

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**ELIMINACIÓN DEL SURFACTANTE
DODECILBENCENSULFONATO SÓDICO DE LAS AGUAS
MEDIANTE ADSORCIÓN EN CARBONES ACTIVADOS,
OZONIZACIÓN CATALIZADA Y FOTOOXIDACIÓN**

José Diego Méndez Díaz

Granada, Junio, 2008

**ELIMINACIÓN DEL SURFACTANTE
DODECILBENCENSULFONATO SÓDICO DE LAS AGUAS
MEDIANTE ADSORCIÓN EN CARBONES ACTIVADOS,
OZONIZACIÓN CATALIZADA Y FOTOOXIDACIÓN**

Por

JOSÉ DIEGO MÉNDEZ DÍAZ

Memoria presentada para optar al grado de Doctor
por la Universidad de Granada

Fdo.: José Diego Méndez Díaz
Licenciado en Química

Los Directores de la Tesis

Prof. Dr. José Rivera Utrilla
Catedrático del Departamento de Química
Inorgánica

Prof. Dra. M. Isidora Bautista Toledo
Profesora Titular del Departamento de Química
Inorgánica

Prof. Dr. Manuel Sánchez Polo
Profesor Titular del Departamento de Química
Inorgánica

José Rivera Utrilla, Catedrático de Química Inorgánica, M. Isidora Bautista Toledo, Profesora Titular de Química Inorgánica y Manuel Sánchez Polo, Profesor Titular de Química Inorgánica,

CERTIFICAN,

Que José Méndez Díaz, Licenciado en Química, ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, el trabajo que lleva por título **“ELIMINACIÓN DEL SURFACTANTE DODECILBENCENSULFONATO SÓDICO DE LAS AGUAS MEDIANTE ADSORCIÓN EN CARBONES ACTIVADOS, OZONIZACIÓN CATALIZADA Y FOTOXIDACIÓN”**, que constituye su memoria para aspirar al grado de Doctor en Química, reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Granada, a 28 de Abril del 2008.

Fdo. José Rivera Utrilla
Catedrático de Química Inorgánica

Fdo. M. Isidora Bautista Toledo
Prof. Titular de Química Inorgánica

Fdo. Manuel Sánchez Polo
Prof. Titular de Química Inorgánica

“La suerte no es más que el meditado cuidado de todos los detalles”

Antiguo proverbio

Agradecimientos

Esta tesis doctoral ha supuesto un largo proyecto que ha ocupado los últimos 5 años de trabajo, durante los cuales he recibido la ayuda y el apoyo de un gran número de personas a las que quiero y debo expresar mi más sincero agradecimiento.

Mi primer agradecimiento es para mis directores de Tesis:

- *Pepe, gracias al que he tenido la fortuna de aprender mucho en el campo de la Química y la carrera investigadora, pero también en otras muchas facetas de la vida que son igual o más importantes.*
- *Isa, la responsable de que empezara esta nueva etapa en mi vida y que siempre se comportó como una madre dentro y fuera de la Universidad.*
- *Manolo, el ejemplo que he tenido para mejorar como investigador. Fui muy afortunado al poder contar con alguien joven con tantas ganas de trabajar, especialmente a la hora de afrontar nuevos proyectos y en los problemas que siempre surgían en el laboratorio.*

Una mención especial merece M^a Ángeles, que aunque finalmente no formara parte de la dirección debo agradecerle como siempre estuvo ofreciéndome su ayuda desinteresada, sin dudar ni un instante en dejar a un lado todo lo demás.

A mis compañeros de laboratorio, especialmente a Gonzalito, porque con su carácter alegró día tras día las duras jornadas de trabajo, a Carla y a Jesusete. Fue un placer trabajar con ellos y espero poder ayudarles en el futuro tanto como ellos lo hicieron conmigo.

A los miembros del Grupo de Carbones de la Universidad de Granada, por su colaboración a nivel de laboratorio y el magnífico trato personal que he tenido con todos ellos. Carlos, Paco Pepe, Agustín, David (¡ese kendoka poderoso!), Sergio, Marta, Manuel, Mari Carmen, Laura y otros compañeros... gracias. De todos ellos,

al profesor Paco Carrasco debo agradecerle que resolviera con tanta paciencia mis numerosas dudas tanto sobre el uso de equipos de laboratorio e informática.

A los miembros del EAWAG: Silvio, Urs, Lisa, Mike, Yunho, Jessica, Andy y compañeros. Con ellos la estancia en Zurich fue una magnífica experiencia a nivel personal y profesional.

A Roberto y a Nahum, por su inestimable ayuda con la interpretación de los modelos cinéticos.

A los miembros del Grupo de Carbones de la Universidad de Jaén, por su interés demostrado por mi trabajo y su colaboración.

A Juan Ángel y Cristina, de la Empresa de Aguas y Servicios de Motril, por su simpatía y buen trato en lo que pudo ser una simple colaboración para la toma de muestras.

A Rafael Robles y a Jose Antonio Dobado, por su ayuda en la interpretación de los mecanismos de la Química Orgánica y la determinación de la estructura molecular del SDBS.

A los miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, a todos aquellos que se interesaron por nuestro trabajo y a todos con los que tuve el placer de colaborar.

A los miembros de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, especialmente a Juan Moliz, por su labor en todos aquellos análisis que no pude realizar en nuestro laboratorio.

A mi familia y amigos, pero especialmente a mis padres, por su apoyo incondicional durante los 10 años que llevo en Granada.

Finalmente a África, la persona que me ha mantenido firme en aquellas situaciones en las que peor estaba mi ánimo. Para la niña que siempre confió ciegamente en mí... ¡muchas gracias!.

*A la Familia;
los que están,
los que estuvieron
y a los que vendrán...*

ÍNDICE

| | Página |
|---|---------------|
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 25 |
| 1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA | 27 |
| 1.1. Desechos domésticos | 28 |
| 1.2. Desechos industriales | 29 |
| 1.3. Desechos agrícolas | 30 |
| 2. SURFACTANTES | 31 |
| 2.1. Características químicas | 32 |
| 2.2. Propiedades | 35 |
| 2.3. Aplicaciones e impacto ambiental..... | 36 |
| 3. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS | 39 |
| 3.1. Métodos físico-químicos y biológicos | 41 |
| 3.1.1. Sistemas de tratamiento primario | 41 |
| 3.1.2. Sistemas de tratamiento secundario..... | 42 |
| 3.1.3. Sistemas de tratamiento terciario..... | 43 |
| 3.2. Adsorción sobre carbón activado..... | 45 |
| 3.2.1. Carbón activado | 46 |
| 3.2.2. Estructura porosa de los carbones activados | 47 |
| 3.2.3. Química superficial de los carbones activados..... | 48 |
| 3.2.4. El carbón activado como adsorbente en fase acuosa..... | 50 |
| 3.2.4.1. Adsorción de compuestos aromáticos..... | 51 |
| 3.2.4.2. Adsorción de alquilbencensulfonatos lineales..... | 53 |
| 3.3. Procesos de oxidación tradicionales | 56 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.1. Cloro | 57 |
| 3.3.2. Dióxido de cloro | 58 |
| 3.3.3. Permanganato | 59 |
| 3.3.4. Ozono..... | 59 |
| 3.4. Procesos de oxidación avanzada..... | 62 |
| 3.4.1. Oxidación en agua sub/supercrítica | 64 |
| 3.4.2. Reactivo Fenton | 64 |
| 3.4.3. Oxidación electroquímica, radiólisis, plasma y ultrasonidos | 66 |
| 3.4.4. Ozonización en medio alcalino..... | 67 |
| 3.4.5. Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno | 69 |
| 3.4.6. Ozonización catalítica | 70 |
| 3.4.6.1. <i>Ozonización catalítica homogénea</i> | 71 |
| 3.4.6.2. <i>Ozonización catalítica heterogénea</i> | 75 |
| 3.4.6.2.1. <i>Metales soportados</i> | 75 |
| 3.4.6.2.2. <i>Óxidos metálicos</i> | 77 |
| 3.4.6.2.3. <i>Óxidos metálicos soportados</i> | 80 |
| 3.4.6.2.4. <i>Carbón activado</i> | 82 |
| 3.4.7. Procesos fotoquímicos | 87 |
| 3.4.7.1. <i>Fotólisis del agua con UV de vacío (UUV)</i> | 88 |
| 3.4.7.2. <i>Sistema UV/H₂O₂</i> | 88 |
| 3.4.7.3. <i>Sistema Foto-Fenton</i> | 89 |
| 3.4.7.4. <i>Sistema O₃/UV</i> | 90 |
| 3.4.7.5. <i>Fotocatálisis heterogénea</i> | 91 |
| 4. OBJETIVOS DE LA TESIS | 97 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 102 |

| | |
|--|------------|
| CAPÍTULO 2. ADSORCIÓN DE DODECILBENCEN-SULFONATO SÓDICO EN CARBONES ACTIVADOS. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN | 131 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 133 |
| 2. EXPERIMENTAL | 134 |
| 2.1. Carbones activados | 134 |
| 2.1.1. Preparación de los carbones activados | 134 |
| 2.1.2. Caracterización de los carbones activados | 135 |
| 2.1.2.1. <i>Adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K</i> | 135 |
| 2.1.2.2. <i>Porosimetría de mercurio</i> | 139 |
| 2.1.2.3. <i>Determinación de densidades</i> | 141 |
| 2.1.2.4. <i>Análisis elemental</i> | 141 |
| 2.1.2.5. <i>Determinación de los componentes de la materia mineral</i> | 142 |
| 2.1.2.6. <i>Caracterización de grupos ácidos y básicos superficiales</i> | 142 |
| 2.1.2.7. <i>Determinación del pH del punto cero de carga</i> | 143 |
| 2.1.2.8. <i>Calorimetría de inmersión</i> | 144 |
| 2.2. Dodecibencensulfonato sódico (SDBS) | 144 |
| 2.2.1. Características y propiedades del SDBS | 144 |
| 2.2.2. Diagrama de distribución de especies del SDBS..... | 145 |
| 2.2.3. Determinación del SDBS..... | 146 |
| 2.3. Cinéticas de adsorción | 146 |
| 2.4. Modelos cinéticos y difusionales | 147 |

