

El carbón activado como promotor de especies altamente oxidantes en su interacción con la radiación gamma

Activated carbon as promoter of highly oxidant species in its interaction with gamma radiation

I. Velo-Gala, J. J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, 18071 Granada, Spain

Corresponding author: mansanch@ugr.es

Resumen

El objetivo de este estudio fue analizar la influencia de la presencia de carbón activado en la degradación del medio de contraste triyodado diatrizoato (DTZ) mediante la utilización simultánea de radiación gamma y carbón activado. Cuatro carbones activados comerciales (Ceca, Witco, Sorbo y Merck) con diferentes características químicas y texturales fueron utilizados para este propósito. El porcentaje de degradación de DTZ obtenido fue considerablemente mayor con el sistema radiación gamma/carbón activado (GM/CA) que con la radiolisis en ausencia de carbón activado, y este sistema dependían de la cantidad específica de carbón activo empleado. En primer lugar, hemos optimizado la cantidad de carbón activado necesario para maximizar la cantidad de DTZ eliminado por el sistema GM/CA (0,06 g). Las constantes de velocidad de degradación fueron mayores con el sistema GM/AC que con sólo radiolisis, lo que evidencia un efecto sinérgico que favorece la eliminación de los contaminantes. Este efecto sinérgico es independiente de las características texturales del carbón activado, pero no de sus características químicas, observándose una mayor actividad sinérgica de los carbones con un contenido superficial más alto de oxígeno, concretamente de grupos quinona. Para que el efecto sinérgico tenga lugar se requiere la presencia de interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato.

Abstract

The objective of this study was to analyse the influence of the presence of activated carbon on the degradation of the triiodinated contrast medium diatrizoate (DTZ) by the simultaneous use of gamma radiation and activated carbon. Four commercial activated carbons (Ceca, Witco, Sorbo and Merck) with different textural and chemical characteristics were used for this purpose. The percentage DTZ removal obtained was considerably higher with the gamma radiation/activated carbon (GM/AC) system than with radiolysis in the absence of activated carbon, and it depended on the specific activated carbon employed. The amount of activated carbon required to maximize the amount of DTZ removed by the GM/AC system (0.06 g) was optimized. The degradation rate constants were higher with the GM/AC system than with radiolysis alone, evidencing a synergic effect that favours pollutant removal. This synergic effect is independent of the textural but not the chemical characteristics of the activated carbon, observing a higher synergic activity for activated carbons with greater surface oxygen content, specifically quinone groups. It is also highlighted that the synergic effect of the activated carbon requires adsorbent-adsorbate electrostatic interactions, and this effect is absent when these interactions are hindered.

1. Introducción

Actualmente, el uso de carbón activado (CA) en la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas es considerado como una de las mejores alternativas disponibles en el tratamiento terciario de los efluentes en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas. La cantidad y tipología de contaminantes que pueden eliminarse mediante CAs es muy amplia y ello gracias a las propiedades fisicoquímicas de su superficie. Estas cualidades de los CAs pueden modificarse con la utilización de diferentes métodos de activación, por lo que pueden elaborarse carbones conforme a objetivos de eliminación específicos. Esta versatilidad en su aplicación aumenta si se considera el hecho de su utilización combinada con otros procesos físicos y químicos, como son los procesos de oxidación avanzada o su aplicación en catálisis, lo que supone la existencia de innumerables posibilidades para el tratamiento de todo tipo de contaminantes. Es en este contexto donde cobra especial interés la aplicación del CA como agente potenciador de la efectividad de los sistemas de tratamiento convencionales. Concretamente en este trabajo se analiza el comportamiento del carbón activado en su interacción con la radiación gamma y su efectividad en la eliminación de los contaminantes presentes en las aguas. Para llevar a cabo este estudio se seleccionó el diatrizoato sódico como compuesto modelo (DTZ).

