoan konposaturik aipagarriena Na₂SO₄-a da, eta, nahiz eta kantitate handietan dagoen eta toxikotasun baxukoa den, tratamendurako alternatibak daude, legedia betetuz azken likido hori isurtzeko.

5- Kobrearen berreskurapen elektrolitiko:

- a. Bideragarritasun teknikoari dagokionez, disoluzio agortu sintetikoari prozesu elektrokimikoa aplikatu ahal izateko, lehendabizi burdina hauspeatzea derrigorrezko baldintza izan dela ondorioztatu da. Bai intentsitate konstantean, eta baita potentzial konstantean ere, elektrolisia oso efektiboa izan da eta gutxieneko % 97-ko efizientzia (berreskurapena) lortu da.
- b. Bideragarritasun ekonomikoaren aldetik, prozesu horren energia-kontsumoa altua izan daiteke (15,7€/L) eta elektrodoen kontsumoa ere hartu behar da kontuan. Ekipamendua (bainu elektrolitiko...) oso arruntak dira. Purutasun altuko kobrea (Cu⁰) lor daiteke eta bigarren mailako lehengaien merkatuan saldu daiteke.
- c. Ingurumenaren bideragarritasunaren aldetik, kobre kantitate altua duen disoluzioa hondakin agortu eran kontsideratu beharrean, errekurtsoaren moduan erabil daiteke.

6- Laburbilduz, biomekanizazioaren disoluzio agortuak tratatzeko hauspeakuntza zatikatua zein elektrolisia aplikatuta, berreskurapen efizientzia oso altua izan da (% 97 baino altuagoa edozein kasutan). Kasu bietan, ekipamendua sinplea da eta etekin ekonomikoa atera ahal zaien kobrezko produktu bi lortu dira; kobre oxidoa eta kobre solidoa hurrenez hurren.

7- Aldez aurretik, nahiz eta elektrolisia aplikatzeko eta maneiatzeko aukera errazagoa den, produktuaren (Cu-aren) merkatu prezioa eta bete bidetik lortutako produktuarena (CuO-arena) oso antzekoak dira; beraz, hau ez da parametro bereizgarria euren artean. Energia-kontsumoaren gastua, berriz, oso desberdina da. Hauspeakuntzan 3€/L da (muflaren gastuari

dagokiona), eta elektrolisiaren ekipoaren elektrizitate kontsumoa 15,7 €/L da. Ondorioz, hauspeakuntzaren alternatiba merkeagoa da elektrolisia baino.

- 8- Disoluzio agortuak tratatzeko etorkizun handiko beste aukera batzuk ere badaude; esate baterako, oinarri biopolimerikoa duten mintzetan zeharreko iragazketa.

Bibliografía

- Agouborde, L., & Navia, R. (2009). Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 536-544. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.027
- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), 36-59. doi:10.1016/j.cis.2011.04.005
- Alguacil, F. J. (1998). La recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción con disolventes-electrólisis: Hacia el siglo XXI. *Revista De Metalurgia*, 34(6), 499-506. doi:10.3989/revmetalm.1998.v34.i6.818
- Al-Qodah, Z., Yahya, M. A., & Al-Shannag, M. (2017). On the performance of bioadsorption processes for heavy metal ions removal by low-cost agricultural and natural by-products bioadsorbent: A review. *Desalination And Water Treatment*, 85, 339-357. doi:10.5004/dwt.2017.21256
- Al-Zoubi, H., Ibrahim, K. A., & Abu-Sbeih, K. A. (2015). Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process. *Journal of Water Process Engineering*, 8, 19-27. doi:10.1016/j.jwpe.2015.08.002
- Anirudhan, T. S., & Rijith, S. (2009). Glutaraldehyde cross-linked epoxyaminated chitosan as an adsorbent for the removal and recovery of copper(II) from aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 351(1-3), 52-59. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.09.034
- Araujo, C. S., Carvalho, D. C., Rezende, H. C., Almeida, I. L., Coelho, L. M., Coelho, N. M., . . . Alves, V. N. (2013). Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using Moringa oleifera Seeds as Biosorbent. *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*. doi:10.5772/56157
- Areco, M.M., Dos Santos, M. (2011). Biosorción: un método alternativo para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. Conferentzia artikulua. Berreskuratuta: <https://www.researchgate.net/publication/260080768>
- Ashish, B., Neeti, K. & Himanshu, K. (2013). Copper Toxicity: A Comprehensive Study. *Research Journal of Recent Sciences*, 2, 58-67
- Baltpurvins, K., Burns, R., & Lawrance, G. (1996). Heavy metals in wastewater: Modelling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant. *Waste Management*, 16(8), 717-725. doi:10.1016/s0956-053x(97)00014-7
- Bilbao Bizkaia Ur Partzuergoa. *Ordenanza reguladora del servicio de abastecimiento de agua del Consorcio de aguas Bilbao Bizkaia* . 2019ko ekainaren 18an berreskuratuta: https://www.consorciodeaguas.eus/Web/Normativa/pdf/OSERVICIO_ABAST_C.pdf
- Blöcher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N., & Matis, K. (2003). Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Water Research*, 37(16), 4018-4026. doi: 10.1016/s0043-1354(03)00314-2
- Bock, R., Kau, H. Z. 1966. *Anal. Chem.* 217: 401. <https://doi.org/10.1007/BF00519731>
- Camarillo, R., Llanos, J., García-Fernández, L., Pérez, Á, & Cañizares, P. (2010). Treatment of copper (II)-loaded aqueous nitrate solutions by polymer enhanced ultrafiltration and electrodeposition. *Separation and Purification Technology*, 70(3), 320-328. doi:10.1016/j.seppur.2009.10.014

Castro, L. A., & Martins, A. H. (2009). Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(4), 649-657. doi:10.1590/s0104-66322009000400003

Chemical properties of copper – Health effects of copper – Environmental effects of copper. Lenntech. Ekainak 8, 2019 berreskuratuta: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm>

Chen, B., Zhao, H., Chen, S., Long, F., Huang, B., Yang, B., & Pan, X. (2019). A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 356, 69-80. doi:10.1016/j.cej.2018.08.222

Chen, S., Yang, Y., Liu, C., Dong, F., & Liu, B. (2015). Column bioleaching copper and its kinetics of waste printed circuit boards (WPCBs) by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Chemosphere*, 141, 162-168. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.06.082

Chen, T.C., Priambodo, R., Huang, R.L., Huang, Y.H. 2013. The effective electrolytic recovery of dilute copper from industrial wastewater. *Journal of Waste Management*, 164780, 1–7.

Collini, L. (2012). Copper Alloys - Early Applications and Current Performance - Enhancing Processes. doi:10.5772/1912

Copper mining and extraction: Sulfide Ores. *Copper Development Association*. Ekainak 7, 2019 berreskuratuta: <https://copperalliance.org.uk/knowledge-base/education/education-resources/copper-mining-extraction-sulfide-ores/>

Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 228-256. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.001

Díaz-Tena, E., Barona, A., Gallastegui, G., Rodríguez, A., Lacalle, L. N., & Elías, A. (2017). Biomachining: Metal etching via microorganisms. *Critical Reviews in Biotechnology*, 37(3), 323-332. doi:10.3109/07388551.2016.1144046

Díaz-Tena, E., Gallastegui, G., Hipperdinger, M., Donati, E. R., Rojo, N., Santaolalla, A., . . . Elías, A. (2018). Simultaneous Culture and Biomachining of Copper in MAC Medium: A Comparison between *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(12), 17026-17034. doi:10.1021/acssuschemeng.8b04348

Díaz-Tena, E., Gallastegui, G., Hipperdinger, M., Donati, E., Ramírez, M., Rodríguez, A., . . . Elías, A. (2016). New advances in copper biomachining by iron-oxidizing bacteria. *Corrosion Science*, 112, 385-392. doi:10.1016/j.corsci.2016.08.001

Díaz-Tena, E., Rodríguez-Ezquerro, A., Marcaide, L. L., Bustinduy, L. G., & Sáenz, A. E. (2014). A sustainable process for material removal on pure copper by use of extremophile bacteria. *Journal of Cleaner Production*, 84, 752-760. doi:10.1016/j.jclepro.2014.01.061

Díaz-Tena, E., Rojo, N., Gurtubay, L., Rodríguez-Ezquerro, A., Lacalle, L. N., Oyanguren, I., . . . Elías, A. (2016). Biomachining: Preservation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and treatment of the liquid residue. *Engineering in Life Sciences*, 17(4), 382-391. doi:10.1002/elsc.201600124

Directiva 2008/98/CE de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. *Diario Oficial de la Unión Europea*, N° L 312/3, de 19 de noviembre de 2008 p.3-30. Berreskuratuta: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=ES>

Directiva del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, N° L 135 de 30/05/1991 p. 0040 - 0052. Berreskuratuta: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex%3A31991L0271>

Dutta, D., Panda, R., Kumari, A., Goel, S., & Jha, M. K. (2018). Sustainable recycling process for metals recovery from used printed circuit boards (PCBs). *Sustainable Materials and Technologies*, 17. doi:10.1016/j.susmat.2018.e00066

EBERBACH CORPORATION. https://www.eberbachlabtools.com/Assets/E1000_Electro-Analyzer_Introduction_to_Methods.pdf

El-Okazy, M. A., Zewail, T. M., & Farag, H. A. M. (2018). Recovery of copper from spent catalyst using acid leaching followed by electrodeposition on square rotating cylinder. *Alexandria Engineering Journal*. Elsevier B.V., 57(4), 3117-3126 <https://doi.org/10.1016/j.aej.2017.12.001>

Fedje, K. K., & Strömvall, A. (2019). Enhanced soil washing with copper recovery using chemical precipitation. *Journal of Environmental Management*, 236, 68-74. doi:10.1016/j.jenvman.2019.01.098

Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I. D., & Veglio', F. (2007). Removal of heavy metals by surfactant-enhanced ultrafiltration from wastewaters. *Desalination*, 207(1-3), 125-133. doi: 10.1016/j.desal.2006.07.007

Fu, F., & Wang, Q. (2011, March). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

Giannopoulou, I., Pnias, D. & Paspaliaris, I. (2003). Copper recovery from spent ammoniacal etching solutions. Konferentzia-artikuluua. Berreskuratuta: https://www.researchgate.net/profile/Dimitrios_Pnias/publication

Gupta, S. G., & Agate, A. D. (1986). Preservation of Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans with activity check. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 52(2), 121-127. doi:10.1007/bf00429315

