

## Eliminación del dodecilbencensulfonato sódico de las aguas mediante adsorción en carbones activados, ozonización catalizada y fotooxidación

José D. Méndez Díaz, Manuel Sánchez Polo, José Rivera Utrilla y M. Isidora Bautista Toledo

Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias.

Universidad de Granada.

Avda. Fuentenueva S/N, 18071-Granada

La fabricación, venta y empleo de surfactantes a escala mundial supone la generación de un volumen considerable de residuos que es vertido al entorno acuático, convirtiéndose en un peligro potencial de la calidad de nuestras aguas. Aunque existe una amplísima gama de tecnologías para la remoción, destrucción, transformación o utilización de los residuos líquidos, en la actualidad, los sistemas de tratamiento convencionales resultan inadecuados para eliminar totalmente los surfactantes de las aguas, por lo que son requeridos tratamientos más efectivos para reducir el impacto ambiental potencial de los efluentes y cumplir con unas legislaciones cada vez más estrictas.

El objetivo que se persiguió en esta Tesis Doctoral fue estudiar las posibilidades que presentan algunos de los tratamientos de aguas más importantes en la eliminación del dodecilbencensulfonato sódico (SDBS). La influencia de las diferentes variables operacionales, así como el mecanismo implicado en cada proceso también han sido objeto de estudio. El SDBS fue seleccionado como contaminante modelo al tratarse de un surfactante aniónico comúnmente utilizado como tensoactivo en la composición de detergentes de uso industrial o doméstico.

Entre los diferentes sistemas de tratamiento analizados en esta Tesis Doctoral destacamos:

- Adsorción sobre carbones activados.
- Oxidación mediante el uso de oxidantes tradicionales ( $\text{Cl}_2/\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{O}_3$ ).
- Procesos de oxidación avanzada ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).
- Fotooxidación (radiación UV monocromática y policromática).
- Ozonización en presencia y ausencia de carbón activado ( $\text{O}_3/\text{GAC}$ ,  $\text{O}_3/\text{PAC}$ ).

A continuación se describen los resultados más destacados del estudio de cada uno de los sistemas de tratamiento citados anteriormente.

### - Adsorción sobre carbones activados

El uso de carbón activado es una de las tecnologías más antiguas aplicadas en el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano. El objetivo de este apartado es estudiar la cinética y el mecanismo de adsorción del SDBS sobre carbones activados y reconocer aquellos parámetros que determinan la extensión en que se produce la adsorción. Para llevar a cabo este estudio se utilizaron como adsorbentes tres carbones activados comerciales: Sorbo-Norit (muestra S), Merck (muestra M) y Ceca AC40 (muestra C), y un carbón activado preparado en nuestro laboratorio a partir de cáscara de almendra (muestra A). El tamaño de partícula empleado estuvo

comprendido entre 0.5 y 0.8 mm. Los resultados obtenidos en la caracterización textural y química de los carbones se muestran en las Tablas 1 y 2.

**Tabla 1.** Características texturales de los carbones activados.

Carbón	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$W_0(\text{N}_2)$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$W_0(\text{CO}_2)$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$L_0(\text{N}_2)$ (nm)	$L_0(\text{N}_2)$ (nm)	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_2$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_3$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )
C	1201	0.406	0.253	1.30	0.71	21.3	0.046	0.409
M	1301	0.423	0.295	1.69	0.70	41.9	0.101	0.284
S	1225	0.391	0.279	1.02	0.65	46.9	0.044	0.481
A	1600	0.473	0.257	1.52	0.71	65.9	0.225	0.309

**Tabla 2.** Análisis elemental (% en peso), porcentaje de cenizas y pH<sub>Pzc</sub> de los carbones activados.

Carbón	C	H	N	S	O (por diferencia)	Cenizas	pH <sub>Pzc</sub>
C	89.0	0.4	0.6	0	10.0	8.3	6.0
M	90.5	0.5	0.7	1	7.3	5.3	7.7
S	89.7	0.3	0.2	0	9.8	6.1	12.1
A	98.5	0.4	0.7	0	0.4	0.1	11.1