| | |
|--|------------|
| 2.4.1. Modelos cinéticos de primer y segundo orden | 147 |
| 2.4.1. Modelos de difusión | 149 |
| 2.4.2.1. <i>Transporte externo de masa</i> | 149 |
| 2.4.2.2. <i>Modelo difusional</i> | 151 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 155 |
| 3.1. Caracterización textural y química de los carbones activados..... | 155 |
| 3.1.1. Caracterización textural..... | 155 |
| 3.1.2. Caracterización química | 157 |
| 3.2. Adsorción de SDBS en carbones activados: Cinéticas de adsorción | 161 |
| 3.2.1. Modelos cinéticos de pseudoprimer y pseudosegundo orden | 162 |
| 3.2.2. Modelo basado en el transporte externo de masa..... | 166 |
| 3.2.3. Modelo difusional..... | 169 |
| 4. CONCLUSIONES | 173 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 175 |
| 6. APÉNDICE | 181 |
| | |
| CAPÍTULO 3. ADSORCIÓN / BIOADSORCIÓN DE DODECILBENCENSULFONATO SÓDICO EN CARBONES ACTIVADOS. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN | 203 |
| | |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 205 |
| 2. EXPERIMENTAL | 207 |
| 2.1. Isotermas de adsorción..... | 207 |
| 2.2. Modelos de isotermas de adsorción | 208 |

| | |
|--|------------|
| 2.3. Adsorción a distintos valores de pH..... | 210 |
| 2.4. Bioadsorción de SDBS | 210 |
| 2.5. Adsorción de bacterias en los carbones activados..... | 211 |
| 2.6. Toxicidad del SDBS | 212 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 212 |
| 3.1. Eliminación de SDBS mediante carbón activado. Isotermas de adsorción | 212 |
| 3.2. Influencia del pH del medio en el proceso de adsorción del SDBS sobre los carbones activados..... | 221 |
| 3.3. Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción del SDBS sobre los carbones activados..... | 222 |
| 3.4. Influencia de la presencia de microorganismos en el proceso del adsorción de SDBS sobre los carbones activados (Bioadsorción del SDBS) | 225 |
| 3.5. Toxicidad del SDBS | 231 |
| 4. CONCLUSIONES | 233 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 235 |
| 6. APÉNDICE | 239 |
| | |
| CAPÍTULO 4. ELIMINACIÓN DE DODECILBENCEN-SULFONATO SÓDICO MEDANTE OXIDANTES TRADICIONALES Y PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA..... | 249 |

| | |
|---|------------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 251 |
| 2. EXPERIMENTAL | 252 |
| 2.1. Materiales | 252 |
| 2.2. Metodología experimental | 253 |
| 2.2.1. Tratamiento con hipoclorito y dióxido de cloro..... | 253 |
| 2.2.2. Tratamiento con permanganato potásico..... | 254 |
| 2.2.3. Tratamiento con ozono..... | 254 |
| 2.2.4. Tratamiento con reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)..... | 255 |
| 2.2.5. Tratamiento con radiación ultravioleta..... | 255 |
| 2.3. Métodos analíticos | 257 |
| 2.3.1. Determinación del pH..... | 257 |
| 2.3.2. Determinación de hipoclorito y dióxido de cloro..... | 257 |
| 2.3.3. Determinación de trihalometanos..... | 258 |
| 2.3.4. Determinación de permanganato potásico..... | 258 |
| 2.3.5. Determinación de ozono..... | 259 |
| 2.3.6. Determinación del dodecilsulfonato sódico..... | 259 |
| 2.3.7. Determinación del carbono orgánico total..... | 259 |
| 2.3.8. Caracterización de los carbones activados..... | 260 |
| 2.3.9. Medidas de toxicidad de los subproductos de degradación..... | 260 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 260 |
| 3.1. Oxidación del SDBS mediante agentes oxidantes tradicionales | 260 |
| 3.1.1. Oxidación del SDBS con hipoclorito sódico..... | 260 |
| 3.1.2. Oxidación del SDBS con dióxido de cloro..... | 267 |
| 3.1.3. Oxidación del SDBS con permanganato potásico..... | 270 |
| 3.1.4. Oxidación del SDBS con ozono..... | 273 |

| | |
|--|------------|
| 3.2. Oxidación del SDBS mediante procesos de oxidación avanzada..... | 277 |
| 3.2.1. Eliminación del SDBS mediante procesos de oxidación avanzada basados en el uso de ozono: O ₃ /H ₂ O ₂ y O ₃ /Carbón activado..... | 277 |
| 3.2.2. Oxidación del SDBS con reactivo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) | 283 |
| 3.2.3. Oxidación del SDBS mediante radiación ultravioleta..... | 290 |
| 3.2.3.1. <i>Fotooxidación directa</i> | 290 |
| 3.2.3.2. <i>Fotooxidación con peróxido de hidrógeno</i> | 295 |
| 3.2.3.3. <i>Fotooxidación con peroxodisulfato potásico</i> | 299 |
| | |
| 4. CONCLUSIONES | 304 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 306 |
| 6. APÉNDICE | 315 |
| | |
| CAPÍTULO 5. OZONIZACIÓN DEL DODECILBENCEN-SULFONATO SÓDICO. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS O₃, O₃/H₂O₂ Y O₃/CARBÓN ACTIVADO | 321 |
| | |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 323 |
| 2. EXPERIMENTAL | 325 |
| 2.1. Materiales..... | 325 |
| 2.2. Metodología experimental | 327 |
| 2.3. Métodos analíticos | 328 |

| | |
|---|------------|
| 2.3.1. Determinación del pH..... | 328 |
| 2.3.2. Determinación de la concentración de ozono..... | 328 |
| 2.3.3. Determinación del dodecilsulfonato sódico..... | 329 |
| 2.3.4. Determinación del carbono orgánico total..... | 329 |
| 2.4. Determinación de la toxicidad | 329 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 330 |
| 3.1. Ozonización del SDBS en presencia de carbón activado granular (GAC) y en polvo (PAC) | 330 |
| 3.1.1. Influencia del tamaño de partícula del carbón activado | 330 |
| 3.1.2. Influencia de la dosis de carbón activado adicionada al sistema..... | 335 |
| 3.1.3. Influencia de la concentración de ozono | 338 |
| 3.1.4. Influencia de las propiedades químicas y texturales del carbón activado..... | 341 |
| 3.2. Comparación del sistema O₃/PAC con los sistemas de ozonización tradicionales (O₃, O₃/H₂O₂) | 349 |
| 3.3. Aplicación del sistema O₃/PAC en la eliminación del SDBS presente en aguas superficiales destinadas a consumo humano..... | 354 |
| 3.4. Tratamiento del SDBS con ozono y posterior biodegradación con microorganismos..... | 356 |
| 4. CONCLUSIONES | 361 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 363 |
| 6. APÉNDICE | 369 |

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DE LA MATERIA HÚMICA PRESENTE EN EL MEDIO EN LA OZONIZACIÓN DEL DODECILBENCEN-SULFONATO SÓDICO..... | 377 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 379 |
| 2. EXPERIMENTAL | 381 |
| 2.1. Materiales..... | 381 |
| 2.2. Metodología experimental..... | 382 |
| 2.3. Métodos analíticos..... | 383 |
| 2.3.1. Determinación del pH..... | 383 |
| 2.3.2. Determinación de la concentración de ozono..... | 384 |
| 2.3.3. Determinación del dodecilbencensulfonato sódico y el ácido paraclorobenzoico..... | 384 |
| 2.3.4. Determinación de los ácidos gálico, tánico, húmico y los radicales superóxido | 384 |
| 2.3.5. Caracterización de los carbones activados | 385 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 385 |
| 3.1. Influencia de los ácidos gálico, tánico y húmico en la velocidad de eliminación del SDBS mediante el uso exclusivo de ozono | 386 |
| 3.1.1. Influencia de la concentración de ozono | 392 |
| 3.1.2. Influencia de la concentración de la materia orgánica presente | 394 |
| 3.1.3. Influencia del pH del medio | 397 |
| 3.2. Efecto de los ácidos gálico, tánico y húmico en la velocidad de eliminación del SDBS mediante los sistemas O₃/H₂O₂, O₃/GAC y O₃/PAC..... | 400 |
| 4. CONCLUSIONES..... | 409 |

| | |
|--|------------|
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 411 |
| 6. APÉNDICE | 415 |
| SUMMARY AND CONCLUSSIONS | 425 |
| ARTÍCULOS PUBLICADOS HASTA LA FECHA | 441 |

CAPÍTULO I

Introducción.

Contaminación del Agua. Surfactantes.

Sistemas de tratamientos de las aguas.

Objetivos de la Tesis

1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es el compuesto químico más abundante de la biosfera, además de ser una de las sustancias más importante del medio natural, es imprescindible para el sustento de vida en nuestro planeta. Existen unos reservorios de agua entre los que circula dicho recurso, estimándose que la cantidad total de agua en nuestro planeta es de unos 1190 mil billones de m³. A pesar de este enorme volumen, apenas el 3% se encuentra como agua dulce y, de esta última cantidad, la mayor parte está almacenada en forma de hielo en los cascos polares y glaciares, mientras que el resto se encuentra como agua subterránea o superficial¹.

El agua es primordial para la salud y la supervivencia de los seres vivos. Un aumento del nivel de vida entraña un mayor consumo de agua; de hecho, la relativa abundancia y seguridad del suministro hídrico en los países industrializados es, en gran medida, el factor que ha facilitado el desarrollo económico. Sin embargo, incluso en estos países, hoy en día el agua no es un recurso abundante y disponible en cantidad y calidad suficiente para sus diversos usos².

En la naturaleza el agua, generalmente, no se encuentra pura, sino que suele estar acompañada de otras sustancias. El agua transporta desde enormes piedras hasta compuestos químicos disueltos, desde materia inorgánica hasta microorganismos. Su rol único, en términos de transporte, se debe a sus especiales características que le dan unas propiedades adecuadas para poder disolver determinadas sustancias químicas, especialmente aquellas que puedan mantener una fuerte interacción con sus moléculas polares.