Gupta, V.K., Sadegh, H., Shahryari Ghoshekandi, R., Maazinejad, B. & Chahardori, M. (2015). Removal of ammonium ions from wastewater: A short review in development of efficient methods. *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 1(2), 149-158 doi:10.7508/gjesm.2015.02.2007

Hargreaves, A., Vale, P., Whelan, J., Alibardi, L., Constantino, C., & Dotro, G. et al. (2018). Correction to: Coagulation–flocculation process with metal salts, synthetic polymers and biopolymers for the removal of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) from municipal wastewater. *Clean Technologies And Environmental Policy*, 20(5), 1119-1119. doi: 10.1007/s10098-018-1518-2

Häyrynen, P., Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., & Keiski, R. L. (2012). Study of permeate flux in micellar-enhanced ultrafiltration on a semi-pilot scale: Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 93, 59-66. doi:10.1016/j.seppur.2012.03.029

Hocheng, H., Jadhav, U., & Chang, J. (2012). Biomachining rates of various metals by Acidithiobacillus thiooxidans. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 6(1/2), 101. doi:10.1504/ijsurfse.2012.046846

Hsu, E., Barmak, K., West, A. C., & Park, A. A. (2019). Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: A review of metal extraction and recovery technologies. *Green Chemistry*, 21(5), 919-936. doi:10.1039/c8gc03688h

Huisman, J. L., Schouten, G., & Schultz, C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83(1-4), 106-113. doi: 10.1016/j.hydromet.2006.03.017

ICSG Factbook 2018 - International Copper Study Group. Berreskuratuta <http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/2876>

Iron and water: reaction mechanisms, environmental impact and health effects. Lenntech. Ekainak 10, 2019 berreskuratuta: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm>

Işıldar, A., Vossenbergh, J. V., Rene, E. R., Hullebusch, E. D., & Lens, P. N. (2016). Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). *Waste Management*, 57, 149-157. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.033

Jachula, J., Kołodyńska, D., & Hubicki, Z. (2012). Methylglycinediacetic Acid as a New Complexing Agent for Removal of Heavy Metal Ions from Industrial Wastewater. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 30(2), 181-196. doi:10.1080/07366299.2011.58108

Jandová, J., Štefanová, T., & Niemczyková, R. (2000). Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. *Hydrometallurgy*, 57(1), 77-84. doi:10.1016/s0304-386x(00)00101-8

Jeff Doebrich. (2009). Copper - A metal for the ages. *U.S. Geology Survey*. 2019/06/07 berreskuratuta: <https://pubs.usgs.gov/fs/2009/3031/FS2009-3031.pdf>

Jiménez, A., Hernández, A., & Prieto, M. (2019). Crystallization Behaviour of Iron-Hydroxide Sulphates by Aging under Ambient Temperature Conditions. *Minerals*, 9(1), 27. doi:10.3390/min9010027

Johnson, D., Warner, R., & Shih, A. J. (2007). Surface Roughness and Material Removal Rate in Machining Using Microorganisms. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 129(1), 223. doi:10.1115/1.2401629

Johnson, P. D., Girinathannair, P., Ohlinger, K. N., Ritchie, S., Teuber, L., & Kirby, J. (2008). Enhanced Removal of Heavy Metals in Primary Treatment Using Coagulation and Flocculation. *Water Environment Research*, 80(5), 472-479. doi:10.2175/106143007x221490

Kaya, M. (2016). Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, 57, 64-90. doi:10.1016/j.wasman.2016.08.004

Kaya, M. (2016). Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, 57, 64-90. doi:10.1016/j.wasman.2016.08.004

Khelifa, A., Moulay, S., & Naceur, A. (2005). Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination*, 181(1-3), 27-33. doi:10.1016/j.desal.2005.01.011

Kilic, M., Yazici, H., & Solak, M. (2009). A comprehensive study on removal and recovery of copper(II) from aqueous solutions by NaOH-pretreated Marrubium globosum ssp. globosum leaves powder: Potential for utilizing the copper(II) condensed desorption solutions in agricultural applications. *Bioresource Technology*, 100(7), 2130-2137. doi:10.1016/j.biortech.2008.11.002

Kim, E., Kim, M., Lee, J., Jeong, J., & Pandey, B. (2011). Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution. *Hydrometallurgy*, 107(3-4), 124-132. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.009

Koyama, K., Tanaka, M., & Lee, J. (2006). Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution. *Materials Transactions*, 47(7), 1788-1792. doi:10.2320/matertrans.47.1788

- Kshetrimayum, K. S., & Hegeu, H. (2016). The state of toxicity and cause of elevated Iron and Manganese concentrations in surface water and groundwater around Naga Thrust of Assam-Arakan basin, Northeastern India. *Environmental Earth Sciences*, 75(7). doi:10.1007/s12665-016-5372-4
- Kumara, G., Saito, T., & Kawamoto, K. (2018). Reviews On The Applicability Of Construction And Demolition Waste As Low-Cost Adsorbents To Remove-Heavy Metals In Wastewater. *International Journal of GEOMATE*, 14(42). doi:10.21660/2018.42.7148
- Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Sarpola, A., & Keiski, R. L. (2012). Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 88, 130-137. doi:10.1016/j.seppur.2011.12.025
- Li, B., Pan, D., Jiang, Y., Tian, J., Zhang, S., & Zhang, K. (2014). Recovery of copper and tin from stripping tin solution by electrodeposition. *Rare Metals*, 33(3), 353-357. doi:10.1007/s12598-014-0267-6
- Li, Y., Liu, F., Xia, B., Du, Q., Zhang, P., Wang, D., . . . Xia, Y. (2010). Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 876-880. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.114
- Liu, X., Tan, Q., Li, Y., Xu, Z., & Chen, M. (2017). Copper recovery from waste printed circuit boards concentrated metal scraps by electrolysis. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11(5). doi:10.1007/s11783-017-0997-4
- Lixibiazio. (2019). Zientzia eta teknologia hiztegia. 2019ko ekainaren 17an berreskuratuta: <https://zthiztegia.elhuyar.eus/terminoa/eu/lixibiazio>
- Llanos, J., Perez, A., & Canizares, P. (2008). Copper recovery by polymer enhanced ultrafiltration (PEUF) and electrochemical regeneration. *Journal of Membrane Science*, 323(1), 28-36. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.073
- Matlock, M. M., Henke, K. R., & Atwood, D. A. (2002). Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs. *Journal of Hazardous Materials*, 92(2), 129-142. doi:10.1016/s0304-3894(01)00389-2
- Mazuelos, A., García-Tinajero, C. J., Romero, R., Iglesias-González, N., & Carranza, F. (2018). Causes of inhibition of bioleaching by Cu are also thermodynamic. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(1), 185-194. doi:10.1002/jctb.5761
- Min, X., Luo, X., Deng, F., Shao, P., Wu, X., & Dionysiou, D. D. (2018). Combination of multi-oxidation process and electrolysis for pretreatment of PCB industry wastewater and recovery of highly-purified copper. *Chemical Engineering Journal*, 354, 228-236. doi:10.1016/j.cej.2018.07.212
- Mishra, D., Behera, G., Kumar, A. Non-Ferrous Extractive Metallurgy. 2019ko ekainaren 17an berreskuratuta: http://www.vssut.ac.in/lecture_notes/lecture1428643089.pdf
- Molinari, R., Poerio, T., & Argurio, P. (2008). Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process. *Chemosphere*, 70(3), 341-348. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.07.041
- Nassef, E. (2015). Removal of Copper From Wastewater By Cementation From Simulated Leach Liquors. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 06(01). doi:10.4172/2157-7048.1000214
- Negm, N. A., Sheikh, R. E., El-Faragy, A. F., Hefni, H. H., & Bekhit, M. (2015). Treatment of industrial wastewater containing copper and cobalt ions using modified chitosan. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 526-534. doi:10.1016/j.jiec.2014.03.015

- Pietrzyk, S., & Tora, B. (2018). Trends in global copper mining – a review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 427, 012002. doi:10.1088/1757-899x/427/1/012002
- Priya, A., & Hait, S. (2017). Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 6989-7008. doi:10.1007/s11356-016-8313-6
- Priya, A., & Hait, S. (2017). Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 6989-7008. doi:10.1007/s11356-016-8313-6
- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. *Boletín Oficial del Estado*, N° 176, de 24 de Julio de 2001, 14276. Berreskuratuta: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2001/BOE-A-2001-14276-consolidado.pdf>
- Renu, Agarwal, M., & Singh, K. (2016). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: A review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 387-419. doi:10.2166/wrd.2016.104
- Schwarze, M. (2017). Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) – state of the art. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(4), 598-624. doi:10.1039/c6ew00324a
- Shahzad, A., Miran, W., Rasool, K., Nawaz, M., Jang, J., Lim, S., & Lee, D. S. (2017). Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan graphene oxide nanocomposites. *RSC Advances*, 7(16), 9764-9771. doi:10.1039/c6ra28406j
- Silva, J., Paiva, A., Soares, D., Labrincha, A., & Castro, F. (2005). Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 120(1-3), 113-118. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.12.008
- Silverman, M. P. & Lundgren, D. G. (1958) Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I An improved medium and harvesting procedure for securing high cell yields. *J.Bacteriol.* 1959, 77, 642-647
- Singer, D. A. (2017). Future copper resources. *Ore Geology Reviews*, 86, 271-279. doi:10.1016/j.oregeorev.2017.02.022
- Statista (2019). *Total copper mine production worldwide from 2006 to 2018 (in 1000 metric tons)* 2019ko ekainaren 7an berreskuratuta: <https://www.statista.com/statistics/254839/copper-production-by-country/>
- Sun, Z., Cao, H., Venkatesan, P., Jin, W., Xiao, Y., Sietsma, J., & Yang, Y. (2016). Electrochemistry during efficient copper recovery from complex electronic waste using ammonia based solutions. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 11(3), 308-316. doi:10.1007/s11705-016-1587-x
- Sun, Z., Xiao, Y., Sietsma, J., Agterhuis, H., Visser, G., & Yang, Y. (2015). Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution. *Hydrometallurgy*, 152, 91-99. doi:10.1016/j.hydromet.2014.12.013
- UNE 38171:1996. Aluminio y aleaciones de aluminio. Determinación de cobre. Método electrolítico.
- UNE-EN 16117-2:2014. Cobre y aleaciones de cobre. Determinación del contenido de cobre. Parte 2: Determinación electrolítica del cobre en materiales con contenido de cobre mayor del 99,80%.
- Urbina, L., Guaresti, O., Requies, J., Gabilondo, N., Eceiza, A., Corcuera, M. A., & Retegi, A. (2018). Design of reusable novel membranes based on bacterial cellulose and chitosan for the filtration of copper in wastewaters. *Carbohydrate Polymers*, 193, 362-372. doi:10.1016/j.carbpol.2018.04.007