Tras la realización de los estudios pertinentes sobre la eliminación del DTZ en procesos de adsorción en CA y su degradación por radiolisis, se propuso la utilización simultánea de ambos sistemas para lograr una opción de tratamiento que elimine del medio acuático tanto el contaminante tóxico original como los productos de degradación. En algunos casos, la vía oxidante es muy lenta, siendo más favorable el empleo de radicales reductores como es el caso de los electrones solvatados (e_{aq}^-) o los radicales hidrógeno (H^\bullet); de aquí que se plantee el tratamiento de las aguas con tecnologías que permitan generar a la vez especies oxidantes y reductoras como es el caso de las radiaciones ionizantes, constituyendo una alternativa a considerar en el tratamiento de contaminantes resistentes a las tecnología usuales. Sin embargo, el papel que desempeña la presencia de catalizadores en este proceso y, concretamente, el CA durante la irradiación de aguas contaminadas es un área de investigación totalmente inexplorada en la actualidad. El uso del CA en el proceso radiolítico podría inducir un efecto sinérgico que potenciaría la degradación del compuesto, permitiendo la obtención de resultados que van más allá de la suma de los porcentajes de degradación que cabría esperar, debidos al efecto combinado de los radicales oxidantes y reductores procedentes de la radiolisis

y los grupos oxidantes del carbón, junto con su capacidad de adsorción. Además, la recuperación del CA utilizado es posible mediante sencillos sistemas de decantación, siendo esto de mayor dificultad en los casos en los que se aplican catalizadores como el dióxido de titanio. Por todo ello, el uso de CA en presencia de fuentes de energía constituye un nuevo procedimiento que podría aplicarse en los actuales sistemas de tratamiento de efluentes que utilizan radiolisis, con objeto de lograr su optimización.

En este trabajo, por lo tanto, se profundiza en el estudio de la acción que tiene la adición de diferentes CAs en la degradación radiolítica de los contaminantes, empleando como compuesto modelo el DTZ. Para ello, se abordarán los siguientes aspectos: i) la cinética del proceso radiolítico en presencia de CAs con diferentes propiedades texturales y químicas; ii) los mecanismos implicados en el proceso de eliminación de DTZ mediante el uso combinado de CAs y radiación gamma, y iii) la influencia de las características físicas y químicas de los carbones en el rendimiento del proceso conjunto. La parte experimental de este trabajo se ha publicado en artículos previos [1,2,3].

2. Resultados y discusión

2.1. Influencia de la dosis de carbón activado en la radiolisis de DTZ

El tratamiento radiolítico del DTZ en presencia de CA es un proceso complejo en el cual el descenso en la concentración del DTZ se puede describir como la suma de tres procesos: a) el proceso radiolítico; b) el proceso de adsorción; y c) el efecto sinérgico que produce la presencia del CA. Este efecto sinérgico puede tener signo positivo, si favorece la degradación del DTZ, ser igual a cero, si no influye en el proceso, o bien negativo, si para una misma dosis la cantidad de DTZ presente en el medio después del tratamiento es mayor que cuando se realiza el tratamiento en ausencia de CA. La constante de velocidad de eliminación de DTZ observada (k_{ob}) se puede expresar como la suma de tres variables (Ecuación 1):

$$k_{ob} = k_{Rad} + k_{Ad} + k_{SE} \quad (1)$$

Donde k_{Rad} es la constante de velocidad de eliminación del DTZ debida al proceso radiolítico (Gy^{-1}), k_{Ad} es la constante de velocidad que rige el proceso de adsorción (Gy^{-1}) y k_{SE} expresa la constante de velocidad debida al efecto sinérgico. Por lo tanto, para poder calcular el valor de k_{SE} es necesario determinar la contribución del proceso de radiolisis y del proceso de adsorción, ambos por separado.

Para cuantificar la influencia de la adsorción y de la radiolisis de DTZ se obtuvieron las cinéticas de adsorción y del proceso radiolítico, por separado, en las mismas condiciones en las que se obtuvo la cinética de eliminación del DTZ por radiolisis en presencia de CA.

El estudio de la influencia de la adición del CA en el proceso de eliminación del DTZ mediante el uso de radiolisis conlleva determinar la cantidad óptima de CA a adicionar. Así, se obtuvo la superficie de respuesta que permite determinar la variación del porcentaje de DTZ degradado en función de la dosis de radiación absorbida y de la cantidad de carbón presente en el medio. Para ello, se empleó la modelización denominada distancia ponderada por mínimos cuadrado (Distance-Weighted Least Squares Fitting) que permite obtener una superficie de respuesta que pasa por todos y cada uno de los datos experimentales. La superficie respuesta obtenida se muestra en Figura 1A, observándose que el porcentaje de eliminación máximo se obtiene para el intervalo de masa de CA de 0.06-0.08 g.