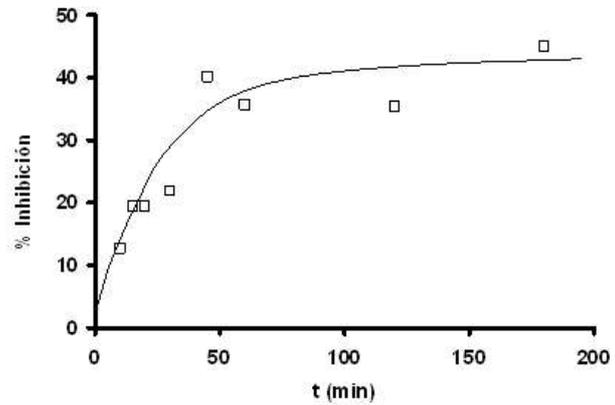
Tras aplicar modelos de pseudoprimer y pseudosegundo orden a los datos cinéticos de adsorción del SDBS sobre los carbones, no se observó una clara relación entre los valores de las constantes de velocidad de adsorción y la mayoría de las propiedades químicas y texturales de los carbones activados. Sin embargo, los carbones que presentaron mayores constantes de velocidad son aquellos con una microporosidad más ancha y un pH<sub>Pzc</sub> cercano al pH de trabajo. Los resultados obtenidos mostraron que, al comienzo del proceso, la adsorción del SDBS sobre los carbones activados está controlada por el transporte externo de masa, mientras que, aproximadamente, a la hora del contacto, la difusión intraparticular comienza a ser más importante. De igual manera que ocurre con las constantes cinéticas de velocidad de adsorción, el coeficiente de transferencia de masa externo es mayor cuando el pH<sub>Pzc</sub> de los carbones se encuentra cercano al pH de la disolución.

Se aplicó un modelo general, basado en el transporte externo de materia y la difusión intraparticular, que logró ajustarse, de forma bastante fiel, a los datos obtenidos experimentalmente. Sin embargo, los intentos de mejorar la aproximación teórica han llevado a obtener valores de tortuosidad demasiado elevados para poder ser aceptados como verdaderos. Este hecho indicó que es necesario incluir nuevos factores adicionales, relacionados con los posibles impedimentos estéricos, para lograr establecer una ecuación que refleje con total exactitud la evolución de la velocidad de adsorción del SDBS en los carbones activados.

Todos los carbones activados presentaron una elevada capacidad de adsorción de SDBS. En general, la capacidad de adsorción aumenta: (i) al incrementar el volumen de microporos de mayor tamaño (superior a 0.8 nm de diámetro) del carbón activado; (ii) al disminuir la concentración de oxígeno presente en el mismo. El análisis de la influencia de las variables operacionales en el proceso de adsorción del SDBS mostró que: (i) el pH del medio no afectó, considerablemente, al proceso de adsorción del SDBS, lo que indica que las interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente no juegan un papel importante en dicho proceso; (ii) un incremento en la fuerza iónica de la disolución incrementa la capacidad de adsorción del mismo. La adición de electrolitos al sistema disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del SDBS, favoreciendo, de esta forma, el proceso de adsorción del mismo sobre el carbón activado. Por otra parte, la adición de electrolito produce una mayor concentración de iones en la vecindad de la parte hidrofílica del SDBS y, por lo tanto, resulta en un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas adsorbato-adsorbato entre las partes hidrofílicas cargadas de las moléculas de SDBS, favoreciendo el proceso de adsorción; (iii) la capacidad de adsorción de los carbones para adsorber SDBS aumenta cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de bacterias, lo cual es debido al incremento de la hidrofobicidad de la superficie del carbón como consecuencia de la adsorción de las bacterias sobre los carbones (Figura. 1). De hecho, el mayor incremento en la capacidad de adsorción se observa en los carbones que presentan las características más apropiadas para adsorber las bacterias del medio, como es el caso del carbón S.