- Veit, H. M., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z., Tenório, J. A., & Malfatti, C. D. (2006). Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1704-1709. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.010
- Vigneshwaran, S. Sakthi., Ramakrishnan, R., ArunPrakash, C., & Sashank, C. (2018). Biomachining – A New Approach for Micromachining of Metals. *AIP Conference Proceedings*, 1943(1) <https://doi.org/10.1063/1.5029635>
- Wang, M., Gong, X., & Wang, Z. (2018). Sustainable electrochemical recovery of high-purity Cu powders from multi-metal acid solution by a centrifuge electrode. *Journal of Cleaner Production*, 204, 41-49. doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.020
- Xenofontos, E., Feidiou, A., Constantinou, M., Constantinides, G., & Vyrides, I. (2015). Copper biomachining mechanisms using the newly isolated *Acidithiobacillus ferrooxidans* B1. *Corrosion Science*, 100, 642-650. doi:10.1016/j.corsci.2015.08.041
- Xu, Y., & Zhang, F. (2006). Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1636-1642. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.04.055
- Yang, D., Chu, Y., Wang, J., Chen, M., Shu, J., Xiu, F., . . . Chen, S. (2018). Completely separating metals and nonmetals from waste printed circuit boards by slurry electrolysis. *Separation and Purification Technology*, 205, 302-307. doi:10.1016/j.seppur.2018.04.069
- Yang, T., Xu, Z., Wen, J., & Yang, L. (2009). Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 97(1-2), 29-32. doi:10.1016/j.hydromet.2008.12.011
- Yaqub, M., & Lee, S. H. (2018). Heavy metals removal from aqueous solution through micellar enhanced ultrafiltration: A review. *Environmental Engineering Research*, 24(3), 363-375. doi:10.4491/eer.2018.249
- Yuan, X., Meng, Y., Zeng, G., Fang, Y., & Shi, J. (2008). Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3), 256-261. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.10.024
- Zeng, G., Sui, X., Zhao, X., Li, Z., & Guan, Q. (2018). Efficient Recycling of Copper from Waste-Printed Circuit Boards via Suspension Electrolysis Using Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Engineering*, 144(4), 04018020. doi:10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001350
- Zhu, W., Sun, S., Gao, J., Fu, F., & Chung, T. (2014). Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 456, 117-127. doi:10.1016/j.memsci.2014.01.001

Eranskinak

I. PERKIN ELMER ANALYST 100 ABSORTZIO ATOMIKOKO ESPEKTROMETROAREN GIDA KOBREA NEURTZEKO

1. Katodo hutseko lanpararen lerrokatzea eta sugarraren parametroen argibideak

- Cu lanpara kokatu.
- Ekipoa piztu (etengailua eskuineko horman dago, behealdean). AA eta Flame moduan dagoela ziurtatu.
- Lan baldintza parametroak sartzeko **[Param Entry]** botoia sakatuko da. Parametroak finkatzeko teklatuko botoiak erabiliko dira, aurrera egiteko **[→]** eta atzera egiteko **[Option]** eta **[←]**.
 - ⇒ RECALL METHOD (Y/N): **N**. Enter sakatu metodorik ez kargatzeko.
Lanpara anitzetan: **1** sakatu kobrea hautatzeko. Enter sakatu.
 - ⇒ USE DEFAULTS CONDITIOS (Y/N): **N**. Enter sakatu fabrikatzaileak adierazitako lanpararen intentsitatea, zirritu eta uhin-luzera zehazteko.
LAMP CUR. (0-50 mA): **25**.
SLIT (.2, .7, 2): **0.7**
FULL HEIGHT: **Y**
WAVELENGTH: **324,8**
 - ⇒ INT.TIME (1-60 SEC): **0.10 edo 1**. Integrazio denbora lehenetsia zehazteko.
 - ⇒ REPLICATES (1-99): **3**. Lagin bakoitza neurtuko den aldi kopurua. Emaitza erreplikien batez bestekoa izango da.
 - ⇒ CAL: NONLIN (1), LIN(2), ADD(3): **2**. Kalibrazio lineala aukeratzeko.
 - ⇒ HOLD (1); CONT (2); AREA (3); HIGH (4): **1**. Neurketa modurako.
 - ⇒ STD 1 (.0001-9999): Lehenengo patroia kontzentrazioa sartu. Enter sakatzean hurrengo patroia sartzeko aukera emango da (STD 2). Patroiak sartzen jarraitzen du. Patroiak sartzeari uzteko, Enter-i eman baliorik sartu gabe.
 - ⇒ RSLP (.0001-9999): Enter sakatu malda zuzenketa patroirik ez sartzeko.
 - ⇒ READ DELAY (0-60 sec): **15**. Xurgatutako laginaren irakurketa denbora atzerapena sartzeko.
 - ⇒ PRINT CALIB (Y/N): **N**. Inprimatzeari ezetz esango zaio.
 - ⇒ GRAPH SIZE (1-3): **1**. Enter sakatu konektatutako inprimagailurik ez dagoelako.
- **[Energy]** sakatu. Barra grafikoa eskalaz kanpo geratzen bada edo pantailaren erdialdera zabaltzen bada, **[Energy]** sakatu barra eskalaren erdialdean egokitzeko. Energiaren maximoa lortzeko lanpararen armazoiaren dauden lerrokatze bertikal eta horizontaleko bi torlojuak estutu.
- Iturria konektatuta dagoelarik 10-15 minutu itxaron neurtzen hasi aurretik egonkortzeko.

2. Sugarraren pizketa eta optimizazioa

Kontuz! Babes betaurrekorik gabe lanpara eta sugarra ez begiratu.

- Drainatze sistemaren flotazio gailuan ura dagoela konprobatu (ezezko kasuan sugarra ez piztu). Horrela ez balitz erabiltzaile gida 4-6 orr. irakurri.
- **Azetileno botila kontu handiz ireki.**
- Hodien armairuan dauden hodiedatik azetilenoaren giltza ireki baino ez.

- Azetilenaren (C_2H_2) eta konpresoreko airearen (CA) presio erregulatuak ireki haien marketaraino (12-14 psi bitartean azetilenorako eta 55-65 psi bitartean airearentzako).
- Gasen erauzgailua piztu.
- Metxeroaren altuera doitu. Paper zuri zati bat jarri metxeroaren buruaren gainean, zirrikituarekiko elkarzut. Horrela, argi-sortaren presentzia eta kokapena egiaztatzea dakar, zirrituaren erdialdeak egon behar delarik. Horrela ez balitz estutze horizontaleko botoia biratu argi-sorta metxeroaren zirrituaren gainean egon arte. **[Cont]** sakatu absorbantzia balioa behatzeko. Estutze bertikaleko torlojua erabiliz metxeroa jaitsi honen burua argi-sortaren azpitik egon arte. **[A/Z]** sakatu zeroa finkatzeko. Metxeroa igo doitze bertikaleko botoiaren bitartez pantailan absorbantziako balio positibo txiki bat ikusi arte. Astiro doitze bertikaleko torlojua biratu orratzen norabidean absorbantzia berriz zero izan arte. Orratzen norabidean beste laurden buelta bat biratu metxeroaren altuera finkatzeko (Erabiltzailea gida 5-6 orr.).
- **[Gases On/Off]** sakatu gasen fluxua konprobatzeko. Aurrera egin baino lehen konprobatu airearen (oxidatzailearen) emari-neurgailuak 4 unitate markatzen dituela eta azetilenorenak 2,5. Doitzeko dagokion kontrol botoia erabili.
- **[Flame On/Off]** sakatu sugarra pizteko. Ura xurgatu eta sugarrari egonkortzeko 30-60 segundo inguruan eman. Behar izanez gero, presio erregulatuak doitu berriz haien marketaraino. **[Cont]** sakatu absorbantzia behatzeko eta **[A/Z]** zerora eramateko.
- Metxeroaren posizioa doitu. Kobreko patroï disoluzio bat xurgatu 0,2 inguruko absorbantzia izango duen kontzentrazioarekin. **[Cont]** sakatu jarraian absorbantzia neurtzeko eta metxero-buruko doitze errotazional eta horizontaleko torlojuak biratu absorbantzia balio maximoa 0,2 lortu arte.
- Lainoztagailuaren doiketa. Lainoztagailuaren blokeatze zirindola lasaitu orratzen norabidean biratuz. Lainoztagailuaren doitze botoia biratu orratzen norabidearen kontra, burbuilak agertu arte. Pixkanaka biratu orratzen norabidean absorbantziak balio maximoa lortu arte. Doitze botoia blokeatu blokeo zirindola biratuz orratzen norabidearen kontra (Erabiltzailearen gida 5-9 orr.).

3. Laginen analisia

- **[Cont]** sakatu edozein momentua absorbantzia neurtzeko.
- Zuria sartzeko lehenik eta behin **[Data]** sakatu datu sarrera moduan jartzeko.
- **[A/Z]** sakatu zuria sartzeko. Kapilarra uretik atera eta zurian sartu. Hemendik aurrera egiten diren kalibrazio eta irakurketetan neurketari ekin baino lehen kapilarra zuritik pasatuko da segundo batzuetan zehar garbitzeko.
- **[Calibrate]** sakatu patroïak sartzeko. Kalibrazioa zuzena zehaztuko da patroïak kontzentrazio txikienetik handienera sartuz. Programak eskatuko dizkigu bana-banan.
- **[Read]** sakatu behin kalibrazio zuzena ezarrita dagoela laginak analizatzeko. Kontzentrazioa behatzeaz aparte, desbideratzea ere kontuan izan emaitzen fidagarritasuna balioztatzeko.

4. Ekipoa amatatu

- Lanpara itzali **[Param Entry]** sakatuz behar beste aldiz LAMP CUR aldagaira heldu arte. **0** balioa ezarri eta **[Enter]** sakatu.
- Ura xurgatu minutu batzuetan zehar metxeroa garbitzeko. Kapilarra ur ontzitik atera.
- **[Flame On/Off]** sakatu sugarra itzaltzeko.
- Presio erregulatuak itxi.
- Hodien armairuko azetileno giltza itxi.
- **Azetileno botila astiro itxi asko estutu gabe.**
- **[Gases On/Off]** sakatu gasak zirkuitutik purgatzeko.
- Ekipoa amatatu eskuinaldeko hormaren behealdeko botoia sakatuz.
- Gasen erauzgailua itzali.

II. MUFLAREN GIDA (NABERTHERM – Muffle furnace L)




Erdiko diala pulsatzeko zein biratzeko mugimenduak ditu.