Un contaminante se define como “una sustancia que aparece en el ambiente, al menos en parte, como resultado de las actividades humanas, y que tiene un efecto nocivo sobre

el entorno”³. El término contaminante es muy amplio y se refiere a una gama de compuestos que incluyen desde nutrientes, que dan lugar a un enriquecimiento del ecosistema, a compuestos tóxicos que pueden ser carcinógenos (causantes de cáncer), mutágenos (causan daño a los genes) o teratogénicos (causan anomalías a embriones en desarrollo). Una de las clasificaciones de contaminantes más útiles los divide en dos grandes grupos, aquellos que afectan al medio físico y los que son directamente tóxicos a los organismos⁴. La contaminación ambiental del sistema terrestre por contaminantes es un fenómeno comúnmente extendido, puesto que se utiliza un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos para una gran diversidad de aplicaciones. A ellos hay que añadir todos aquellos productos vertidos como subproductos no deseados generados en diversos procesos tecnológicos. A toda alteración de las condiciones físico-químicas del entorno acuático se le denomina como “contaminación acuática”. Los desechos que son vertidos a las aguas se pueden clasificar en tres tipos: domésticos, industriales y agrícolas⁵. Otros aspectos no menos importantes relacionados con la contaminación de las aguas son los problemas de olor y sabor que, si bien no suelen representar un problema grave para la salud, pueden hacer que el agua no sea adecuada para su uso habitual.

1.1. Desechos domésticos

El interés por la contaminación del agua comenzó con el descubrimiento de enfermedades causadas, en su mayor, parte por bacterias patógenas. Actualmente, se sabe que los efectos biológicos provocados por el vertido de desechos domésticos son el resultado de la descarga de grandes cantidades de nutrientes en un volumen de agua limitado. Hace algunas décadas, estos vertidos se diluían rápidamente, con lo que los nutrientes eran beneficiosos para el entorno acuático; sin embargo, el incremento demográfico y la masificación de los núcleos urbanos han provocado la incapacidad de los emisarios para diluir los enormes volúmenes de vertidos, parcialmente tratados, que

reciben. En su composición, las aguas residuales domésticas no son tan complejas como las de tipo industrial; los materiales orgánicos de esta agua residuales son el grueso de sus constituyentes, en su mayor parte grasas, proteínas e hidratos de carbono⁶. Con el adecuado tratamiento de los residuos urbanos, un largo porcentaje de nutrientes, la mayoría compuestos hidrocarbonados, puede ser eliminado. Sin embargo, en muchos casos, el efluente de los sistemas de tratamiento sigue siendo rico en nutrientes (nitratos y fosfatos), lo que puede favorecer la eutrofización, que consiste en un crecimiento excesivo de algas en las aguas⁴.

1.2. Desechos industriales

No es posible enumerar los residuos derivados de la actividad industrial debido a la gran variedad y especificidad de cada tipo de industria, sin embargo algunos autores han tratado de clasificar los distintos componentes que las constituyen⁷. Desde el punto de vista de la contaminación, los vertidos derivados de la actividad industrial se caracterizan por alguna de las siguientes propiedades:

- a) Desechos con una alta DBO (demanda biológica de oxígeno); por ejemplo, los procedentes de refinerías de azúcar o de plantas de conservas de fruta y verduras. Debido al vertido de carbohidratos, una planta media puede producir los desechos equivalentes a una ciudad de varios millones de habitantes. La actividad metabólica de bacterias y hongos necesaria para consumir estos efluentes agota el oxígeno disuelto disponible en el medio, por lo que el entorno se vuelve, rápidamente, anaeróbico. Cualquier organismo, incluidos los peces, que necesite el oxígeno disuelto estará en peligro.
- b) Desechos con una alta DBO y toxicidad apreciable, como los correspondientes a las refinerías de petróleo. Los residuos de algunas industrias pueden contener, además de una alta DBO, compuestos orgánicos o inorgánicos, además de tener valores de pH extremos. Los álcalis presentes en la industria papelera pueden incrementar el

pH a niveles demasiado altos como para permitir que los peces sobrevivan. Además, las poblaciones de peces pueden sobrevivir, pero probablemente no proliferar, en entornos con alta DBO o con compuestos tóxicos presentes, pero éstos mueren si ambos factores están presentes. Una alta DBO hace que se reduzca el nivel de oxígeno disuelto; en este entorno los peces tienen que incrementar su ritmo respiratorio para compensar la deficiencia de oxígeno y, si el agua está contaminada con sustancias tóxicas, se expondrán más a ellas.

- c) Desechos con baja DBO y alta toxicidad, como son los efluentes de las minas y la industria química o metalúrgica. La actividad de estas industrias genera sustancias cuyo contacto directo puede resultar letal para los organismos acuáticos. La asimilación de metales pesados, por ejemplo, puede atacar al aparato respiratorio de los peces por diferentes vías. El problema es incluso mayor en las situaciones en las que la mezcla de estos compuestos, ya de por sí tóxicos, puede presentar un efecto sinérgico.
- d) Desechos termales, generalmente, procedentes de plantas eléctricas o nucleares. La necesidad de grandes volúmenes de agua para la refrigeración en estas industrias provoca una descarga de grandes cantidades de agua caliente, afectando seriamente los procesos fisiológicos de los animales y las plantas que habitan en el medio acuático.

1.3. Desechos agrícolas

Muchos científicos e investigadores consideran que los residuos derivados de la agricultura suponen una mayor amenaza para el medioambiente que los derivados de la actividad industrial o doméstica, pues es la que ha podido tratarse con menos éxito. La actividad agrícola tiene lugar en grandes extensiones de tierra donde los fenómenos meteorológicos pueden desplazar los excesos de materia orgánica, nutrientes o

pesticidas del suelo hasta las corrientes de agua subterránea; esto es lo que se conoce como una fuente de contaminación no puntual.

Los dos nutrientes más importantes de las plantas son el nitrógeno y el fósforo, y, por lo tanto, tienen el mayor potencial para causar la contaminación del agua. Aquella fracción de ambos que no sea absorbida por las plantas podrá desplazarse hacia aguas superficiales o subterráneas, o bien quedar inmovilizada en el propio suelo. Elevados niveles de estos nutrientes pueden afectar, significativamente, sus ciclos en la naturaleza y producir, entre otros, problemas de eutrofización⁴.

Los productos químicos utilizados para mejorar la producción de los cultivos (pesticidas o herbicidas) son una parte integral y determinante de la actual agricultura intensiva⁸. Por la labor que desempeñan, la mayoría de estos productos orgánicos sintéticos son tóxicos y pueden influir en las propiedades del suelo y del ambiente. La persistencia de estos contaminantes y su acumulación en los organismos pueden representar un grave problema para el medioambiente y la salud pública⁹.

2. SURFACTANTES

Entre los residuos más comunes, derivados del uso doméstico y la industria, se encuentran los detergentes. Según la Norma Internacional ISO 862-1984, “Un detergente es un producto especialmente formulado para la limpieza mediante un proceso que desarrolle fenómenos de detergencia.”, entendiendo por detergencia al proceso por el cual las suciedades son separadas del sustrato en que estaban retenidas y puestas en estado de disolución o dispersión. Un detergente está formado por uno o varios tensioactivos o surfactantes, que constituyen la materia activa, y por un conjunto de componentes complementarios (coadyuvantes, aditivos y auxiliares de presentación)¹⁰. La palabra surfactante deriva del término inglés “surface-active agent”,

debido a su capacidad para concentrarse en las regiones de interfase, como por ejemplo: aire-agua, aceite-agua y sólido-líquido¹¹.

2.1. Características químicas

La actividad que presentan los surfactantes en las interfases proviene de su estructura anfifílica, lo que hace que sus moléculas presenten una parte soluble y otra insoluble. Así, en sistemas acuosos, un surfactante tiene una parte polar o iónica, hidrofílica, y una no polar, hidrofóbica (Figura 1.1).

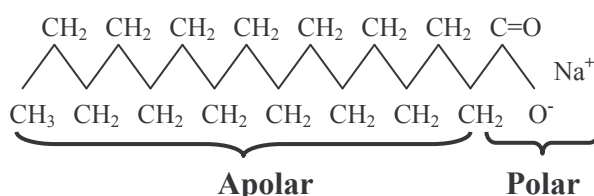


Figura 1.1. Estructura química del jabón.

No todos los compuestos anfifílicos pueden considerarse agentes tensioactivos, pues, para ello, además de las características expuestas, deben de ser capaces de formar agregados micelares. Al poner una pequeña cantidad de tensioactivo en contacto con agua aparecen dos tendencias opuestas: 1) su grupo hidrófilo tiende a situarse en el interior del medio acuoso, y 2) las moléculas de agua tienden a expulsar del medio acuoso las cadenas hidrófobas de las moléculas. Gracias a este fenómeno existe la posibilidad, si la concentración es lo suficientemente elevada, de producirse la asociación de moléculas anfifílicas (Figura 1.2) para formar agregados moleculares denominados micelas. La concentración de surfactante necesaria para que se dé este fenómeno se conoce como concentración micelar crítica.

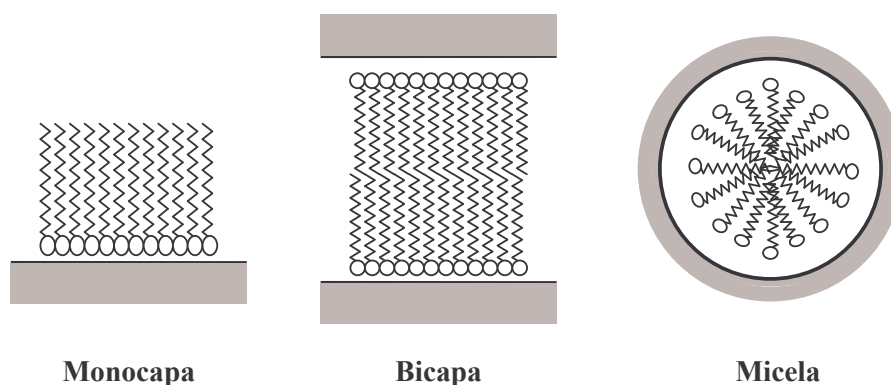


Figura 1.2. Estructura y forma de algunos agregados moleculares.

Por lo tanto, para que un compuesto anfifílico pueda ser considerado un tensioactivo éste debe tener:

1. Una longitud de cadena hidrófoba de ocho o más átomos de carbono, es decir, poseer una hidrofobicidad mínima.
2. Una polaridad mínima, la cual depende de las características del grupo o grupos polares.
3. La posibilidad de formar agregados micelares.