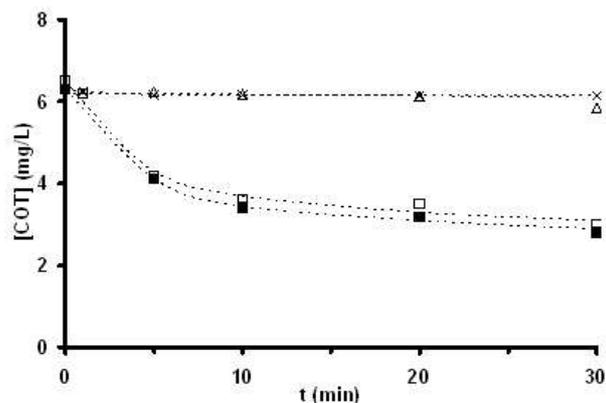
**- Oxidación mediante el uso de oxidantes tradicionales, procesos de oxidación avanzada y fotooxidación**

Los resultados obtenidos mostraron que los sistemas de oxidación tradicionales, basados en el uso de derivados del cloro u oxidantes como el permanganato potásico, resultaron incapaces de degradar, significativamente, el SDBS. Además, en el caso del hipoclorito sódico, pueden llegar a formarse subproductos clorados (trihalometanos) que presentan mayor toxicidad que el propio compuesto de partida (Figura 2).



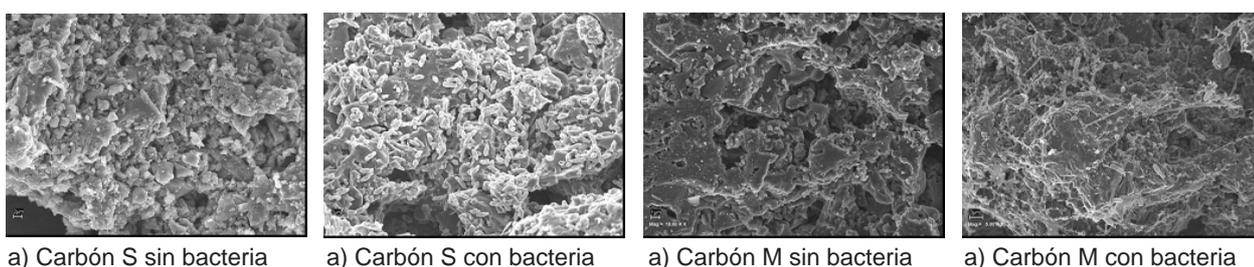
**Figura 2.** Toxicidad del SDBS y los subproductos de su degradación por oxidación con hipoclorito sódico en función del tiempo de tratamiento. pH 7, [SDBS]<sub>0</sub> = 2.87·10<sup>-5</sup> M, [NaOCl]<sub>0</sub> = 8 mg/L, T 298 K.

La comparación de los sistemas de oxidación basados en el uso de ozono (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/GAC y O<sub>3</sub>/PAC) ha mostrado que el sistema ozono/carbón activado en polvo (PAC) resultó el más eficiente en la eliminación del SDBS, lo que es debido a la capacidad del PAC para favorecer la descomposición del O<sub>3</sub> en radicales HO·, los cuales presentan un elevado poder oxidante (E<sup>0</sup>=2.80V). Además, gracias a las propiedades adsorbentes del PAC, la presencia de éste durante la ozonización del SDBS es capaz de producir una notable reducción de la concentración de carbono orgánico total (COT) en estos sistemas (Figura 3), lo que mejora la capacidad depurativa del tratamiento.