Pizteko botoia kuxaren atzealdean dago.


1. Programa bat martxan jarri

- 1) Bista nagusira abiarazteko erdiko diala pulsatu laburki.
- 2) Diala biratu programa bat aukeratzeko.
- 3) Diala pulsatu baieztatzeko.
- 4) Berriz pulsatu berandutako hasierari ezetz esateko.
- 5)  “Start” sakatu programa abian ipintzeko.

2. Programa bat geldiarazi

- 1) Start botoia sakatu 2 segundoz.


3. Programak erakutsi

- 1) Menu botoia sakatu. 
- 2) Dialarekin programa aukeratu eta sakatu.

4. Programak berri bat txertatu

- 1) Menu botoia sakatu.
- 2) Diala sakatu (Enter program).
- 3) Diala biratu hutsik dagoen programa bat aukeratzeko .
- 4) Program name sakatu izena aldatzeko edo bestela biratzen jarraitu.

* Izena aldatzen bada biratu diala letra zuzena aukeratu arte eta izen osoa idaztean botoia 2 segundoz sakatu hurrengo pausora igarotzeko.

- 5) Diala sakatu segmentua baieztatzeko. Hasierako temperatura ezartzeko eskatzen da. Diala sakatu eta aukeratutako temperatura diala jo.
- 6) Biratu lehenengo segmentuaren muga temperatura agintzeko.
- 7) 1.segmentuarekin amaitzeko temperatura igoeraren erritmoa graduak orduko [RATE] edo denbora zehatzean [TIME] sartzeko eskatuko du. Sakatu baieztatzeko.
- 8) Berriz sakatu funtzio gehigarririk ez sartzeko.
- 9) Biratu hurrengo segmentua aukeratzeko eta sakatu baieztatzeko.
- 10) Errepikatu aurreko pauso guztiak nahi diren segmentu guztiak sartu arte. Beste segmenturik behar ez bada, hurrengo segmentuan ez sartu agintze temperaturarik.
- 11) Programa gordetzeko sakatu diala 2 segundoz. Posiblea da ere  “Back” botoia sakatzea programa gordetzeko.

III. ICP-OES GIDA

(Actualización Mayo -2019 (Astrid Barona))

Equipo: PERKIN ELMER OPTIMA 2000 DV

ANTES DE ARRANCAR EL EQUIPO

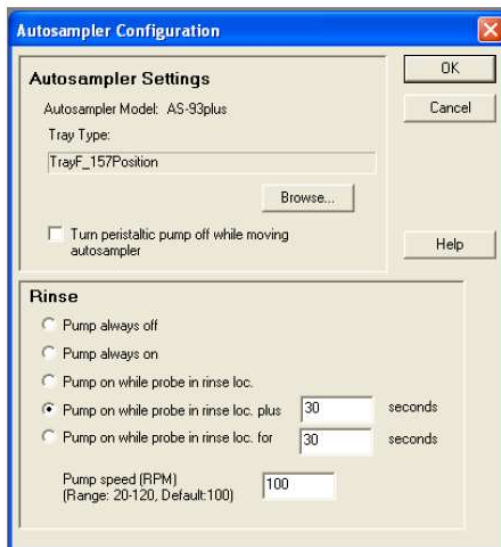
- 1- Mirar si hay nítrico (2% en peso) en el bidón de entrada de limpieza
- 2- Mirar si hay que vaciar el bidón de salida de la limpieza de encima de la mesa
- 3- Mirar si el bidón de deshechos de debajo de la mesa está muy lleno y si hace falta vaciarlo.
- 4- Abrir la llave del cajetín de la mesa de “aire del compresor” y “argón”.
- 5- Abrir las llaves de esos gases de los manoreductores de la mesa hasta la marca indicada más o menos.

PARA ARRANCAR EL EQUIPO

- 6- Encender el espectrofotómetro: Botón ON situado en un lateral.
- 7- Encender el baño. Botón ON. Tarda un tiempo en alcanzar la temperatura adecuada que ronda entre 10 y 15 (si hay problemas apagar y encender).
- 8- Encajar los tubos de la limpieza de nítrico (con la pieza negra) y los tubos del equipo en el sentido correcto. Ver fotografías.



- 9- Encender el ordenador (**contrasena ICP.2013**).
- 10- Abrir el programa **WinLab32** (la versión offline se puede utilizar con el equipo apagado para el pos procesado de datos).
Si la bomba se pone en funcionamiento automáticamente y a **OPTIONS** (arriba en letra), pinchar en **autosampler** y pinchar **Pump always off**. Para los análisis hay que elegir la cuarta opción de **Pump on while in rinse every 30 s....** Es conveniente elegir **Pump always on** para limpiar y llenar el vasito de donde se toma líquido por el capilar.

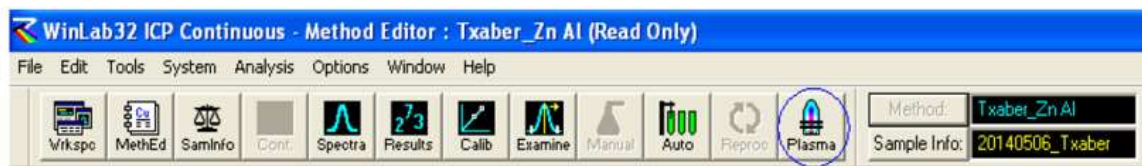


PARA ANALIZAR MUESTRAS

- 11- Hay que cargar un método etc antes de encender el plasma porque el método indica la temperatura de este). Para cargar un método existente, hay que clicar en Method (que está en la parte de arriba derecha en letra: Y se puede seleccionar un método antiguo.
- 12- Clicar Edit method y se puede poner la información del método (patrones, unidades...). No



- 13- Para encender el plasma: Presionar el icono Plasma en la parte de arriba dcha.



Botón ON. Hay que esperar a que estén en verde “plas”, “aux”, “neb” y “pump”:



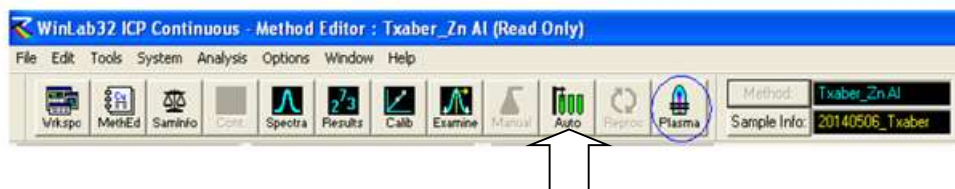
- 14- Encender el extractor.
- 15- Volver a la pantalla anterior e introducir los valores de los patrones, unidades NO CERRAR LA PANTALLA. Ir a File (arriba izda). Y sabe as para guardar el método.



- 16- Clicar Sample Info para meter las muestras en las posiciones.



- 17- Volver a meter el método (a veces no lo coge a la primera) y hacer lo mismo con Sample Info (por si acaso).
- 18- Para guardar los resultados que se obtengan: Clicar Auto



Abrir archivo de resultados: Result Data Set name. Poner nombre al set de resultados.

CUIDADO!! Recordar que la bomba tiene que estar en la cuarta opción. Options → Autosampler ...

- 19- Cuando tengamos las lista con la posición y muestras... hacer Rebuild list , para que guarde esa lista. (auto →Rebuils List).
- 20- Poner todas las muestras y patrones en la posición que hemos puesto en la lista. Mejor empezar con las muestras en la posición 14 y las posiciones anteriores para el blanco y patrones.
- 21- Si no queremos analizar todos los elementos, ahora podemos quitarlos, en la opción Analysis → Enable/disable... y seleccionar los que se quiera medir.

22- PARA ANALIZAR:

- a. Clicar Auto → Analyze



- b.
- c. Hay tres opciones:

Analyze all: Primero calibra y luego analiza todas las muestras una tras otra.

Calibrate: Sólo hace la calibración. ATENCIÓN!!! Para que no se borre la calibración hay que presionar Calib (iconos de arriba) y seleccionar Calibration display. NUNCA cerrar esta pantalla.

Analyze samples: sólo analiza las muestras y da intensidades, PERO si está abierta la pantalla de Calibration display, da resultados numéricos teniendo en cuenta la calibración. Otra opción es que antes de presionar esta tecla, se haga Analysis→Recall calibration.

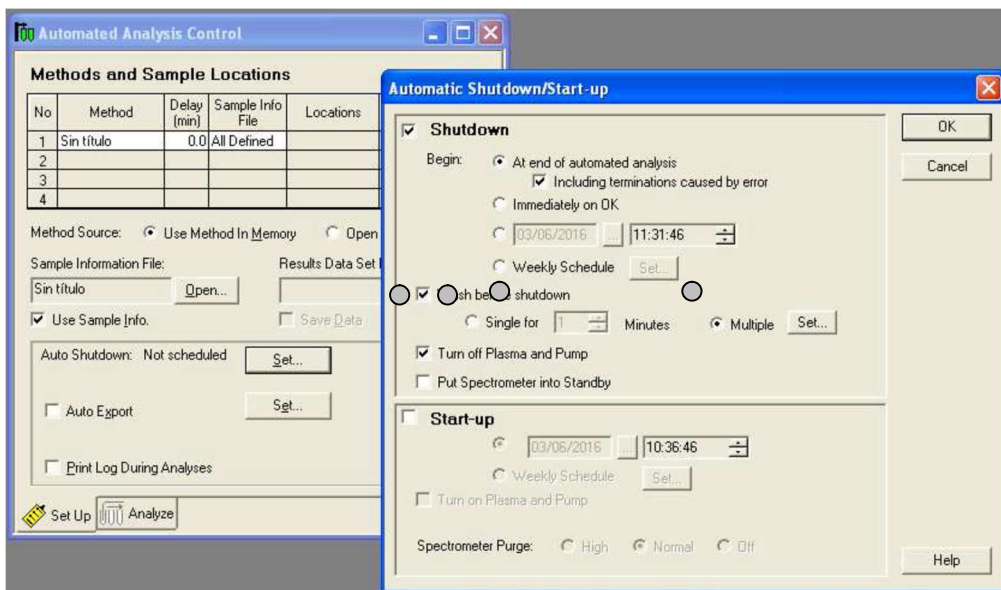
23- PARA LA LIMPIEZA

Limpieza 3 pasos (nitrico2%+aguaMiliQ+aire): En la misma ventana del análisis (**Auto → Setup** (abajo izda) se puede programar la limpieza para después del análisis, en la siguiente ventana: **Auto Shutdown → Set → √Shutdown → √At the end of automated analysis, √Wash before shutdown, √ Turn off Plasma and Pump.**

Se debe dejar un tubo en la posición 154 con HNO₃ 2% y otro con agua MilliQ en la posición 155. En la posición 156 no debe haber nada porque toma aire para secar el capilar.