Existen cuatro grandes grupos de agentes tensioactivos:

- Tensioactivo aniónico. Compuesto que posee uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones orgánicos con carga negativa.
- Tensioactivo catiónico. Compuesto que posee uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones orgánicos cargados positivamente.
- Tensioactivo no iónico. Compuesto que en disolución acuosa no origina iones. Su solubilidad en agua se debe a la presencia en su molécula de grupos funcionales con una elevada afinidad para el agua.
- Tensioactivo anfotérico. Posee en su estructura molecular uno o más grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa, confiriendo al compuesto el carácter de tensioactivo aniónico o catiónico, según las condiciones del medio.

Dentro de estos cuatro grandes grupos, los tensioactivos aniónicos son los más utilizados para fabricar detergentes, en polvo o líquido, destinados al lavado de ropa y vajillas. Algunas de las familias más representativas de tensioactivos aniónicos son: los jabones (sales sódicas o potásicas de ácidos grasos lineales), los alquilbecensulfonatos lineales (LAS), los parafin sulfonatos, los α -olefin sulfonatos, los dialquil sulfosuccinatos, los alquil sulfatos, los alquil poliéter sulfatos y los alquilfosfatos (Figura 1.3). De todos ellos, el alquilbenceno sulfonato es el tensioactivo más ampliamente utilizado en el mundo, ello es debido a su fácil preparación y conocidas características deterativas, siendo el dodecilbencensulfonato sódico (SDBS) uno de los más usados, encontrándose en la mayoría de las formulaciones de detergentes^{12,13}.

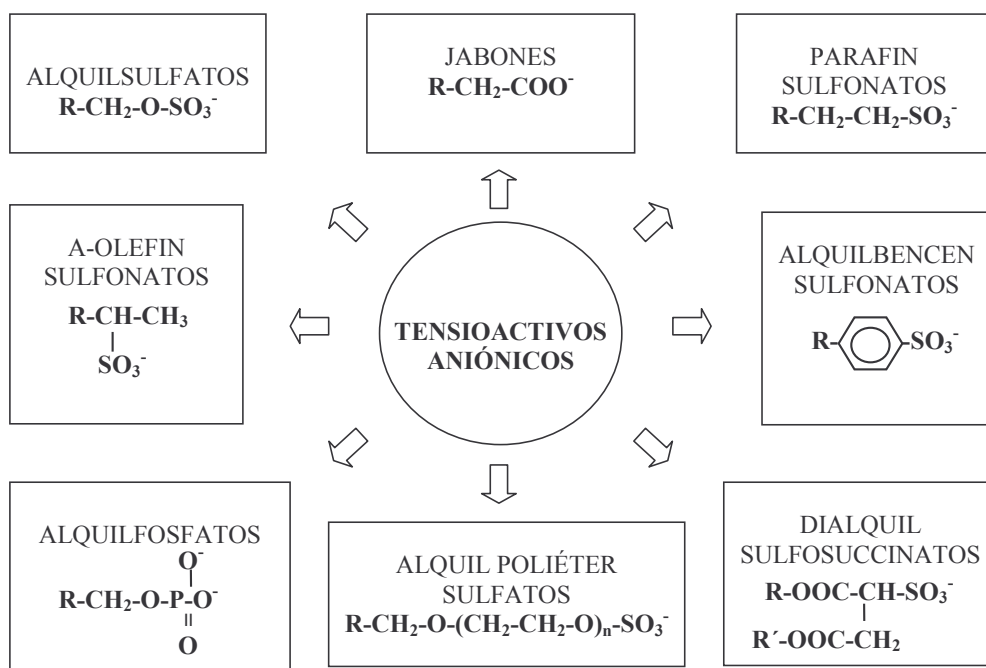


Figura 1.3. Principales familias de tensioactivos aniónicos.

2.2. Propiedades

Debido a su peculiar estructura, los surfactantes presentan una serie de propiedades físico-químicas cuando se encuentran en disolución:

- Disminución de la tensión superficial (trabajo necesario para aumentar la superficie de un líquido).
- Aumento de la humectabilidad (capacidad de mojado) de un líquido sobre un sólido.
- Formación de espumas. La inclusión de burbujas de aire forma una capa monomolecular de tensioactivo en la disolución.

Tabla 1.1. Sistemas dispersos bifásicos.

| Fase Dispersa | Fase Continua | Denominación |
|---------------|---------------|---------------------|
| Líquido | Gas | Niebla |
| Sólido | Gas | Suspensión en polvo |
| Gas | Líquido | Espuma |
| Líquido | Líquido | Emulsión |
| Sólido | Líquido | Suspensión |
| Gas | Sólido | Espuma sólida |
| Líquido | Sólido | Emulsión sólida |
| Sólido | Sólido | Suspensión sólida |

Los sistemas dispersos gas/gas no tienen lugar debido a la miscibilidad intrínseca de los gases.

Sin embargo, otros de los fenómenos donde participan los surfactantes están relacionados con sus asociaciones moleculares, como son:

- Formación de micelas. Si la concentración de tensioactivo sigue aumentando hasta alcanzar un valor (concentración micelar crítica) en el que se satura la interfase con el aire, tiene lugar un proceso escalonado de formación de agregados moleculares denominados micelas.
- Solubilización. Puede lograrse disolver compuestos insolubles en el medio acuoso mediante su entrada al interior de las micelas.
- Formación de sistemas dispersos. Un sistema disperso está compuesto por una o varias fases finamente divididas en partículas discretas que se encuentran en el interior de una fase continua. En la Tabla 1.1 se exponen las características de los sistemas dispersos bifásicos.

2.3. Aplicaciones e impacto ambiental

Los surfactantes o tensioactivos, por sus particulares propiedades, son unas de las moléculas más versátiles de la industria química y, en la actualidad, la variedad de tensioactivos comerciales es enorme¹⁴. Así, estos compuestos encuentran aplicaciones en procesos tan distintos como son: estabilización de coloides, tratamiento de metales, flotación de minerales, adsorción o solubilización de contaminantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, ablandadores de agua para el lavado, producción de aceites, etc.¹⁵⁻²¹. De entre todas las aplicaciones de los surfactantes, una de las más conocidas es su uso en la fabricación de jabones y detergentes de uso doméstico. El aumento en el consumo de detergentes en los años 50 provocó la aparición de grandes cantidades de espumas en los ríos; los investigadores descubrieron que el principal responsable de este hecho era el tensioactivo tetrapropileno sulfonato sódico; el cual, debido a su estructura molecular muy ramificada, no era descompuesto con facilidad por los microorganismos. Tras una importante inversión de tiempo y recursos para el desarrollo de tensioactivos más biodegradables, en los años 60 se introdujeron los LAS como parte de la formulación de los detergentes (Figura 1.4). A pesar de ser compuestos más

tóxicos que los alquilbencensulfonatos ramificados (ABS)²², su mayor biodegradabilidad redujo el impacto en el medio acuático²³.

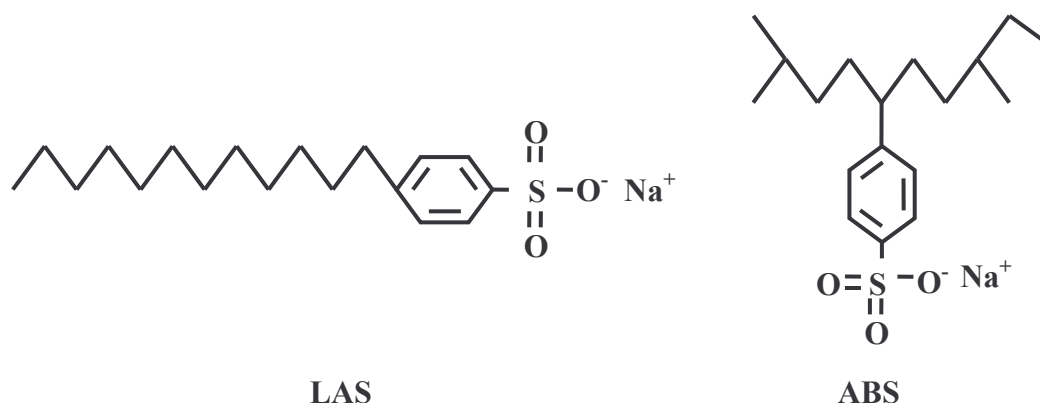


Figura 1.4. Alquilbencensulfonatos: lineal (LAS) y ramificado (ABS).

De entre el elevado número de surfactantes existentes, para llevar a cabo esta tesis se ha elegido un surfactante aniónico, el dodecilbencensulfonato sódico (SDBS), un compuesto perteneciente a la familia de los alquilbencensulfonatos lineales (LAS), ampliamente utilizado en todo el mundo por su fácil síntesis y buenas propiedades deterativas^{24,25}. Algunas de las propiedades del SDBS se recogen en la Tabla 1.2^{19,26}.

Tabla 1.2. Algunas propiedades fisico-químicas y toxicológicas de interés del dodecilbencensulfonato sódico (SDBS).

| Peso Molecular (g/mol) | logP (octanol/agua) | c.m.c. (mg/L) | pK | LD₅₀ (ratón) (g/Kg oral) |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------|-----------|--|
| 348.5 | 1.96 | 1100 | 3.08 | 1.33 |

Los LAS se obtienen industrialmente a partir de alquilbencenos lineales (LAB); como en el proceso de síntesis de los LAB se presentan diversas proporciones de isómeros según la posición del fenilo en la cadena, las mezclas comerciales de

alquilbencensulfonatos lineales resultan constituidas por una mezcla de homólogos en los que la longitud de la cadena alquílica varía entre C_{10} y C_{14} . La fabricación, venta y empleo de productos tensioactivos a escala mundial supone la generación de un volumen considerable de residuos que es vertido al entorno acuático²⁷, convirtiéndose en un peligro potencial de la calidad de nuestras aguas. Actualmente, en todo el mundo hay una gran preocupación por este asunto y se atiende, preferentemente, a los aspectos de seguridad y toxicidad de los productos que con el transcurso del tiempo formarán parte del medio ambiente, por lo que el destino y el efecto de LAS en los ecosistemas acuáticos han sido estudiados extensivamente por un gran número de investigadores en las últimas décadas²⁸⁻³². Así, se ha analizado y detectado la presencia de estos compuestos en todo tipo de aguas, sedimentos y suelos susceptibles de contaminación, detectándose concentraciones de hasta 0.5mg/L en muestras de agua de mar de las costas españolas³³.