**Figura 3.** Variación del COT, en función del tiempo de tratamiento, para los distintos sistemas de tratamiento. [SDBS]<sub>0</sub> = 2.87·10<sup>-5</sup> M, T 298 K, [O<sub>3</sub>] = 2·10<sup>-5</sup> M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1·10<sup>-5</sup> M, [PAC] = 100 mg/L (S). (x), O<sub>3</sub>; (r), O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (o), O<sub>3</sub>/PAC. (n), adsorción en PAC

Mediante la utilización del reactivo Fenton también se han obtenido elevados rendimientos en la degradación del surfactante, aunque no se logró la



**Figura 1.** Fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de varias muestras de carbón activado S y M.

mineralización del contaminante disuelto. La eficacia de este POA está controlada, principalmente, por la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  empleada, mientras que el  $\text{H}_2\text{O}$  afecta únicamente a la velocidad del proceso, aumentando su constante de velocidad. Finalmente, el tratamiento de fotooxidación directa no fue efectivo en la eliminación de SDBS de las disoluciones acuosas. Los rendimientos cuánticos obtenidos, con los tipos de lámparas empleadas, son bajos ( $<0.12 \text{ mol}^{-1} \text{ Ein}^{-1}$ ) y, debido a la baja absorbancia que presenta el SDBS en el rango de longitudes de onda de trabajo, la eliminación del contaminante es insuficiente. El pH no parece ser un parámetro importante en la fotooxidación directa del SDBS. La presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  durante la irradiación genera radicales altamente oxidantes que potencian la velocidad de degradación del SDBS por procesos de oxidación indirecta. El sistema UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  resultó ser el más efectivo debido a la gran selectividad del radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  por el SDBS; así, se reducen las posibles reacciones secundarias que consumen radicales, como ocurre en los sistemas que generan radicales  $\text{HO}^{\cdot}$ .

#### - Ozonización en presencia y ausencia de carbón activado

Los resultados obtenidos demostraron que el carbón activado en polvo (PAC) potencia en mayor medida que el carbón activado granular (GAC) el proceso de transformación del ozono en radicales  $\text{HO}^{\cdot}$  en fase acuosa. Las causas responsables de este comportamiento podrían ser la eliminación de los problemas difusionales del ozono en la superficie del carbón activado, facilitando el acceso del mismo a los sitios activos superficiales, así como una mayor homogenización del sistema, favoreciendo, de esta forma, el contacto entre el ozono disuelto y la superficie del carbón activado en polvo.

La actividad del PAC en el proceso de transformación del ozono en radicales  $\text{HO}^{\cdot}$  se incrementa al aumentar la concentración de ozono disuelto y la masa de carbón activado presente en el sistema. Además, dicha actividad de los carbones activados en la ozonización del SDBS se potencia al aumentar la macroporosidad, la basicidad y el contenido en cenizas de los mismos. Los resultados obtenidos indican que la relación  $[\text{O}_3]/[\text{PAC}]$  es determinante en este proceso, siendo el valor óptimo  $0.8 \text{ mmol O}_3/\text{g}$  de carbón. Las bajas dosis de PAC necesarias para incrementar la capacidad depurativa del ozono convierten al sistema basado en el uso conjunto de  $\text{O}_3/\text{PAC}$  en un sistema de fácil aplicación en la depuración de aguas destinadas a consumo humano.

La comparación del sistema  $\text{O}_3/\text{PAC}$  con los sistemas basados en el uso de  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , en el proceso de eliminación del SDBS, mostró una mayor eficacia por parte del sistema  $\text{O}_3/\text{PAC}$ , produciendo, también, una reducción en la concentración de materia orgánica disuelta y en la toxicidad del sistema debido,

principalmente, a las elevadas propiedades adsorbentes del PAC. Además, el efecto del  $\text{HCO}_3^-$  como atrapador de radicales se redujo en presencia de PAC. El rendimiento de los sistemas  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  en la eliminación del SDBS aumentó, notablemente, cuando el proceso se llevó a cabo usando aguas superficiales, lo que pone de manifiesto el efecto de la materia orgánica natural disuelta como iniciador/promotor del proceso de descomposición del ozono en radicales  $\text{HO}^{\cdot}$ .