TARDA 250 segundos en cada limpieza. Aproximadamente 750 s=12.5 min en total. El tiempo que falta en cada paso de limpieza aparece arriba en la izada. EL PLASMA SE APAGA SOLO. Se escucha un ruido y se ve que el plasma (horizontal verde se ha apagado).

- Los círculos de la pantalla de Plasma deben estar en gris:



- Aflojar todos los tubos (los de la decha e izda; del equipo y de la bomba).
- Apagar equipo, el baño, ordenador e impresora.
- CERRAR LOS GASES (aire comprimido y argón) de la mesa manorreductores y del cajetín del final de la mesa.
- Apagar extractor.

COMO OBTENER LOS RESULTADOS EN UN ARCHIVO pdf O COMO IMPRIMIR LOS RESULTADOS.

- Abrir el programa WinLab Off line del escritorio.
- Ir a Method (decha arriba) y OK
- Ir a Sample Info, y buscar la carpeta (ASTRID AITOR) donde se ha guardado el archivo de los resultados (Josu Andoni Cu Fe), y cliclear.
- Seleccionar Reprocess (cuadrado con flechas en círculo), presionar Browse para cargar carpeta de resultados y presionar sobre ella.
- Seleccionar con el cursores TODAS las muestras cuyos resultados queremos ver (cursor y tecla mayúsculas) → Presionar REprocess (arriba derecha) → OK



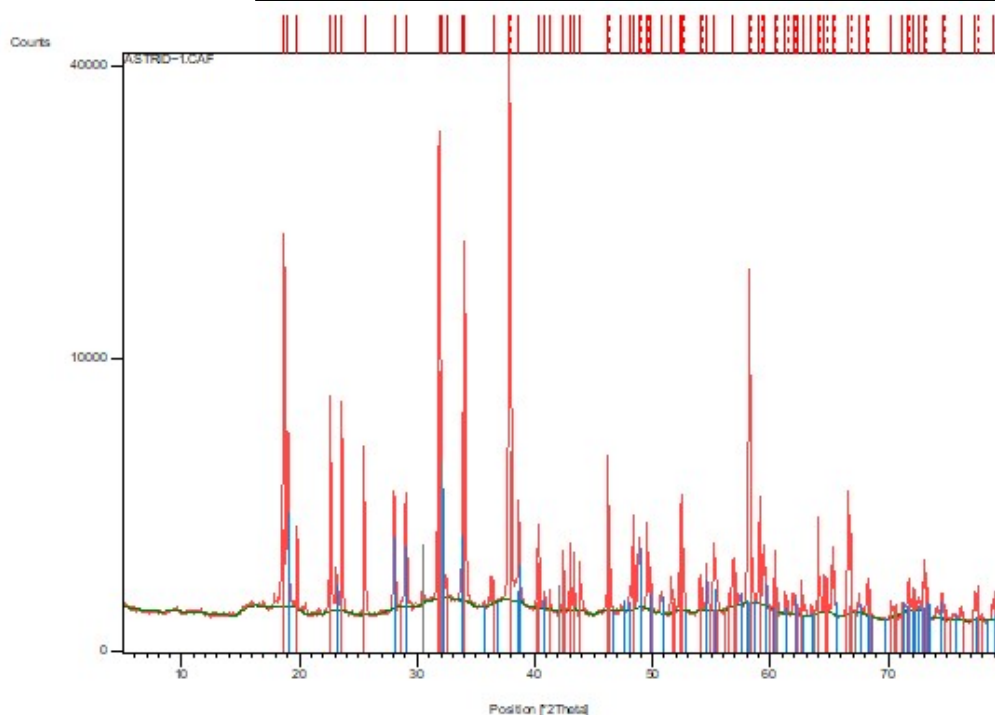
- Abrir el icono Results (cuadrado arriba)
- File → Print → Active window → CUIDADO!! Ahor seleccionar pdf converter. Si no va cliclear dos veces y esperar a que haga la conversión. Puede tardar un poco.
- Sale el pdf, que se puede guardar en un pendrive o se puede imprimir en la impresora. EN EL ESCRITORIO HAY UNA CARPETA QUE SE LLAMA ASTRID AITOR Y SE PUEDEN GUARDAR AHÍ LOS ARCHIVOS.

Mayo 2019

IV. X - izpien difraktogramak

Muestra 1:

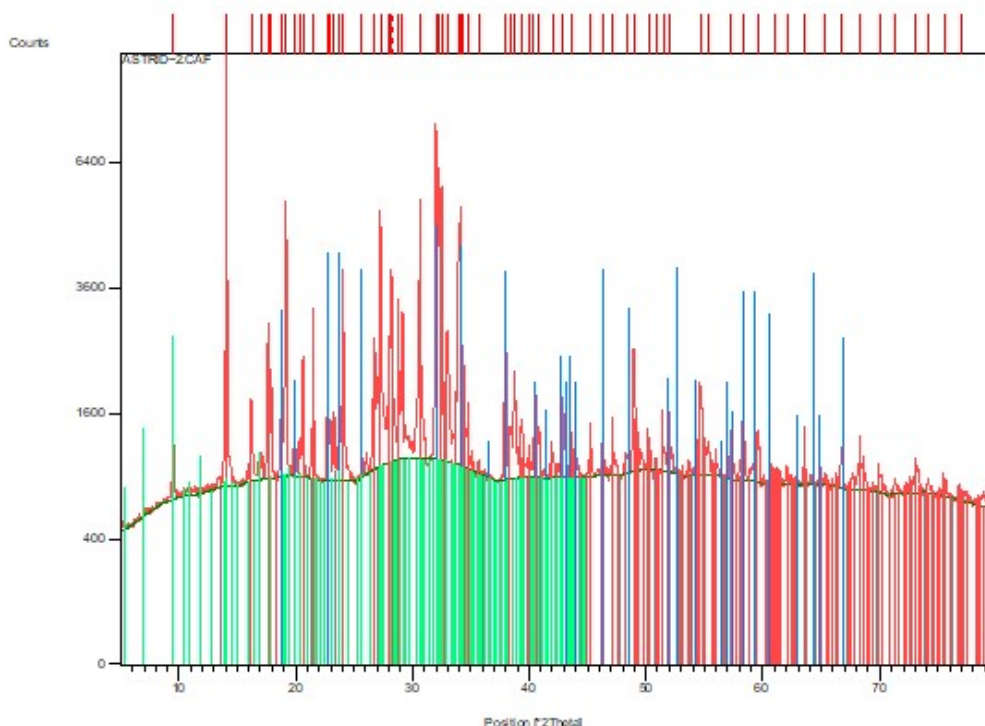
Cu hauspeatu ostean. Oinarri lehorreko kristal zuriak → Na₂SO₄



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
18,6769	21621,29	0,1023	4,75304	48,48	01-075-1979
19,0380	5706,33	0,1023	4,66369	12,80	01-075-0914
19,8413	1655,34	0,1023	4,47665	3,71	01-075-1979
22,6482	7750,00	0,1279	3,92779	17,38	01-075-1979
23,1442	643,14	0,1023	3,84473	1,44	
23,6275	5898,93	0,1279	3,76717	13,23	01-075-1979
25,5720	2586,84	0,1279	3,48495	5,80	01-075-1979
28,0601	2731,65	0,1535	3,18134	6,13	01-075-0914
29,0286	2827,59	0,1279	3,07737	6,34	01-075-0914
31,8736	32009,73	0,1535	2,80889	71,78	01-075-1979
32,1365	3781,60	0,1023	2,78651	8,48	
32,5377	280,47	0,0768	2,75306	0,63	01-075-1979
33,8140	2722,93	0,0512	2,65201	6,11	01-075-0914
34,0197	19969,56	0,1535	2,63645	44,78	01-075-1979
36,4511	390,80	0,1279	2,46598	0,88	01-075-1979
37,8401	44597,04	0,1248	2,37564	100,00	01-075-1979
37,9496	21067,69	0,0624	2,37493	47,24	
38,6229	2521,05	0,1248	2,32928	5,65	01-075-0914
40,2806	1768,33	0,0936	2,23716	3,97	01-075-1979
40,7941	207,18	0,1560	2,21018	0,46	01-075-0914
41,3045	94,97	0,1872	2,18404	0,21	01-075-1979
42,4018	1027,46	0,1248	2,13002	2,30	01-075-1979
43,0213	546,01	0,0936	2,10077	1,22	01-075-1979
43,3303	404,74	0,0936	2,08650	0,91	01-075-1979
43,8941	329,70	0,0936	2,06100	0,74	01-075-1979

Muestra 2:

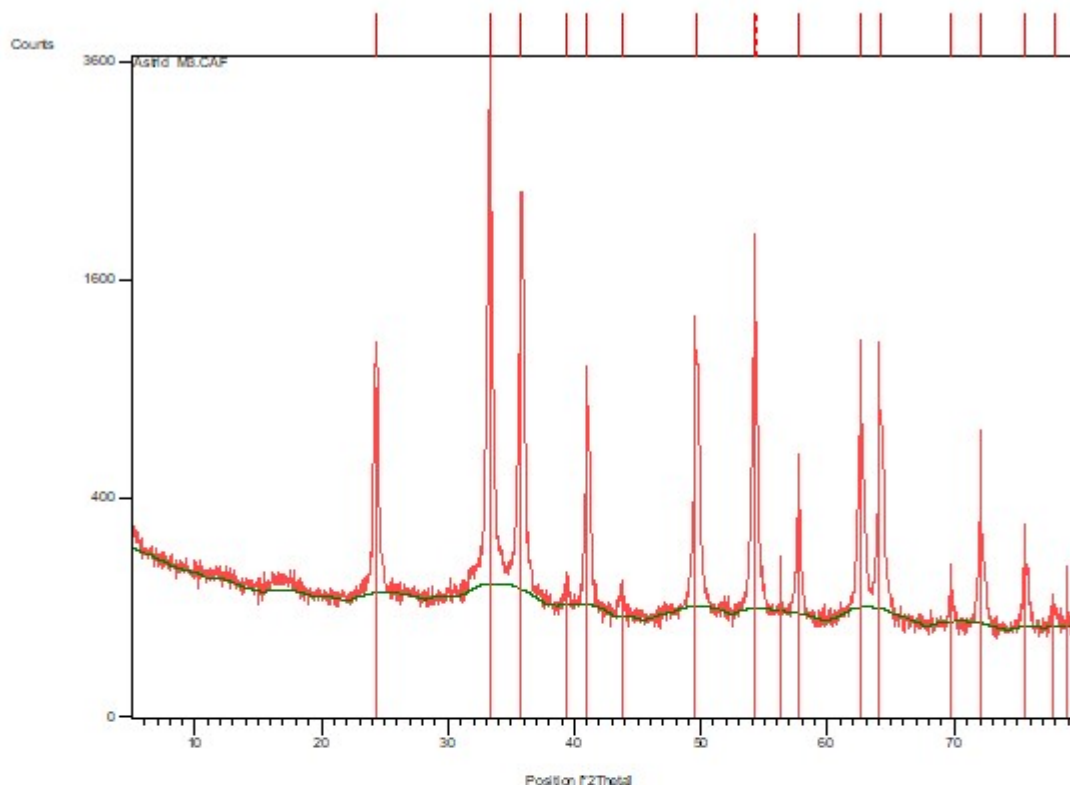
Fe hauspeatu osteko oinarri lehorra. Solido urdin argia → Kröhnkita ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
 Na_2SO_4