Las grandes cantidades de estos contaminantes que llegan a las plantas de tratamiento de aguas residuales son, casi en su totalidad, retiradas de la fase líquida³⁴; sin embargo, a pesar de que el SDBS es altamente biodegradable en condiciones aeróbicas³⁵, si la degradación no es lo suficientemente rápida tiene lugar una concentración en los lodos^{36,37} que, por el volumen generado, siguen siendo un problema ambiental en potencia^{38,39}. Kunht ha realizado una extensa revisión sobre el destino de los surfactantes en los suelos y el efecto en el medioambiente que producen⁴⁰. Aunque los surfactantes utilizados en los detergentes domésticos son rápidamente degradados, la vida media de los LAS en un suelo tras la aplicación de lodos está comprendida entre 7 y 22 días⁴¹. Cuando se aplican los lodos, los niveles de LAS encontrados en este tipo de suelos pueden alcanzar los 40mg/Kg; aunque estos valores se reducen considerablemente con el paso del tiempo, estos suelos presentan serios problemas medioambientales, pues algunos autores han observado que, al emplear concentraciones

elevadas de tensioactivo (50mg/L)⁴², no se produce una disminución de la toxicidad durante los primeros 10 días del ensayo.

3. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS

El crecimiento demográfico y el aumento de la actividad industrial han sido los principales responsables de la gran demanda de agua destinada a usos domésticos, públicos o industriales y, una vez utilizada, del enorme volumen de efluentes vertidos al medio acuático. Aunque el agua es un recurso renovable muy abundante, las cantidades de agua dulce son finitas. La presión negativa causada sobre el ecosistema es especialmente alta en los países tecnológicamente avanzados; por ello, en las últimas décadas, ha habido una gran sensibilización, por parte de organismos públicos y privados, acerca de la importancia de la calidad de los recursos hídricos en dichos países. En la actualidad, las tecnologías de tratamiento de aguas tienen dos objetivos fundamentales: 1º) adecuar el abastecimiento para que su consumo no provoque daño alguno al organismo humano, y 2º) disminuir el impacto ambiental de las descargas de residuos líquidos provenientes de la agricultura, la industria y la población, y generar residuos finales que cumplan con los flujos y concentraciones de contaminantes estipulados en la legislación vigente.

Las aguas que llegan a los sistemas de abastecimiento pueden tener distintos orígenes (superficiales, subterráneas o marinas), pero, en general, estas aguas no suelen ser adecuadas para el consumo humano o su empleo en la industria, sino que es necesario un tratamiento de las mismas para que sean aceptables para su finalidad. El agua para el consumo humano puede ser destinada a uso doméstico (biológico o higiene), público (limpieza y riegos) o industrial, pero, siempre que el suministro sea conjunto, la calidad exigida al agua quedará determinada por el uso biológico (apenas el 1-2% del total).

Así, el agua de la red de suministro tiene que cumplir los requisitos mínimos exigidos para un agua potable.

La directiva 91/271/CEE establece distintos tipos de tratamientos de depuración a los que deberán de someterse las aguas residuales urbanas antes de su vertido a las aguas continentales o marítimas, exigiendo la aplicación de tratamientos más rigurosos en aquellos vertidos que se lleven a cabo en zonas sensibles. Un agua residual urbana se define como un agua residual doméstica o una combinación de agua residual doméstica e industrial, con o sin escorrentías de lluvia. Normalmente las aguas residuales urbanas tienen unos altos valores de demanda biológica de oxígeno a los cinco días (DBO₅), alrededor de 150-400mg/L. Para proteger la calidad de las aguas donde se verterán estos efluentes, el objetivo de las plantas depuradoras será reducir: la DBO₅, la cantidad de sólidos totales disueltos (STS), los microorganismos patógenos y el contenido en N y P. En la Tabla 1.3 se recogen los valores límite requeridos por la UE para estos parámetros.

Tabla 1.3. Requisitos de la UE para las aguas residuales urbanas⁴³.

| Parámetro | Concentración (mg/L) | Reducción mínima (%) | Comentarios |
|---|--------------------------|----------------------|-----------------------|
| DBO ₅ (a 20°C sin nitrificación) | 25 | 70-90 | Todas las plantas |
| DQO | 125 | 75 | |
| STS | 35 (p.e.>10.000)** | 90 | |
| | 60 (p.e.<10.000) | 70 | |
| P (fósforo total) | 2 (p.e. 10.000-100.000) | 80 | Sólo áreas sensibles* |
| | 1 (p.e.>100.000) | | |
| N (nitrógeno total) | 15 (p.e. 10.000-100.000) | 70-80 | Sólo áreas sensibles |
| | 10 (p.e.>100.000) | | |

*Aguas sensibles ecológicamente

**p.e. = equivalente de población, definido como la contribución de 0.06Kg DBO₅ por persona y día.

A continuación, se revisan, de forma general, los principales procesos de tratamiento de las aguas residuales urbanas. Todos los métodos descritos, salvo el tratamiento secundario, son empleados, de igual forma, para potabilizar las aguas destinadas al consumo humano.

3.1. Métodos físico-químicos y biológicos

Aunque existe una amplísima gama de tecnologías para la remoción, destrucción, transformación o utilización de los residuos líquidos^{44,45}, en la actualidad, en la depuración de aguas residuales urbanas, el uso de lodos activados ocupa un lugar predominante. En la Figura 1.5 se presenta, esquemáticamente, la secuencia de tratamientos de un sistema convencional de depuración de residuos líquidos.

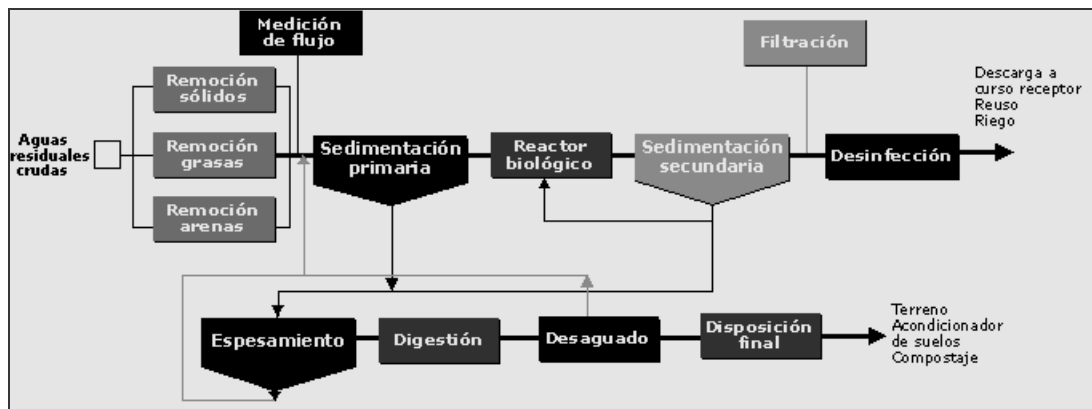


Figura 1.5. Esquema de los procesos de una planta de tratamiento de aguas residuales.

3.1.1. Sistemas de tratamiento primario

La materia que se encuentra en suspensión en las aguas residuales puede ser desde partículas densas de varios centímetros hasta suspensiones coloidales muy estables. Las

operaciones destinadas a eliminar las diferentes fracciones de esta materia deben ser las primeras en efectuarse; estas operaciones son:

- **Desbaste.** Consiste en la eliminación de sólidos y material no disuelto de forma mecánica.
- **Sedimentación o decantación.** Esta operación se basa en la distinta densidad de las partículas. Existen sedimentadores de tipo rectangular, circular o lamelar. Las partículas del fondo, denominadas fangos, son arrastradas para una posterior reducción de su volumen.
- **Filtración.** Es la operación mediante la cual se hace pasar el agua a través de un medio poroso, tradicionalmente un lecho de arena.
- **Flotación.** Ésta se lleva a cabo mediante burbujas de aire que se asocian a las partículas disueltas.
- **Coagulación-floculación.** Consiste en la adición de ciertos reactivos químicos (polielectrolitos, sales de hierro o aluminio) con objeto de lograr la desestabilización de la suspensión coloidal y facilitar su sedimentación.
- **Estabilización térmica.** Este tratamiento primario se realiza con el fin de aumentar la efectividad de los tratamientos posteriores.

3.1.2. Sistemas de tratamiento secundario

En la segunda etapa, conocida como tratamiento secundario, es donde realmente tiene lugar la depuración del efluente para que cumpla con las normativas vigentes en lo referente a flujos y concentraciones de contaminantes, evitando la aplicación de sistemas de tratamiento posteriores. Hoy en día, los tratamientos secundarios están basados, principalmente, en el uso de microorganismos. Estos organismos usan como fuente de carbono el material orgánico soluble o en estado coloidal presente en el efluente transformándolo en subproductos volátiles o en biomasa bacteriana, provocando, de este modo, la depuración del efluente. Los sistemas de tratamiento

secundario se clasifican en función del tipo de organismos utilizados en la depuración del efluente. Así, los sistemas de tratamiento aeróbicos utilizan organismos que requieren oxígeno para llevar a cabo sus reacciones metabólicas y los sistemas de tratamiento anaeróbicos utilizan organismos que crecen en su ausencia.

Los procesos aeróbicos están diseñados para acelerar los procesos de aireación natural y biooxidación del material orgánico. Entre estos sistemas se encuentran las lagunas de aireación, los lodos activados y los filtros biológicos. En ellos se genera dióxido de carbono como subproducto de la degradación de la materia orgánica.

Aún cuando los procesos aeróbicos han monopolizado el tratamiento secundario de las descargas industriales, en la actualidad, existe un enorme impulso para aprovechar los avances experimentados en el procesamiento anaeróbico. La gran ventaja del uso del tratamiento anaeróbico, con respecto al tratamiento aeróbico, es la generación de metano como subproducto de la degradación de la materia orgánica; este es un gas que puede ser aprovechado para la producción de energía.