2.2. Influencia del tipo de carbón activado en la radiolisis de DTZ

Una vez determinada la cantidad óptima de CA, se obtuvieron las cinéticas de eliminación de DTZ en presencia de cuatro carbones comerciales con características químicas y texturales diferentes: Witco (W), Ceca (C), Merck (M) y Sorbo (S) [1, 2].

En la Tabla 1 se muestran los resultados de eliminación de DTZ obtenidos para los cuatro carbones, observándose que el porcentaje de DTZ eliminado al final del proceso, para una dosis de 600 Gy, es muy superior cuando la radiolisis se lleva a cabo en presencia de los CAs (Experimentos Núm. 2-5, Tabla 1), frente al obtenido en su ausencia (Experimento

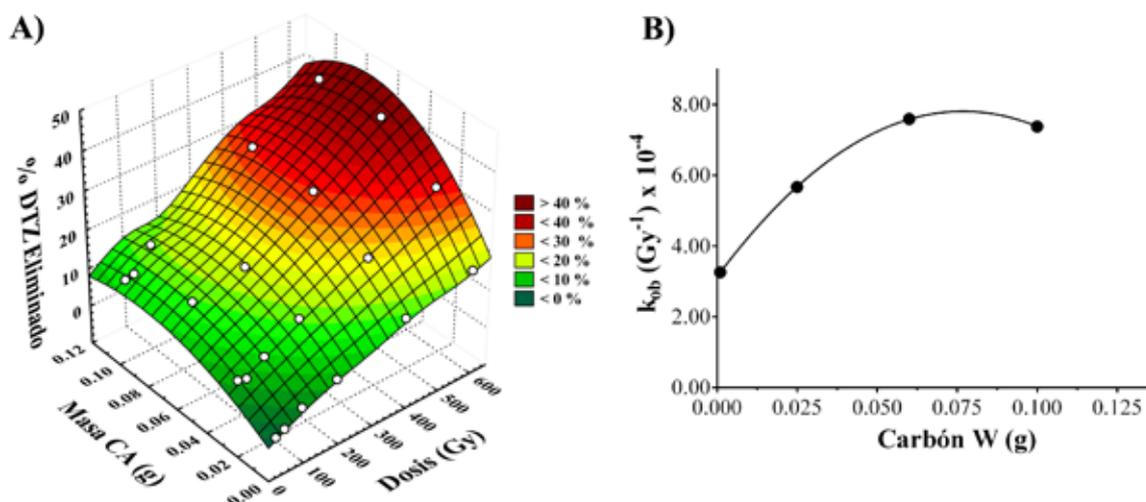


Figura 1. A), Superficie de respuesta obtenida mediante la modelización "Distancia ponderada por mínimos cuadrados". B), Variación de la constante de degradación en función de la masa de carbón W presente en el medio.

Figure 1. A), Response surface obtained by modelling Distance-Weighted Least Squares Fitting. B), Variation in the DTZ degraded rate constant as a function of the mass of carbon W in the medium.