Se ha comprobado que la aplicación de un tratamiento con ozono antes de llevar a cabo la biodegradación de SDBS fue muy beneficioso para la incrementar la capacidad depurativa de ambos sistemas (Figura 4), produciéndose un efecto sinérgico al potenciarse la biodegradación del SDBS gracias a su fragmentación en unidades más fácilmente metabolizables por los microorganismos, lo que conlleva a una reducción de la materia orgánica presente en el medio.

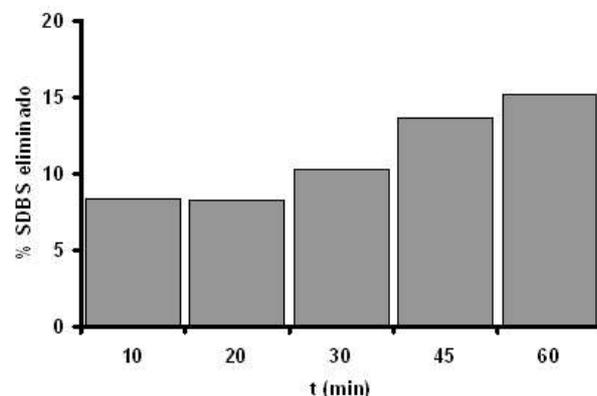


Figura 4. SDBS eliminado mediante biodegradación tras distintos tiempos de ozonización previa. pH 7,  $[\text{SDBS}]_0 = 5.7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{O}_3] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

En los tratamientos con agentes oxidantes, la calidad y composición del agua tiene una gran influencia en la eficacia del sistema. Entre los compuestos que se encuentran presentes en las aguas naturales, la materia orgánica natural (NOM) es de gran importancia en los procesos de ozonización y oxidación avanzada, ya que ésta puede disminuir la efectividad de las especies oxidantes y generar subproductos de degradación perjudiciales para la salud humana. Por ello, se ha analizado el papel que desempeñan distintos componentes de la materia húmica (ácido gálico, GAL, ácido tánico, TAN y ácido húmico, HUM) durante el proceso de eliminación del SDBS mediante  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{carbón activado granular (GAC)}$  y en polvo (PAC).

La presencia de los ácidos GAL, TAN o HUM durante el proceso de ozonización del SDBS incrementó la velocidad de oxidación del mismo y la velocidad de transformación del ozono en radicales  $\text{HO}^{\cdot}$ . Este incremento en la velocidad de degradación del SDBS decrece al aumentar el tamaño de la molécula de ácido considerado. La adición de GAL, TAN y HUM también aceleró la velocidad de eliminación del ácido 4-clorobenzoico ( $k_{\text{O}_3} = 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $k_{\text{OH}} = 5.2 \cdot 10^9$

$M^{-1}s^{-1}$ ) del medio mediante ozonización, confirmándose, de esta forma, la generación de radicales  $HO^{\cdot}$ . Además, se ha observado un incremento en la concentración de radicales  $O_2^{\cdot-}$  al llevar a cabo la ozonización del SDBS en presencia de GAL, TAN o HUM. Este incremento en  $O_2^{\cdot-}$  podría explicar el aumento en la velocidad de descomposición del  $O_3$  y la mayor velocidad de oxidación del SDBS observadas en presencia de los distintos componentes de la materia húmica estudiados. Además, es interesante destacar que la concentración de estos radicales disminuye en el orden  $GAL > TAN > HUM$ .