3.1.3. Sistemas de tratamiento terciario

Los sistemas de tratamiento convencionales resultan inadecuados para eliminar por completo una gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas, ya que, en su mayoría, no son compuestos metabolizables por los microorganismos como fuente de carbono, pudiendo incluso inhibir la actividad de éstos o producir su bioacumulación en la cadena trófica. Por lo tanto, actualmente, son requeridos tratamientos más efectivos para reducir el impacto ambiental potencial de los efluentes y cumplir con legislaciones cada vez más estrictas. Por esta razón, para llevar a cabo una depuración eficaz del agua es necesario someterla a tratamientos terciarios, entre los que cabe mencionar:

- *Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno:* El amonio puede ser transformado en nitrato utilizando bacterias nitrificantes en medio aeróbico; el nitrato puede ser eliminado en una etapa posterior, bajo condiciones anaeróbicas, donde bacterias desnitrificantes lo transforman en nitrógeno molecular.
- *Oxidación avanzada* para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, fundamentalmente, aquellos que son biorefractarios. Se basa en el uso de agentes altamente oxidantes, como ozono o peróxido de hidrógeno. En la actualidad se ha observado un aumento en la efectividad al utilizar estos agentes oxidantes en presencia de radiación UV. Este proceso se desarrollará extensamente en el apartado 3.4.
- *Intercambio iónico* para la eliminación de iones. Es muy efectivo para eliminar los cationes o aniones presentes en la fase acuosa, pero traslada el problema a la fase sólida, al concentrar el contaminante en el medio adsorbente.
- *Adsorción sobre carbón activado* para la eliminación tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos. Presenta el mismo inconveniente que los sistemas basados en intercambio iónico. En el apartado 3.2 se expondrán los aspectos más interesantes de este proceso.
- *Precipitación química para eliminación de fósforo:* Se utilizan diferentes agentes químicos como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o FeCl_3 para precipitar el fósforo.
- *Destilación para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.* Su uso, solamente, tiene sentido en aquellos casos donde el contaminante se encuentra en alta concentración y su recuperación tiene interés económico.
- *Extracción líquido-líquido.* Cabe la misma consideración que en el caso anterior. Se basa en la distinta solubilidad del contaminante en diferentes disolventes. Al igual que en el caso anterior, esta operación se lleva a cabo cuando se desea recuperar el contaminante.

Muchos de estos sistemas están, aún, en fase de estudio y no han sido aplicados en el ámbito industrial debido al desconocimiento de: mecanismo implicado, influencia de las variables operacionales en su rendimiento, cinética de reacción y problemas con el diseño del reactor.

3.2. Adsorción sobre carbón activado

Se entiende por adsorción el proceso por cual una especie química (adsorbato), presente en una fase fluida en contacto con otra de igual o superior grado de condensación (adsorbente), se concentra en una interfase situada en las proximidades de la fase más condensada. En tratamientos de aguas, el proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias soluble en la superficie de un sólido; se considera un tratamiento terciario, y, por ello, se aplica al final de los tratamientos más usuales. Dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del sólido, un parámetro determinante del proceso será el área superficial del sólido. Sin embargo existen otros factores que, según el sistema, también pueden afectar a la adsorción, éstos son:

- Solubilidad
- Hidrofobicidad
- Estructura molecular
- Peso molecular
- Problemas de difusión
- Polaridad
- Grado de saturación
- Naturaleza química del adsorbente
- Química de la disolución (pH, presencia de electrolitos u otras especies)

Las aplicaciones de la adsorción son muchas, desde la eliminación de un amplio abanico de sustancias orgánicas (colorantes, fenoles, mercaptanos, etc) hasta sustancias inorgánicas

como especies metálicas. En la actualidad, el sólido universalmente utilizado como adsorbente en el tratamiento de aguas es el carbón activo, aunque recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que actúan como adsorbentes específicos en determinados procesos.

3.2.1. Carbón activado

Uno de los primeros adsorbentes utilizados por el hombre fue el carbón vegetal, este material fue utilizado por los fenicios como filtros para la purificación de aguas destinadas a consumo humano. El uso del carbón vegetal y los carbones activados para tratamientos de aguas es probablemente una de las tecnologías químicas más antiguas, y con el tiempo, se ha acumulado una gran cantidad de literatura sobre esta materia⁴⁶⁻⁵⁰. El uso del carbón activado, como agente depurador, comenzó en 1883 con el uso de filtros de carbón activado en plantas a escala piloto, en Estados Unidos, para eliminar el olor y sabor del agua destinada a consumo humano.

Actualmente, la adsorción sobre carbón activado ha sido reconocida por la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) como una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas⁵¹. La razón de las grandes posibilidades que presenta el carbón activado está en su elevada área superficial, debido a que se genera un complicado entramado de poros de muy distintos tamaños interconectados entre sí, así como en la posibilidad de modificar sus características químicas de forma que resulten apropiadas para aplicaciones de diversa naturaleza. Este hecho hace que los carbones activados sean materiales inmejorables para su utilización, no sólo como descontaminantes (elevada capacidad de adsorción), sino también como catalizadores y soporte de catalizadores (elevada superficie expuesta y naturaleza química adecuada).

3.2.2. Estructura porosa de los carbones activados

Los carbones activados son materiales que suelen ser microporosos y, como consecuencia, presentan altos valores de superficie, la cual suele estar comprendida entre 500 y 1500 m²/g⁵². La estructura porosa del carbón activado se debe a la presencia de pequeñas láminas gráficas con numerosos defectos estructurales, apiladas de forma muy desordenada. Los huecos que quedan entre el entrecruzamiento de dichas láminas constituyen la porosidad del carbón⁵³. La porosidad de un sólido se clasifica, en función del diámetro de sus poros, en tres grupos:

- Microporos. Poros de diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos. Poros con un diámetro comprendido entre 2-50 nm.
- Macroporos. Poros con un diámetro superior a los 50 nm.

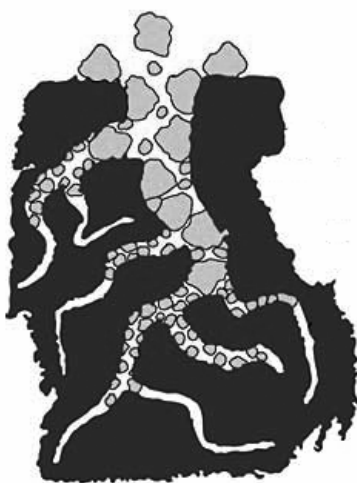


Figura 1.6. Adsorbato penetrando en los poros de distinto tamaño de un carbón activado.

Los microporos son los responsables de los valores elevados de área superficial que presentan los carbones activados y de su elevada capacidad de adsorción para moléculas

de pequeñas dimensiones, especialmente gases. Los mesoporos son importantes en la adsorción de moléculas de gran tamaño y, junto con los macroporos, son poros de transporte hacia los microporos⁵⁴ (Figura 1.6).

3.2.3. Química superficial de los carbones activados

La naturaleza química superficial del carbón activado suele ser un aspecto descuidado en la mayoría de los trabajos sobre sus aplicaciones, sin embargo, con frecuencia, las propiedades de estos materiales, y en consecuencia su comportamiento como adsorbente, no sólo están determinadas por su textura porosa, sino que también juegan un papel fundamental las características químico-superficiales^{55,56}. Por ello, el estudio de la química superficial es un factor importante que ayuda a comprender el papel que desempeña el carbón activado como adsorbente, catalizador o soporte de catalizadores. La composición elemental media de un carbón activado es aproximadamente de un 90% C, 0.5% H, 6% O, 0.5% S y el resto de cenizas. Por este motivo, estos sólidos contienen una cantidad apreciable de heteroátomos que pueden provenir tanto del material de partida como del proceso de activación, tratamientos posteriores o incluso de su exposición al aire⁵⁷⁻⁶⁰. Es importante destacar que, cuando se encuentran en disolución, los carbones activados presentan un comportamiento anfótero, actuando como bases o como ácidos en función del pH al que sean sometidos (Figura 1.7).

Al realizar medidas de movilidad electroforética del carbón activado en función del pH, se ha observado el desarrollo de carga superficial en el mismo. El signo de esta carga superficial depende del pH del medio. Al pH al cual la carga del carbón es nula, se le ha denominado pH del punto cero de carga (pH_{PZC}). Así, para valores de pH superiores al pH_{PZC} , el carbón presenta carga negativa superficial, mientras que para valores de pH inferiores al pH_{PZC} , el carbón presenta carga superficial positiva. Los carbones activados han sido clasificados, dependiendo del valor del pH_{PZC} , en carbones básicos, también

denominados H ($\text{pH}_{\text{PZC}} > 7$) o carbones ácidos, denominados L ($\text{pH}_{\text{PZC}} < 7$). En general, los carbones ácidos se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de grupos oxigenados superficiales; un esquema de estos grupos y una posible disposición en la estructura carbonosa se recoge en la Figura 1.8. De entre ellos, los grupos responsables, principalmente, del carácter ácido del carbón activado y, debido a su ionización en disolución, de la presencia de carga negativa superficial, son los grupos carboxílicos ($\text{pK}_a \approx 3-6$), lactonas ($\text{pK}_a \approx 7-9$) y fenoles ($\text{pK}_a \approx 8-11$)⁶¹.

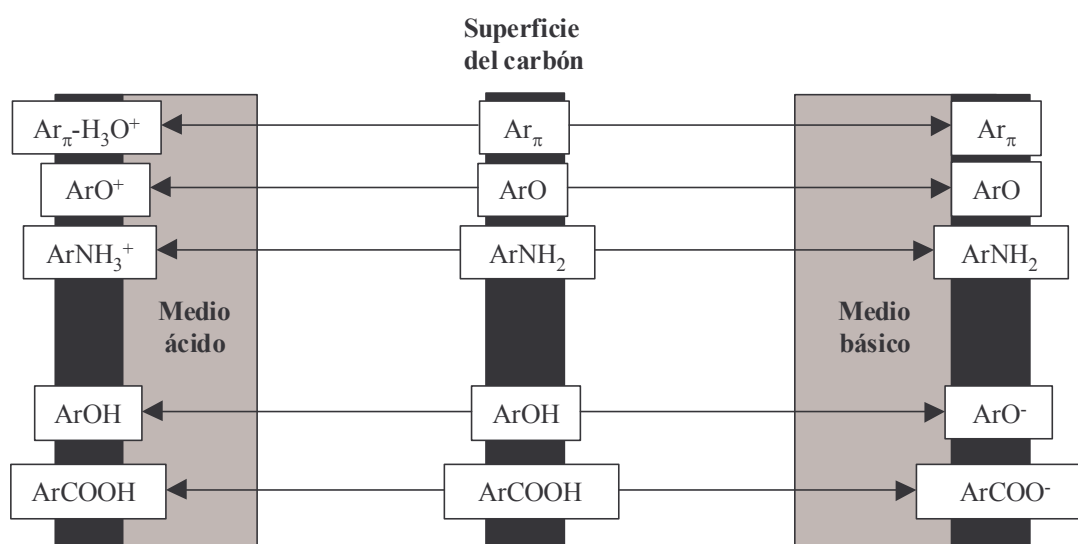


Figura 1.7. Variación de la química superficial del carbón activado en función del pH⁵¹.