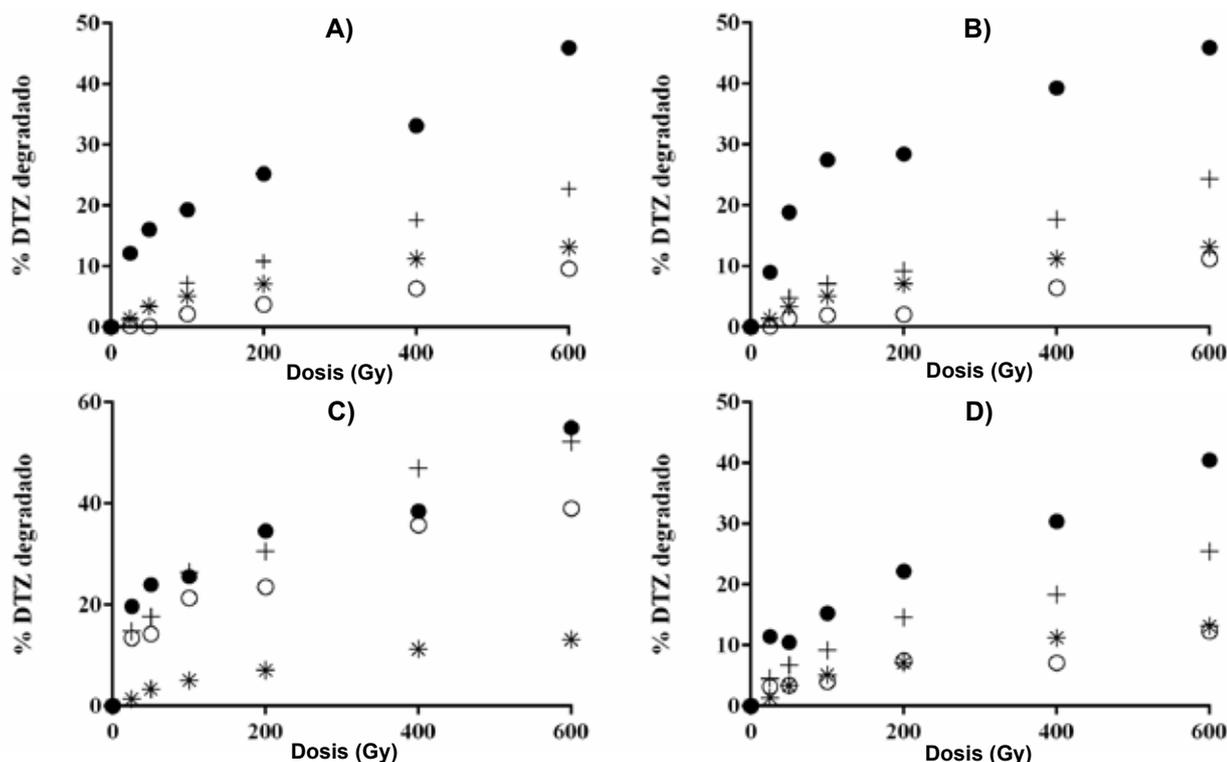


Figura 2. Porcentajes de eliminación del DTZ mediante cuatro sistemas: (*) radiólisis sin CA; (●) radiólisis en presencia de CA; (○) adsorción del DTZ sobre CA; y (+) efecto teórico sumatorio de los la adsorción más radiólisis. A) Serie carbón C; B) serie carbón M; C) serie carbón S; D) serie carbón W. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 6.5$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} .

Figure 2. Percentage DTZ removal with four systems: (*) radiolysis without AC; (●) radiolysis in the presence of AC; (○) DTZ adsorption on AC; and (+) theoretical sum effect of adsorption plus radiolysis. A) carbon C series; B) carbon M series; C) carbon S series; D) carbon W series. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Amount of AC = 0.06 g . $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 6.5$. Dose Rate = 1.66 Gy min^{-1} .

Núm. 1, Tabla 1). Además, el comportamiento de los cuatro CAs difiere el uno del otro, alcanzándose el valor máximo de eliminación para el carbón S. Los valores de las constantes de velocidad de eliminación observada, k_{ob} , determinados, junto con los porcentajes de eliminación, se muestran en la Tabla 1.

Los resultados obtenidos muestran que la radiólisis del DTZ en presencia de CAs mejora el proceso de eliminación del DTZ en los cuatro carbones comerciales considerados, como demuestran los altos valores de las constantes de reacción y los porcentajes de degradación obtenidos, frente a los

determinados para el proceso en ausencia de CA (Experimento Núm. 1). Sin embargo, hay que tener en cuenta el proceso de adsorción del DTZ sobre el CA para valorar si la mejora observada es únicamente debida a la suma del proceso de adsorción sobre el CA más la degradación por la radiación gamma o si, por el contrario, la presencia de CA potencia la degradación y, por tanto, se obtienen resultados superiores al esperado por el efecto de adición de ambos procesos. Por ello, se obtuvieron las cinéticas de adsorción del DTZ para los cuatro CAs estudiados, en las mismas condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el proceso radiolítico en presencia del CA. Los resultados obtenidos se

Tabla 1. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos en la degradación del DTZ mediante radiación gamma en presencia y ausencia de CA. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . $\text{pH} = 6.5$. $T = 298 \text{ K}$.