Se ha observado que, al igual que ocurre en el sistema basado en el uso exclusivo de  $O_3$ , la presencia de los distintos ácidos (GAL, TAN y HUM) durante el proceso de eliminación del SDBS mediante  $O_3/GAC$ ,  $O_3/PAC$  y  $O_3/H_2O_2$  provocó un incremento en la velocidad de degradación del mismo. Para explicar estos resultados se consideró la cinética de las principales reacciones implicadas en cada uno de los sistemas, comprobándose que la interacción  $O_3/NOM$  juega un papel predominante como iniciador del proceso de descomposición del ozono.

La capacidad del carbón activado para fomentar el proceso de transformación del ozono en radicales  $HO^{\cdot}$  está favorecida cuando se produce la adsorción de NOM en su superficie. Este hecho indica que la actividad de los componentes de la materia orgánica natural en el proceso de transformación del ozono se mantiene aunque se encuentren adsorbidos sobre carbón activado.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que las

principales fuerzas implicadas en el proceso de adsorción del SDBS sobre el carbón activado son de naturaleza no electrostática, en su mayor parte causadas por las interacciones hidrófobas entre la cadena alifática de las moléculas de SDBS y la superficie del carbón, así como por las interacciones dispersivas entre los electrones  $p$  del anillo bencénico del SDBS y los electrones  $p$  de los planos grafénicos (interacciones  $p-p$ ).

Al comparar los resultados obtenidos con los diferentes sistemas de tratamiento, se puede concluir indicando que los procesos de oxidación avanzada son las únicas alternativas aceptables para lograr la eliminación del surfactante y, en la mayoría de los casos, degradar el SDBS hasta compuestos inocuos. El proceso Fenton es uno de los más eficaces, pero tiene el principal inconveniente en su gran dependencia con el pH del medio. Esta desventaja convierte a los sistemas en los que participan el ozono y la fotooxidación como las opciones más adecuadas para un tratamiento a pH neutro, característico de las aguas destinadas a consumo humano. Así, estos resultados muestran que el  $O_3/PAC$  es un sistema alternativo de gran interés frente a los procesos de oxidación comúnmente utilizados en la potabilización de las aguas.

La ozonización del SDBS previa al proceso de biodegradación del mismo fue muy beneficiosa para incrementar la capacidad depurativa de ambos sistemas, produciéndose un efecto sinérgico al potenciarse la biodegradación del SDBS gracias a su fragmentación en unidades más fácilmente metabolizables por los microorganismos, lo que conlleva a una reducción de la materia orgánica presente en el medio.

## Reseña. International Conference on Coal and Organic Petrology ICCP-TSOP Joint Meeting 2008

*Isabel Suárez Ruiz*

*Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Oviedo.*

Del 21 al 27 de Septiembre de 2008 tuvo lugar en Oviedo la reunión conjunta del Internacional Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), y The Society for Organic Petrology (TSOP), con el título: International Conference on Coal and Organic Petrology, ICCP-TSOP Joint Meeting, 2008. Este evento fue organizado por el Laboratorio de Petrografía Orgánica del Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC) en el Auditorio-Palacio de Congresos "Príncipe Felipe" de Oviedo.

Esta reunión fue la primera reunión conjunta de ambas organizaciones realizada en Europa. Individualmente, para el ICCP, constituyó su reunión número 60 mientras que para la TSOP ha sido la número 25.

El evento se inició el Domingo 21, con la reunión del Council del ICCP y seguidamente la inscripción y la recepción de los participantes. El lunes 22, tuvo lugar el acto oficial de apertura del Joint Meeting que fue realizado por el Chair del Comité Organizador del evento, Dra. Isabel Suárez-Ruiz, seguido de la Vice-Presidenta del CSIC, Dra. Rosa Menéndez y de la conferencia "Asturian Central Coal Basin: from traditional mining to new uses" impartida por D. Claudio Alvarez de HUNOSA. A continuación tuvo lugar la Sesión Plenaria del ICCP iniciada por su Presidenta, Dra. Petra David (Holanda), y seguida por las actividades de los grupos de trabajo de la Comisión II "Geological Applications of Coal and Organic Petrology", cuyas sesiones coordinadas por