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
9,5203	1437,47	0,1023	9,29394	15,58	01-076-0183
14,0995	9228,58	0,1023	6,28411	100,00	01-072-0120; 01-076-0183
16,2140	908,31	0,1023	5,46905	9,84	01-072-0120
17,1109	274,13	0,1279	5,18434	2,97	
17,6756	2127,29	0,1279	5,01995	23,05	01-072-0120
17,9413	1350,22	0,1023	4,94621	14,63	01-076-0183
18,7796	1649,34	0,1023	4,72727	17,87	00-008-0031
19,1604	4690,87	0,1279	4,63416	50,83	01-076-0183
19,9378	572,22	0,0768	4,45520	6,20	00-008-0031; 01-076-0183
20,3531	416,05	0,1023	4,36522	4,51	01-076-0183
20,6089	1583,17	0,1023	4,31161	17,16	01-072-0120
21,4913	1090,93	0,1279	4,13654	11,82	01-072-0120
22,7484	975,12	0,1023	3,91072	10,57	00-008-0031
22,9639	687,60	0,1023	3,87451	7,45	01-076-0183
23,2886	760,15	0,1023	3,82122	8,24	01-076-0183
23,7415	969,67	0,0768	3,74933	10,51	00-008-0031; 01-076-0183
24,0645	3208,95	0,1279	3,69974	34,77	01-072-0120
25,6694	252,12	0,1023	3,47196	2,73	00-008-0031; 01-076-0183
26,7242	1766,03	0,1279	3,33726	19,14	01-072-0120
27,2545	3980,07	0,1279	3,27352	43,13	01-072-0120; 01-076-0183
27,9718	1253,78	0,0768	3,19119	13,59	01-072-0120; 01-076-0183
28,1781	3035,89	0,1248	3,16436	32,90	01-072-0120; 01-076-0183

Muestra 3:

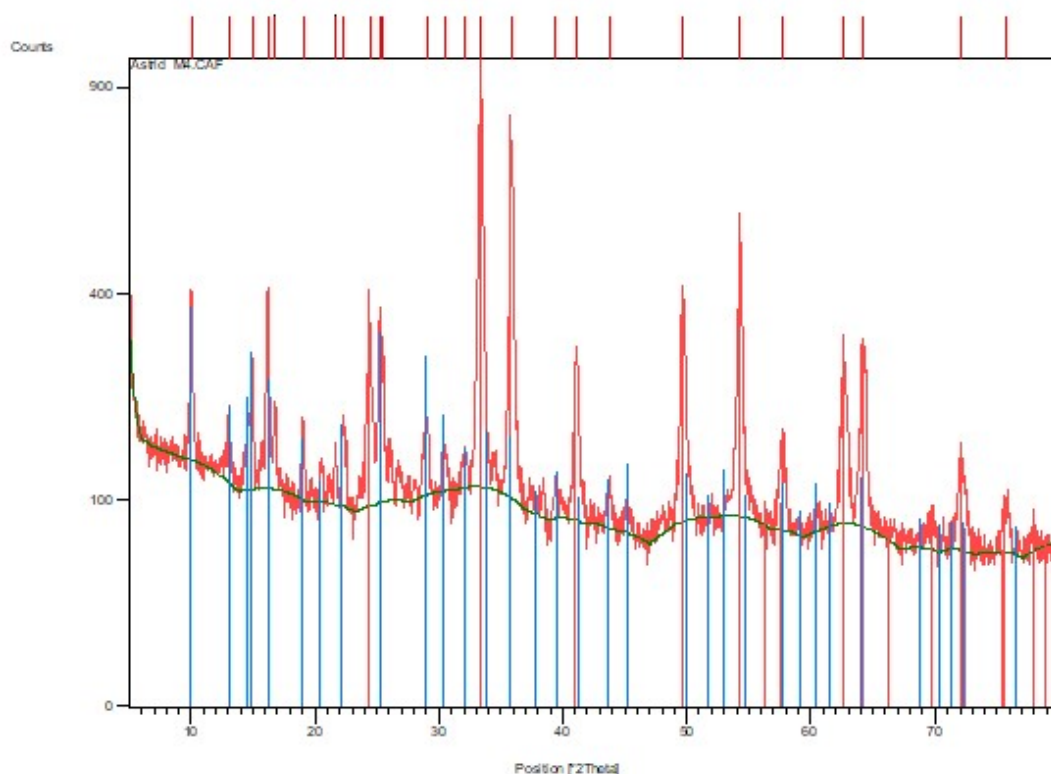
Fe-aren hauspeakina kaltzinatuta eta urarekin garbituta → Fe₂O₃



Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
24,3299	1046,67	0,2303	3,65998	29,64	00-013-0534
33,3279	3531,85	0,2558	2,68957	100,00	00-013-0534
35,8233	2178,72	0,2303	2,50774	61,69	00-013-0534
39,4168	55,74	0,3070	2,28701	1,58	00-013-0534
41,0398	702,40	0,2047	2,20024	19,89	00-013-0534
43,7238	63,92	0,3070	2,07120	1,81	00-013-0534
49,6578	1014,82	0,2814	1,83672	28,73	00-013-0534
54,2435	1260,84	0,1872	1,68969	35,70	00-013-0534
54,3280	1222,31	0,1248	1,69145	34,61	
57,7256	273,22	0,3744	1,59577	7,74	00-013-0534
62,6233	681,44	0,1872	1,48222	19,29	00-013-0534
64,1986	688,56	0,4992	1,44960	19,50	00-013-0534
69,7655	56,07	0,3744	1,34692	1,59	00-013-0534
72,0478	251,05	0,1872	1,30976	7,11	00-013-0534
75,6429	122,37	0,3120	1,25619	3,46	00-013-0534
77,9166	28,72	0,4992	1,22512	0,81	00-013-0534

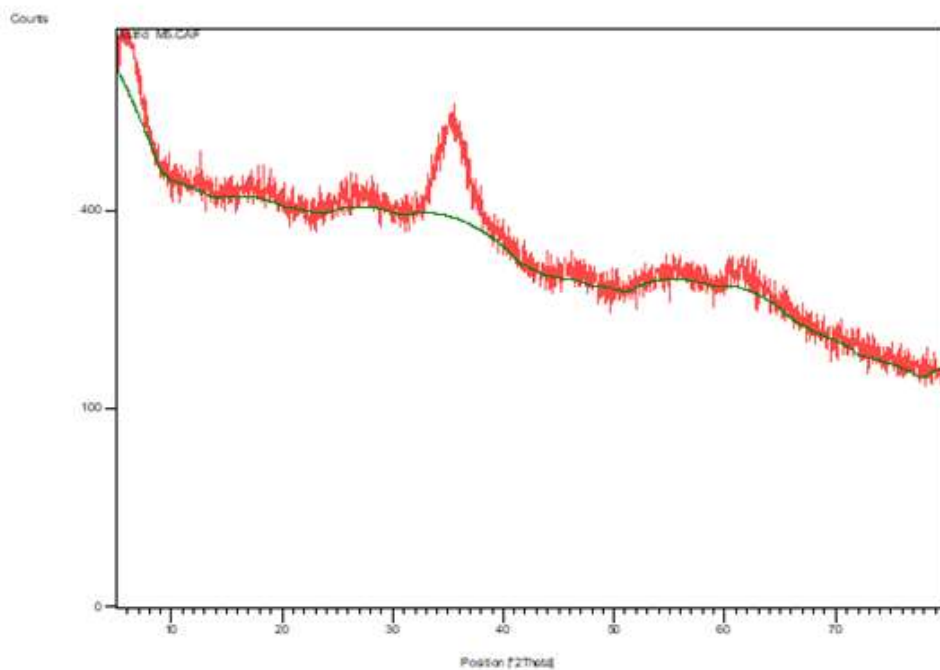
Ingurune sintetikoan hauspeatu den

 solidoa \rightarrow Fe_2O_3 & $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Muestra 4:

Peak List:

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
10,0482	266,49	0,1279	8,80685	30,40	00-028-0497
13,0947	89,72	0,1791	6,76398	10,23	00-028-0497
14,9883	166,90	0,1535	5,91343	19,04	00-028-0497
16,2153	299,07	0,1535	5,46861	34,11	00-028-0497
16,7741	107,99	0,1535	5,28767	12,32	
19,0506	89,56	0,1791	4,66064	10,22	00-028-0497
21,6719	64,26	0,1535	4,10249	7,33	
22,3110	101,78	0,1535	3,98638	11,61	00-028-0497
24,4023	248,64	0,2558	3,64928	28,36	01-079-1741
25,2302	278,97	0,1279	3,53139	31,82	00-028-0497
25,4809	225,00	0,1279	3,49721	25,66	00-028-0497
29,0647	87,80	0,2047	3,07364	10,01	00-028-0497
30,4913	44,76	0,4093	2,93300	5,11	00-028-0497
32,0973	40,15	0,3070	2,78983	4,58	00-028-0497
33,3746	876,72	0,2814	2,68592	100,00	01-079-1741
35,8517	651,46	0,1791	2,50582	74,31	01-079-1741; 00-028-0497
39,4209	32,11	0,3070	2,28678	3,66	01-079-1741; 00-028-0497
41,1015	208,83	0,3582	2,19708	23,82	01-079-1741; 00-028-0497
43,7433	34,14	0,4093	2,07033	3,89	01-079-1741; 00-028-0497
49,6930	318,40	0,3582	1,83550	36,32	01-079-1741; 00-028-0497
54,2670	492,58	0,1023	1,69111	56,18	01-079-1741

Muestra 5:

Fe-aren hauspeakina (kaltzinatu gabe)

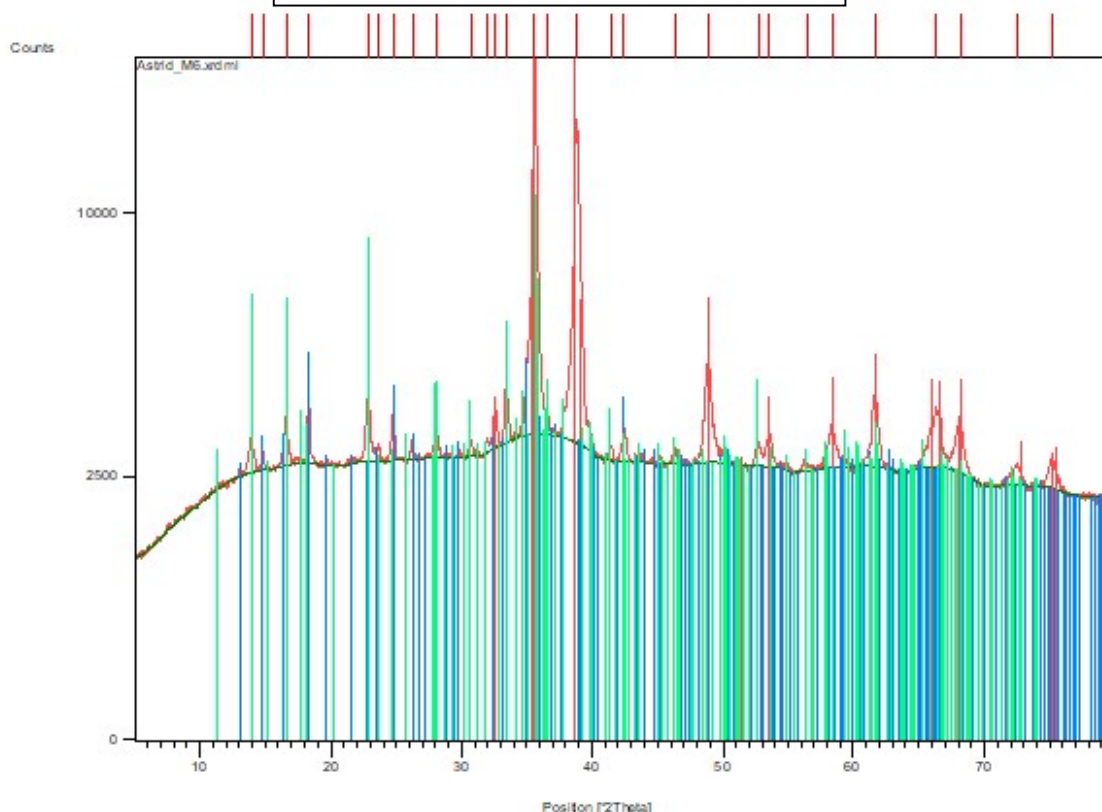


Ez kristalinoa

Muestra 6:

Cu-aren hauspeakina (kaltzinatu gabe) →

CuO , $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ & $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$

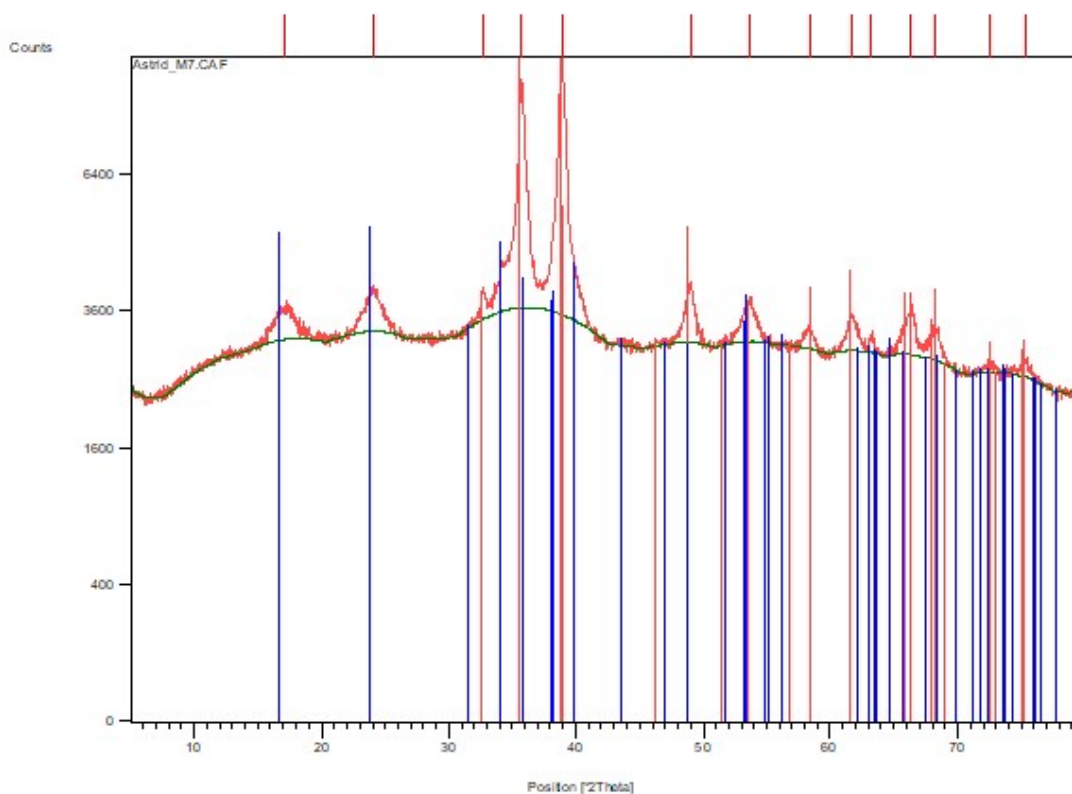


Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
13,9230	686,27	0,1791	6,36337	5,08	01-087-0454
14,7993	342,02	0,2047	5,98849	2,53	01-074-1308
16,5512	980,09	0,1535	5,35836	7,26	01-074-1308; 01-087-0454
18,3109	1536,67	0,1279	4,84721	11,38	01-074-1308; 01-087-0454
22,8819	1449,40	0,2047	3,88820	10,74	01-074-1308; 01-087-0454
23,6537	325,66	0,1535	3,76305	2,41	01-074-1308; 01-087-0454
24,7498	1066,39	0,1535	3,59883	7,90	01-074-1308; 01-087-0454
26,2261	373,70	0,2047	3,39951	2,77	01-074-1308
28,0967	502,35	0,2558	3,17728	3,72	01-087-0454
30,7105	296,24	0,1535	2,91257	2,19	01-087-0454
31,9924	268,88	0,2047	2,79873	1,99	01-074-1308; 01-087-0454
32,5750	1036,48	0,2814	2,75000	7,68	01-074-1021; 01-074-1308; 01-087-0454
33,4425	1356,88	0,1791	2,68062	10,05	01-074-1308; 01-087-0454
35,6320	13500,79	0,3582	2,52076	100,00	01-074-1021; 01-087-0454
36,5950	468,93	0,1535	2,45661	3,47	01-074-1308; 01-087-0454
38,8305	10732,89	0,2814	2,32018	79,50	01-074-1021; 01-074-1308
41,4069	318,81	0,2047	2,18158	2,36	01-087-0454

Cu-are hauspeakin kiskalduta → CuO & Cu(OH)₂

Muestra 7:



Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
17,0878	527,81	1,4327	5,19129	9,04	01-072-0140
24,0350	754,16	0,8187	3,70421	12,92	01-072-0140
32,7318	503,73	0,3582	2,73718	8,63	01-072-0629
35,7639	5138,43	0,2558	2,51177	88,04	01-072-0629; 01-072-0140
38,9214	5836,71	0,2047	2,31497	100,00	01-072-0629
48,9936	1004,90	0,4605	1,86005	17,22	01-072-0629; 01-072-0140
53,6919	727,27	0,9210	1,70785	12,46	01-072-0629; 01-072-0140
58,3379	354,95	0,9210	1,58243	6,08	01-072-0629
61,7486	559,25	0,6140	1,50296	9,58	01-072-0629; 01-072-0140
63,2429	269,35	0,3070	1,47101	4,61	01-072-0140
66,3548	729,20	0,5117	1,40937	12,49	01-072-0629; 01-072-0140
68,2503	578,04	0,5117	1,37478	9,90	01-072-0629; 01-072-0140
72,4797	120,79	0,8187	1,30463	2,07	01-072-0629; 01-072-0140
75,3355	209,93	0,7488	1,26055	3,60	01-072-0629; 01-072-0140

V. Segurtasun Kimikoko Fitxa Internazioanak

ACIDO NITRICO


ICSC: 0183



ACIDO NITRICO
 HNO_3
 Masa molecular: 63.0

Nº CAS 7697-37-2
 Nº RTECS QU5775000
 Nº ICSC 0183
 Nº NU 2031
 Nº CE 007-004-00-1



TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	NO poner en contacto con sustancias inflamables. NO poner en contacto con compuestos orgánicos o combustibles.	En caso de incendio en el entorno: no utilizar espuma.
EXPLOSION	Riesgo de incendio y explosión en contacto con muchos compuestos orgánicos.		En caso de incendio: mantener frios los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION		¡EVITAR TODO CONTACTO!	
• INHALACION	Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, pérdida del conocimiento (síntomas no inmediatos: véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Corrosivo. Quemaduras cutáneas graves, dolor, decoloración amarilla.	Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, shock.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante, reposo y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables, neutralizar cuidadosamente el residuo con carbonato sódico y eliminarlo a continuación con agua abundante. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de sustancias combustibles y reductoras, bases, compuestos orgánicos y alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco, seco y bien ventilado.	Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. símbolo O símbolo C R: 8-35 S: (1/2-)23-26-36-45 Nota: B Clasificación de Peligros NU: 8 CE:	
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
			
ICSC: 0183 Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994			

ACIDO NITRICO

ICSC: 0183

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido entre incoloro y amarillo, de olor acre.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.
	PELIGROS FISICOS PELIGROS QUIMICOS La sustancia se descompone al calentarla suavemente, produciendo óxidos de nitrógeno. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores, e.j., trementina, carbón, alcohol. La sustancia es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva para los metales. Reacciona violentamente con compuestos orgánicos (e.j., acetona, ácido acético, anhídrido acético), originando peligro de incendio y explosión. Ataca a algunos plásticos.	RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20 °C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 2 ppm; 5.2 mg/m ³ (ACGIH 1993-1994), TLV (como STEL): 4 ppm; 10 mg/m ³ (ACGIH 1993-1994).	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia es muy corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del vapor puede originar edema pulmonar (véanse Notas).
		EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 121 °C Punto de fusión: -41.6 °C Densidad relativa (agua = 1): 1.4 Solubilidad en agua: Miscible	Presión de vapor, kPa a 20 °C: 6.4 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.2 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20 °C (aire = 1): 1.07
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-9B Código NFPA: H 3; F 0; R 0;		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 3-010 ACIDO NITRICO		
ICSC: 0183		ACIDO NITRICO
© CCE, IPCS, 1994		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).	