Al contrario que el carácter ácido del carbón activado, las causas de la basicidad del mismo, aún en la actualidad, no están definitivamente aclaradas. Algunos autores han propuesto estructuras tipo cromeno⁶² o γ -pirona⁶³ como las responsables de la basicidad del carbón; más recientemente otros investigadores han justificado las propiedades básicas del carbón activado debido a la presencia de electrones π deslocalizados en su superficie⁶¹. Estos electrones podrían actuar como base de Lewis en disolución acuosa

formando complejos donador-aceptor con las moléculas de agua, justificándose así la basicidad y la presencia de carga positiva superficial⁶⁴⁻⁶⁶. Por lo tanto, las causas principales de la disminución del carácter básico del carbón activado son: i) un aumento de grupos funcionales oxigenados superficiales, debido a que, por sus propiedades desactivantes, retiran densidad electrónica del plano basal del carbón activado; ii) localización de los electrones π en los límites de las capas gráficas, formando pares sigma con los electrones sigma desapareados.

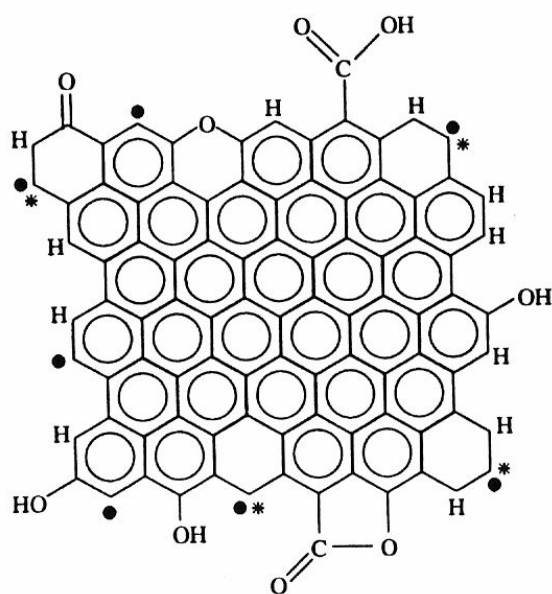


Figura 1.8. Representación de algunos de los grupos químicos superficiales presentes en un carbón activado. ●) electrón sigma desapareado, *) electrón π localizado⁵¹.

3.2.4. El carbón activado como adsorbente en fase acuosa

Como se ha comentado anteriormente, el carbón activado es un adsorbente universal que presenta una gran capacidad en adsorción tanto en fase acuosa como líquida. En fase acuosa el carbón no es un adsorbente selectivo, adsorbiendo, en mayor o menor

extensión, tanto las especies inorgánicas como orgánicas presentes en el medio. En los dos apartados siguientes se expondrán algunos aspectos de los procesos de adsorción sobre carbón activado de compuestos orgánicos, en general, y de los alquilbencensulfonatos lineales (LAS), en particular; se han seleccionado estos adsorbatos por estar estrechamente relacionados con el dodecibencensulfonato sódico, compuesto objeto de estudio en esta tesis.

3.2.4.1. Adsorción de compuestos aromáticos

La mayoría de los compuestos aromáticos presentan propiedades nocivas para la salud humana, por lo que el uso del carbón activado, por sus buenas propiedades como adsorbente, se presenta como una alternativa muy interesante cuando los sistemas de tratamiento convencionales no son capaces de reducir las concentraciones de estos compuestos en las aguas a los niveles exigidos por las legislaciones vigentes.

La adsorción de compuestos aromáticos en disolución acuosa por carbones activados ha sido ampliamente estudiada. La mayoría de los estudios realizados están orientados, esencialmente, al estudio de la influencia de la porosidad de los carbones activados y la naturaleza de sus complejos superficiales de oxígeno sobre el proceso de adsorción. Para poder optimizar el uso del carbón activado como agente depurador de compuestos aromáticos, es necesario conocer el mecanismo que gobierna los correspondientes procesos de adsorción.

Coughlin y col.⁶⁷ indicaron que la interacción entre los compuestos aromáticos y la superficie del carbón involucra fuerzas dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de los planos grafénicos de la superficie del carbón activado. Así, los grupos funcionales, tanto del adsorbato como del carbón activado, que sean activantes (donadores de electrones) potenciarán el proceso de

adsorción; por el contrario, los grupos desactivantes (aceptores de electrones) disminuirán la adsorción. Por lo tanto, debido a que, en general, los grupos funcionales de oxígeno del carbón presentan propiedades desactivantes, retiran electrones de la banda π de la superficie del carbón activado; por lo tanto, un incremento en la concentración de los mismos provocará una disminución en la capacidad de adsorción del carbón activado. El mecanismo propuesto por Coughlin y col.⁶⁷ fue demostrada experimentalmente por Mahajan y col.⁶⁸ a partir de los valores de la capacidad de adsorción de grafitos dopados y sin dopar sustitucionalmente con boro; encontrándose que aquellos dopados con boro presentan una menor capacidad para adsorber fenol, ya que el boro disminuye la densidad de electrones π del grafito.

En 1997, Radovic y col.⁶⁹ aplicaron el modelo propuesto por Muller y col.⁷⁰ a la adsorción de anilina y nitrobenceno sobre varios carbones activados. Estos investigadores observaron que la mayor adsorción de estos compuestos se producía a valores de pH próximos al pH_{PZC} del carbón activado, indicando que las interacciones dispersivas son las principales responsables del proceso de adsorción sobre el carbón activado. Estos resultados estarían de acuerdo con el mecanismo propuesto por Coughlin y col.⁶⁷.

Por otra parte, Mattson y col.⁷¹ sugirieron que la adsorción de los compuestos aromáticos sobre carbones activados se produce mediante un mecanismo que implica la formación de un complejo donador-aceptor que involucra a los complejos superficiales tipo carbonilo, los cuales actúan como donantes y el anillo aromático del compuesto orgánico que actúa como aceptor, sugiriendo que la oxidación del carbón, al aumentar la cantidad de complejos de oxígeno de naturaleza ácida, hace disminuir la capacidad de adsorción de los compuestos aromáticos. Haderlein y col.⁷² estudiaron la adsorción de nitroderivados del fenol sobre carbón activado y justificaron sus resultados mediante el mecanismo donador-aceptor propuesto por Mattson⁷¹. Moreno Castilla y col.⁷³, al

analizar la adsorción sobre carbón activado de compuestos fenólicos con diferentes grupos funcionales en su anillo aromático, observaron que la afinidad del compuesto aromático por el carbón activado aumenta al disminuir la densidad electrónica en el anillo aromático. Estos resultados parecen indicar que el proceso de adsorción de compuestos aromáticos transcurre mediante el mecanismo propuesto por Mattson⁷¹. Unos pocos años después, Franz y col.⁷⁴ concluyeron indicando que en la adsorción de agua, el establecimiento de interacciones electrostáticas/dispersivas y la formación de enlaces por puente de hidrógeno son los principales mecanismos por los cuales los grupos funcionales oxigenados influyen en la capacidad de adsorción del fenol sobre el carbón activado.

A pesar de la amplia bibliografía existente al respecto, recogida, en parte, por Radovic y col.⁵¹, se observa que, aún en la actualidad, existe una gran controversia en cuanto al mecanismo por el cual transcurre el proceso de adsorción de los compuestos aromáticos sobre el carbón activado. Al existir tanta incertidumbre acerca de la contribución de las diferentes interacciones implicadas en dicho proceso de adsorción, no es posible establecer un mecanismo general, siendo necesario un estudio exhaustivo, para cada sistema.

3.2.4.2. Adsorción de alquilbencensulfonatos lineales

Existe una bibliografía muy extensa sobre los procesos de adsorción de surfactantes en carbones activados⁷⁵⁻⁷⁹, y, por su alta demanda, los alquilbencensulfonatos (LAS) son, a menudo, objeto de la atención de muchos investigadores^{80,81}. Debido a su estructura química, en la que se puede distinguir un anillo bencénico, una cadena lineal hidrófoba y un grupo polar, la justificación de un posible mecanismo de adsorción de estos compuestos en materiales de carbón es una labor especialmente compleja. Sin embargo, se puede observar que su comportamiento está muy influenciado por la naturaleza del

adsorbente, ya que para un mismo compuesto, como es el dodecilsulfonato sódico (SDBS), las interacciones parecen ser de una naturaleza diferente dependiendo del adsorbente. Así, Mishra y col.⁸² observaron que durante la adsorción de SDBS sobre carbón se obtuvieron bajos calores de adsorción, lo que sugiere el establecimiento de débiles interacciones de carácter no polar. Por el contrario, el uso de adsorbentes polares como los hidróxidos de doble capa (LDHs)⁸³ muestra una gran dependencia de la adsorción del surfactante de factores como el pH o la fuerza iónica de la disolución, lo que demuestra un fuerte carácter polar en las interacciones adsorbato-adsorbente. Ante los comportamientos tan distintos que presenta el SDBS según el adsorbente utilizado, y debido a la gran variedad química y textural que ofrecen los carbones activados, es completamente necesario llevar a cabo un estudio específico sobre la adsorción del SDBS para cada sistema utilizado.

En la Tabla 1.4 se recoge la información más destacada de las publicaciones más recientes acerca de los procesos de adsorción de surfactantes sobre carbón activado y otros adsorbentes.