Table 1. Experimental conditions and kinetic parameters for DTZ removal by gamma radiation in the presence and absence of activated carbons. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Amount of AC = 0.06 g . Dose Rate = 1.66 Gy min^{-1} . $\text{pH} = 6.5$. $T = 298 \text{ K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% Degradado	$k_{ob} \times 10^4$ (Gy^{-1})
1	---	6.5	13.15	1.8 ± 0.1
2	C	6.5	45.98	8.2 ± 0.2
3	M	6.5	45.93	7.4 ± 0.2
4	S	6.5	54.97	9.9 ± 0.4
5	W	6.5	40.49	6.8 ± 0.2

Tabla 2. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción del DTZ sobre los CAs. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . $\text{pH} = 6.5$. $T = 298 \text{ K}$.

Table 2. Experimental conditions and kinetic parameters obtained for DTZ adsorption on activated carbons. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Amount of AC = 0.06 g . Dose Rate = 1.66 Gy min^{-1} . $\text{pH} = 6.5$. $T = 298 \text{ K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% DTZ Adsorbido	$K_{Ad} \times 10^6$ (s^{-1})	$k_{Ad} \times 10^4$ (Gy^{-1})	$k_{SE} \times 10^4$ (Gy^{-1})
6	C	6.5	9.60	3.7 ± 0.1	1.56 ± 0.06	4.8 ± 0.4
7	M	6.5	11.17	4.6 ± 0.4	1.9 ± 0.1	3.7 ± 0.5
8	S	6.5	39.02	14.7 ± 0.7	6.13 ± 0.02	1.9 ± 0.8
9	W	6.5	12.32	6.5 ± 0.6	2.7 ± 0.2	2.3 ± 0.6

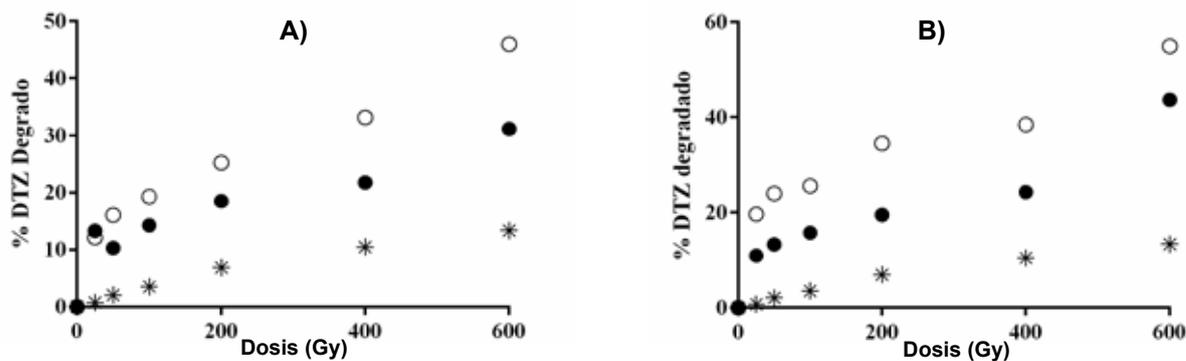


Figura 3. Efecto de los carbonos saturados en la degradación del DTZ por radiólisis: (*), sin CA; (●), con CA saturado; (○), con CA sin saturar. A) Serie del carbón C; B) serie del carbón S. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 6.5$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} .

Figure 3. Effect of saturated carbons on DTZ degradation by radiolysis: (*), without AC; (●), with saturated AC; (○), with non-saturated AC. A) carbon C series; B) carbon S series. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Amount of AC = 0.06 g . $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 6.5$. Dose Rate = 1.66 Gy min^{-1} .

muestran en la Tabla 2. Una vez determinado el valor de k_{Ad} , se puede determinar el valor de k_{SE} , siendo la contribución de k_{SE} al valor de k_{ob} de un 58.26%, 49.57%, 19.09% y 33.29% para los carbonos C, M, S y W, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que en todos los casos se produce una sinergia positiva y que ésta aumenta en el sentido $S < W < M < C$.