PEROXIDO DE HIDROGENO EN SOLUCION >60%

ICSC: 0164





PEROXIDO DE HIDROGENO EN SOLUCION >60%
 Agua oxigenada 60%
 Hidroperóxido
 Perhidrol
 H_2O_2
 Masa molecular: 34.0

N° CAS 7722-84-1
 N° RTECS MX0900000
 N° ICSC 0164
 N° NU 2015
 N° CE 008-003-00-9



TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	NO poner en contacto con combustibles, agentes reductores o superficies calientes.	En caso de incendio en el entorno: agua en grandes cantidades, agua pulverizada.
EXPLOSION	Riesgo de incendio y explosión en contacto con calor o catalizadores metálicos.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. (Véanse Notas).
EXPOSICION		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• INHALACION	Corrosivo. Tos, vértigo, dolor de cabeza, dificultad respiratoria, náuseas, jadeo, dolor de garganta. (Síntomas no inmediatos: véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Corrosivo. Enrojecimiento, quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada, aclarar de nuevo y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves, ulceración de la cornea, perforación.	Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Dolor abdominal, náuseas, dolor de garganta, vómitos, distensión abdominal.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS		ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO

<p>Ventilar. Eliminar el líquido derramado con agua abundante, NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).</p>	<p>Separado de sustancias combustibles y reductoras, bases fuertes y metales. Mantener en lugar fresco y oscuro. Almacenar en contenedor con un sistema de venteo. Almacenar solamente si está estabilizado.</p>	<p>Material especial. símbolo O símbolo C R: 8-34 S: (1/2)-3-28-36/39-45 Nota: B, 4 Clasificación de Peligros NU: 5.1 Riesgos Subsidiarios NU: 8 Grupo de Envasado NU: I CE:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE		
<p>ICSC: 0164 Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994</p>		

Fichas Internacionales de Seguridad Química

PEROXIDO DE HIDROGENO EN SOLUCION >60%

ICSC: 0164

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro.</p> <p>PELIGROS FISICOS</p> <p>PELIGROS QUIMICOS La sustancia se descompone al calentarla suavemente o bajo la influencia de la luz, produciendo oxígeno que aumenta el peligro de incendio. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores, causando peligro de incendio o explosión particularmente en presencia de metales. Ataca a muchas sustancias orgánicas, e.j., textiles y papel.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 1 ppm; 1.4 mg/m³ (ACGIH 1993-1994).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de altas concentraciones del vapor o la niebla puede originar edema pulmonar (véanse Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede afectar a los pulmones, dando lugar a una alteración del intercambio gaseoso.</p>
PROPIEDADES FISICAS	<p>Punto de ebullición: 141°C (90%), 125°C (70%)^aC Punto de fusión: -11°C (90%), -39°C (70%)^aC Densidad relativa (agua = 1): 1.4 (90%), 1.3 (70%) Solubilidad en agua: Miscible</p>	<p>Presión de vapor, kPa a 20°C: 0.2 (90%), 0.1 (70%) Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.0 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -1.36</p>
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		

EXPLOSION/PRIMEROS AUXILIOS: Los bomberos deberían emplear indumentaria de protección completa, incluyendo equipo autónomo de respiración. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). Nombre comercial: Albone.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-44
 Código NFPA: H 2; F 0; R 3; oxy

INFORMACION ADICIONAL

FISQ: 3-171 PEROXIDO DE HIDROGENO EN SOLUCION>60%

ICSC: 0164

PEROXIDO DE HIDROGENO EN SOLUCION>60%

© CCE, IPCS, 1994

NOTA LEGAL IMPORTANTE:

Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.8.95).

ACIDO SULFURICO

ICSC: 0362



INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO

ACIDO SULFURICO
 Aceite de vitriolo
 H_2SO_4
 Masa molecular: 98.1

N° CAS 7664-93-9
 N° RTECS WS5600000
 N° ICSC 0362
 N° NU 1830
 N° CE 016-020-00-8




TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Desprende humos (o gases) tóxicos o irritantes en caso de incendio.	NO poner en contacto con sustancias inflamables. NO poner en contacto con combustibles.	NO utilizar agua. En caso de incendio en el entorno: polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Riesgo de incendio y explosión en contacto con bases, sustancias combustibles, oxidantes, agentes reductores, agua.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua pero NO en contacto directo con agua.
EXPOSICION		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• INHALACION	Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Corrosivo. Dolor, enrojecimiento, quemaduras cutáneas graves.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Corrosivo. Dolor, enrojecimiento, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, vómitos, colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante, NO provocar el vómito y proporcionar asistencia médica.

DERRAMAS Y FUGAS

ALMACENAMIENTO

ENVASADO Y ETIQUETADO

<p>Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes herméticos, NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).</p>	<p>Separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes, bases fuertes y alimentos y piensos (véanse Notas). Puede ser almacenado en contenedores de acero inoxidable (véanse Notas).</p>	<p>Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. símbolo C R: 35 S: (1/2)-26-30-45 Clasificación de Peligros NU: 8 Grupo de Envasado NU: II CE:</p> 
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE		
ICSC: 0362	Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	

Fichas Internacionales de Seguridad Química

ACIDO SULFURICO










ICSC: 0362

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido higroscópico, incoloro, aceitoso e inodoro.</p> <p>PELIGROS FISICOS</p> <p>PELIGROS QUIMICOS Por combustión, formación de humos tóxicos de óxidos de azufre. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. La sustancia es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva para la mayoría de metales más comunes, originando hidrógeno (gas inflamable y explosivo). Reacciona violentamente con agua y compuestos orgánicos con desprendimiento de calor (véanse Notas). Al calentar se forman humos (o gases) irritantes o tóxicos (óxido de azufre).</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 1 mg/m³ (ACGIH 1993-1994). TLV (como STEL): 3 mg/m³ (ACGIH 1993-1994).</p>	<p>VIA S DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACION La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire por pulverización.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del aerosol de la sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas).</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA Los pulmones pueden resultar afectados por la exposición prolongada o repetida al aerosol de esta sustancia. Si las exposiciones al aerosol de esta sustancia son repetidas o prolongadas existe el riesgo de presentar erosiones dentales.</p>
PROPIEDADES FISICAS	<p>Punto de ebullición (se descompone): 340°C Punto de fusión: 10°C Densidad relativa (agua = 1): 1.8</p>	<p>Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, kPa a 140°C: 0.13 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.4</p>
DATOS AMBIENTALES	<p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.</p> 	
NOTAS		
<p>Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Almacenar en un área con suelo de hormigón resistente a la corrosión.</p> <p style="text-align: right;">Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-10B Código NFPA: H 3; F 0; R 2; W</p>		
INFORMACION ADICIONAL		

FISQ: 3-011 ACIDO SULFURICO	
ICSC: 0362	ACIDO SULFURICO
© CCE, IPCS, 1994	

NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 383/95 (BOE 5.6.95).
-------------------------------	--

© INSHT

HIDRÓXIDO DE SODIO			ICSC: 0360 Mayo 2010
CAS: 1310-73-2 NU: 1823 CE Índice Anexo I: 011-002-00-6 CE / EINECS: 215-185-5		Sosa cáustica Hidrato de sodio Sosa NaOH Masa molecular: 40.0	
		  	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. El contacto con la humedad o con el agua, puede generar calor suficiente para provocar la ignición de materiales combustibles.	NO poner en contacto con el agua.	En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión en contacto con: (ver Peligros Químicos).	NO poner en contacto con materiales incompatibles. (Ver Peligros Químicos).	
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Tos. Dolor de garganta. Sensación de quemazón. Jadeo.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Enrojecimiento. Dolor. Graves quemaduras cutáneas. Ampollas.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse durante 15 minutos como mínimo. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa. Quemaduras graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal. Quemaduras en la boca y la garganta. Sensación de quemazón en la garganta y el pecho. Náuseas. Vómitos. Shock o colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Dar a beber un vaso pequeño de agua, pocos minutos después de la ingestión. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Protección personal: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente de plástico. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: C R: 35 S: (1/2-)26-37/39-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 8 Grupo de Envasado NU: II Clasificación GHS Peligro Nocivo en caso de ingestión. Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares. Puede provocar irritación respiratoria.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Código NFPA: H3; F0; R1		Separado de alimentos y piensos, ácidos fuertes y metales. Almacenar en el recipiente original. Mantener en lugar seco. Bien cerrado. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2010			
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: left;"> <p>IPCS International Programme on Chemical Safety</p> </div> <div style="text-align: center;">  WHO </div> <div style="text-align: center;">  ILO </div> <div style="text-align: center;">  UNEP </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  MINISTERIO DE TRABAJO Y SEGURIDAD SOCIAL </div> <div style="text-align: center;">  INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE DEL TRABAJO </div> </div>			

HIDRÓXIDO DE SODIO		ICSC: 0360
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Sólido blanco e higroscópico, en diversas formas</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La disolución en agua es una base fuerte que reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva con metales tales como: aluminio, estaño, plomo y cinc, formando gas combustible (hidrógeno - ver FISQ:0001). Reacciona con sales de amonio produciendo amoníaco, originando peligro de incendio. El contacto con la humedad o con el agua genera calor. (Ver Notas).</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 2 mg/m³ (Valor techo) (ACGIH 2010). MAK: Ilb (no establecido pero hay datos disponibles) (DFG 2009).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN Efectos locales graves</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN Puede alcanzarse rápidamente una concentración nociva de partículas suspendidas en el aire cuando se dispersa.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 1388°C Punto de fusión: 318°C Densidad: 2.1 g/cm³</p> <p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 109 (muy elevada).</p>		
DATOS AMBIENTALES		
Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente. Debe prestarse atención especial a los organismos acuáticos.		
NOTAS		
El valor límite de exposición laboral aplicable no debe ser superado en ningún momento por la exposición en el trabajo. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Otro nº NU: NU1824 Disolución de hidróxido de sodio, clasificación de peligro 8, grupo de envasado II-III.		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-EC: 2 mg/m ³		