En la Figura 2 se muestra, para cada uno de los carbonos activados considerados, la variación del porcentaje del DTZ eliminado: i) en el proceso de radiólisis; ii) en el proceso de adsorción; iii) la suma de los procesos de adsorción y radiólisis por separado (i + ii); y iv) en el proceso de radiólisis en presencia de CA. Como puede observarse, los resultados muestran la existencia de un efecto sinérgico de la radiólisis en presencia de CA, siendo la diferencia entre el proceso radiolítico en presencia de CA y la suma de los procesos de radiólisis del DTZ en ausencia de CA y el proceso de adsorción, más acusada en el caso de los carbonos C y M. Por el contrario, como se observa en el caso del carbón S, cuando la velocidad de adsorción del DTZ sobre el CA es elevada el efecto sinérgico determinado es menor.

Al objeto de evaluar el efecto sinérgico en ausencia del proceso de adsorción, se llevaron a cabo experimentos de radiólisis del DTZ en presencia de CA saturado con DTZ. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3. En la Figura 3 se muestra gráficamente la comparación del proceso radiolítico usando carbonos saturados con DTZ y sin saturar.

Los valores de k_{SE} determinados para los CAs saturados revelan que el efecto sinérgico se mantiene en los carbonos saturados y, además, dichos valores muestran la capacidad real del CA para potenciar la degradación. Así, en el caso del carbón S, el cual presentaba una componente adsortiva elevada (Tabla 2), su efecto sinérgico se multiplica por tres

pasando de $(1.9 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ a $(6.1 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$. Por lo tanto, cuando los CAs presentan cinéticas de adsorción rápidas, disminuye la contribución del efecto sinérgico al proceso global de la radiólisis en presencia de carbón.

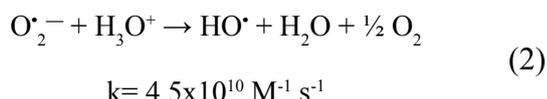
Al comparar los resultados obtenidos (Tabla 2) con las características químicas y texturales de los CAs [1, 2], se observa que las características texturales no son determinantes en el efecto sinérgico obtenido ya que, por ejemplo, el carbón M que es el que posee una mayor área superficial ($S_{BET} = 1493 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) presenta una $k_{SE} = (3.7 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$, valor inferior al que presenta el carbón C ($k_{SE} = (4.8 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$) que posee un área superficial $S_{BET} = 1294 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por otra parte, el resto de parámetros texturales determinados (V_T , D_P y S_{Ext}) tampoco guardan una estrecha relación con la variación observada en el valor de k_{SE} . Por ello, el carácter potenciador en la degradación del DTZ que presentan estos materiales, mediante el uso de radiación gamma, podría estar relacionado con sus propiedades químicas. Si se consideran los resultados obtenidos para los CAs saturados, se observa que el CA con un mayor contenido en oxígeno superficial, carbón S, es el que posee un mayor efecto sinérgico. Para explicar este comportamiento, se debe considerar que la radiación gamma interacciona tanto con el CA presente como con la molécula de agua. Al poseer el carbono un número atómico bajo y tener la radiación incidente una energía de 0.6617 MeV, el efecto predominante en la interacción de la radiación con el CA es el efecto Compton. De esta forma, el mecanismo de interacción predominante es la ionización, en la cual los fotones incidentes interaccionan con los electrones de los orbitales de los átomos superficiales y producen iones positivos y electrones libres. Por lo tanto, los átomos de carbono situados en la superficie contribuyen a aumentar los electrones libres presentes en el medio, favoreciendo la degradación (vía reducción) del DTZ, lo que

Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos para la radiólisis del DTZ en presencia de los carbonos activados C y S saturados. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . $\text{pH} = 6.5$. $T = 298 \text{ K}$.

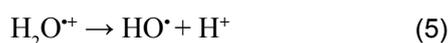
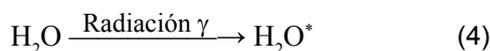
Table 3. Kinetic parameters obtained for DTZ radiolysis in the presence of saturated activated carbons C and S. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Amount of CA = 0.06 g . Dose Rate = 1.66 Gy min^{-1} . $\text{pH} = 6.5$. $T = 298 \text{ K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% Degradado	$k_{Rad} \times 10^5$ (Gy^{-1})	$k_{ob} \times 10^4$ (Gy^{-1})	$k_{SE} \times 10^4$ (Gy^{-1})
10	-	6.5	13.37	17.9 ± 0.8	-	-
11	C _{SAT}	6.5	31.16	-	4.6 ± 0.3	2.8 ± 0.5
12	S _{SAT}	6.5	43.66	-	7.9 ± 0.4	6.1 ± 0.8

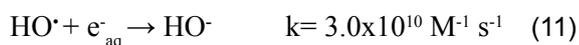
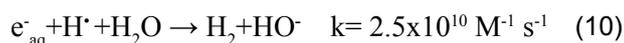
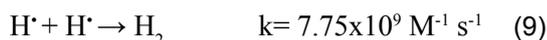
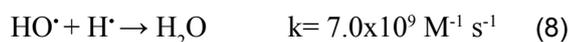
justifica el efecto sinérgico observado para los cuatro CAs. Además, el oxígeno quimisorbido presente en los cuatro carbones puede atrapar electrones dando lugar a la formación del anión superóxido [1, 2]. El anión superóxido formado puede interactuar directamente con el DTZ, o bien formar más radicales (Reacción 2). Todo ello contribuye a favorecer la degradación del DTZ, ya que se favorece la generación de una nueva especie oxidante en el medio. Ambos efectos explican el efecto sinérgico observado para la radiolisis del DTZ en presencia de CAs.



Además, la radiación gamma incidente también interactúa con las moléculas de agua dando lugar a los procesos esquematizados en las Reacciones 3 a 7:



Mediante las reacciones anteriores se forman los radicales del proceso radiolítico que pueden interactuar tanto con el DTZ como con el CA presentes en el medio, así como dar lugar a reacciones de recombinación radicalaria (Reacciones 8-11).



Los grupos oxigenados superficiales presentes en los CAs, y en particular los grupos quinona, son capaces de estabilizar radicales en su superficie [1]. Si consideramos los resultados obtenidos para los carbones saturados, donde ya no influye el proceso de adsorción, se observa que el valor más elevado de k_{SE} se obtiene para el carbón Sorbo, carbón que presenta un mayor porcentaje de grupos quinonas [1, 2]. Este resultado sugiere que los radicales formados durante la radiolisis podrían interactuar con la superficie de carbón para dar lugar a zonas de una alta reactividad debido a los radicales así estabilizados. Este mecanismo será tanto más influyente cuanto mayor sea el contenido en quinonas, lo que justifica que el k_{SE} más elevado se haya obtenido para el carbón S.

3. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que el sistema radiolisis/CA aumenta la eficiencia en la eliminación del DTZ, en comparación con el tratamiento en

ausencia de CA. Además, el efecto sinérgico observado es independiente de las propiedades texturales de carbón, no así de su naturaleza química superficial.

El contenido en oxígeno de los CAs influye de forma determinante en la extensión del efecto sinérgico observado. Así, el carbón C, material que posee un mayor contenido en oxígeno, es el que muestra un mayor efecto sinérgico en el proceso de radiolisis.

Los radicales formados durante la radiolisis pueden interactuar con la superficie de carbón para dar lugar a zonas de una alta reactividad debido a la elevada concentración de radicales estabilizados por los grupos quinona presentes en la superficie del CA. Este mecanismo será tanto más influyente cuanto mayor sea el contenido en quinonas.

La presencia de oxígeno quimisorbido en la superficie del carbón influye en el proceso de eliminación del contaminante, ya que contribuye a la formación del anión superóxido que puede interactuar con el DTZ y/o formar nuevas especies oxidantes que contribuyen a la degradación del contaminante.

4. Bibliografía

- [1] Velo-Gala I, López-Peñalver J J, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Role of activated carbon on micropollutants degradation by ionizing radiation. *Carbon*, Volume 67, February 2014, Pages 288-299
- [2] Velo-Gala I, López-Peñalver J J, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Surface modifications of activated carbon by gamma irradiation. *Carbon*, Volume 67, February 2014, Pages 236-249
- [3] Velo-Gala I, López-Peñalver J J, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Degradation of X-ray contrast media diatrizoate in different water matrices by gamma irradiation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Volume 88, January 2013, Pages 1336-1343