Tabla 1.4. Información relacionada con diversas publicaciones de interés sobre la adsorción de surfactantes en carbones activados (CA) y otros adsorbentes.

| Adsorbato | Adsorbente | Condiciones experimentales | Observaciones | Ref. |
|--|---|----------------------------|---|------|
| Surfactantes iónicos | CA, polímeros, óxidos, arcillas y silicatos | * | Capítulo general sobre la adsorción de surfactantes iónicos con discusión para varios adsorbentes | 75 |
| Nonilfenoles etoxilados | CA y arcilla | 0.05-1g/L, discontinuo | Alta eficiencia del CA para la eliminación de surfactantes no iónicos | 76 |
| Nonilfenoles etoxilados, alquil bencensulfonatos | CA comercial | continuo | Selección de CA y ensayos en columna para eliminar NIS, ABS y materia orgánica disuelta | 77 |
| Triton-X | 4 CA comerciales | 1g/L CA, discontinuo | Se proponen interacciones adto-adto y adto-adto como responsables del mecanismo de adsorción | 78 |

Capítulo 1. Introducción

| | | | | |
|--|---|--|---|----|
| OTEAB, SDBS, DPC, SOS | CA tratado con ácido acético y fluorhídrico | 0.8g/L CA, discontinuo | Estudio sobre el efecto de mezclas de surfactantes de distinta naturaleza en su adsorción | 79 |
| Heptaoxietilén dodeciléter, dodecilbencensulfonato sódico | CA comercial | 150mg/L CA, continuo | Eliminación del 90% de SDBS tras aplicar coagulación y adsorción | 80 |
| Dodecilbencensulfonato sódico, fenol | CA comercial en polvo | 0.2-1g/L PAC, pH 2-11, dinámico | Uso combinado de adsorción y microfiltración | 81 |
| Dodecilbencensulfonato sódico | CA comercial en polvo | 0.5g/L CA, discontinuo | Establece que los valores de ΔH_{ads} bajos sugieren interacciones débiles; proceso endotérmico | 82 |
| Dodecilbencensulfonato sódico | Hidrotalcita, (hidróxido de Mg y Al) | 4g/L hidróxido, discontinuo | Estudio del efecto de temperatura, pH y fuerza iónica en la eficiencia de la adsorción | 83 |
| Dodecilsulfato sódico, bromuro de hexadeciltrimetil amonio, bromuro de bencildimetildodecil amonio | CA comercial en polvo | discontinuo | Cationes inorgánicos potencian la adsorción de surfactantes; las interacciones hidrofóbicas tienen mayor peso en el mecanismo de adsorción | 84 |
| TX-114, TX-100, TX-165, TX-300, NP1P4E, NP4P1E, NP4S, NP10S, NP25S | Cuarzo, caolín y dolomita | discontinuo | Calcula el porcentaje de ocupación y relaciona la capacidad adsorbida con las propiedades | 85 |
| TX-100, NP4S, NP10S, NP25S | Cuarzo, caolín y dolomita | discontinuo | Incremento de la adsorción de los aniónicos al aumentar la fuerza iónica | 86 |
| Octil y dodecilsulfato, octil y dodecilbencensulfonato | Hidróxido de Mg y Al | 4g/L hidróxido, discontinuo | Se presentan buenos resultados como adsorbente; se discute el mecanismo de adsorción de distintos surfactantes aniónicos | 19 |
| Ácido dodecanoico, ácido octanoico | CA, 1 comercial y 2 a partir de coco y madera | 14-40mg/L CA, discontinuo | Importancia de la química superficial y las propiedades de la disolución en el proceso de adsorción | 87 |
| Dodecilsulfato sódico | Caucho | 10g/L caucho, discontinuo | Se estudian diversos factores de las isotermas de adsorción y obtiene alto porcentaje de eliminación (70-90%) | 88 |
| Alquil bencensulfonato lineal, Bromuro de cetil-trimetil amonio | PAC comercial | 1g/L CA en continuo, discontinuo con microfiltración | Temperatura y fuerza iónica no afectan en gran medida la eliminación de LAS | 89 |
| Varios | Varios | * | Revisión de estudios de adsorción de surfactantes en fase acuosa; un aumento de temperatura disminuye la cantidad adsorbida en determinados adsorbentes | 90 |
| Dodecilsulfato sódico, dodecilbencensulfonato sódico | Sepiolita | Discontinuo | Se propone mecanismo de adsorción; los bajos valores de ΔH_{ads} obtenidos indican fuerzas de interacción física; gran influencia | 91 |

| | | | | |
|--|----------|--|--|----|
| | | | de la entropía en el proceso | |
| TX-100, dodecilsulfato sódico, bromuro de octadeciltrimetil amonio | Arcillas | Relación adsorbente/disolución 1:200, continuo | Muestran la influencia de la estructura del mineral y la naturaleza del surfactante en el proceso de adsorción | 92 |

*Publicaciones generales o revisiones sobre la adsorción de surfactantes

3.3. Procesos de oxidación tradicionales

Tabla 1.5. Potenciales de reducción de distintos oxidantes utilizados en los tratamientos de aguas.

| Oxidante | Semireacción de reducción | E^0_{red} (V) |
|------------------------------|---|-----------------|
| Cloro | $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ | 1.36 |
| Dióxido de cloro | $ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$ | 0.95 |
| Permanganato | $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 (s) + 2H_2O$ | 1.68 |
| Ozono | $O_3 (aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 (aq) + H_2O$ | 2.08 |
| Ácido hipocloroso | $HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ | 1.48 |
| Ión hipoclorito | $OCl^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ | 1.64 |
| Dicloramina | $NHCl_2 + 3 H^+ + 4e^- \rightarrow 2Cl^- + NH_4^+$ | 1.34 |
| Oxígeno | $O_2 (aq) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1.23 |
| Radical hidroxilo | $HO^\cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ | 2.85 |
| Peróxido de hidrógeno | $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1.78 |

Los procesos de oxidación química juegan un papel muy importante en los tratamientos de aguas. Los oxidantes químicos más comunes utilizados en los tratamientos de aguas, conocidos como oxidantes tradicionales, son: cloro, dióxido de cloro, permanganato y ozono⁹³. Estos oxidantes pueden ser utilizados para llevar a cabo la eliminación, tanto

de contaminantes inorgánicos, como de compuestos orgánicos tóxicos (pesticidas, hidrocarburos, toxinas, etc.)^{94,95}. Además, algunos oxidantes están siendo ampliamente utilizados para llevar a cabo la degradación de compuestos responsables del olor, color o sabor⁹⁶⁻⁹⁸. En la Tabla 1.5 se exponen los potenciales de reducción de los oxidantes tradicionales y de otros oxidantes utilizados en los tratamientos de aguas.

3.3.1. Cloro

El cloro y el hipoclorito son los oxidantes más ampliamente utilizados, en la práctica, en tratamientos de aguas. Esto se debe a que la cloración de aguas se considera, en la actualidad, como el método más efectivo y económicamente factible para la desinfección de aguas. El cloro está disponible como gas (Cl_2), como disolución acuosa concentrada en forma de hipoclorito sódico (NaOCl), o bien sólido como hipoclorito cálcico, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. La aplicación de uno u otro al agua produce ácido hipocloroso ($\text{pK}_a=7.5$ a 25°C), parcialmente disociado a ión hipoclorito (OCl^-). Las cantidades relativas de las diferentes especies oxidadas son función del pH (Ecuación I):

$$\log\left(\frac{[\text{HOCl}]}{[\text{OCl}^-]}\right) = 7.5 - \text{pH} \quad (\text{I})$$

La deficiencia de electrones del cloro en ambas formas (ácido hipocloroso e ión hipoclorito) los hace agentes muy activos y, por lo tanto, buenos oxidantes. El mayor inconveniente que presenta el uso de cloro es la formación de determinados subproductos de reacción con la materia orgánica. Desde el descubrimiento de Rook, en 1974, de la presencia de trihalometanos en las aguas destinadas a consumo humano⁹⁹, este fenómeno ha sido investigado exhaustivamente hasta nuestros días¹⁰⁰⁻¹⁰³. Algunos de estos compuestos son cancerígenos, o pueden producir efectos perjudiciales en el

desarrollo o la capacidad reproductora en animales, otros, en cambio, son tóxicos o mutagénicos¹⁰⁴.

3.3.2. Dióxido de cloro

El dióxido de cloro ClO₂ es un compuesto estable que presenta un número impar de electrones de valencia, por lo tanto, su molécula tiene un electrón desapareado (ver figura 1.9); su solubilidad en agua es superior a la del ozono. En Europa, este compuesto es utilizado ampliamente para la desinfección de agua de calidad, como son las subterráneas o superficiales, para su consumo. Como oxidante, tiene la capacidad para oxidar a especies inorgánicas como nitrito, sulfito, Fe²⁺ y Mn²⁺¹⁰⁵; sin embargo, como no oxida al cloruro o bromuro, se evita la formación de los subproductos halogenados típicos de la aplicación de hipoclorito. Con respecto a los compuestos orgánicos, presenta una alta reactividad con iones fenóxido, aminas terciarias y algunos compuestos poliaromáticos^{103,106}. A pesar de sus ventajas, la aplicación del ClO₂ está limitada por la formación de clorito, que está considerado como un veneno para la sangre⁹³.

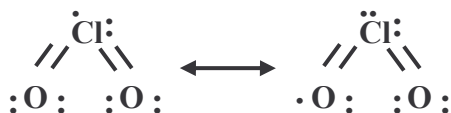


Figura 1.9. Estructura de la molécula de dióxido de cloro.

La reactividad de los surfactantes con el dióxido de cloro, al contrario que otros compuestos, parece haber sido poco estudiada. En la revisión bibliográfica llevada a cabo apenas se han encontrado publicaciones específicas relacionadas con este tema; cabe destacar los trabajos de Weinberg y col.^{107,108}, que muestran cierta reactividad del ClO₂ con surfactantes no iónicos, pero que éste permanece inerte frente a los aniónicos.

3.3.3. Permanganato

Desde hace décadas, el permanganato potásico (KMnO_4) ha sido empleado como oxidante en los tratamientos de aguas¹⁰⁹; como se dispone comercialmente de su forma cristalina, su dosificación es muy cómoda, bien por aplicación directa del sólido o de disoluciones concentradas. El permanganato contiene manganeso en estado de oxidación (+VII), por lo que, en la mayoría de los procesos, la reducción del permanganato supone una transferencia de tres electrones, formando el insoluble dióxido de manganeso (Tabla 1.5). El dióxido de manganeso producido es un precipitado negro que, si no se retira adecuadamente mediante una separación sólido-líquido, puede formar depósitos de partículas en los sistemas de distribución. Sin embargo, este compuesto puede ser beneficioso, ya que el MnO_2 (s) actúa como adsorbente de algunas especies catiónicas inorgánicas (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ra^{2+} , etc.) o de la materia orgánica natural, con lo que minimiza la posible formación de subproductos de desinfección clorados¹¹⁰. A pesar de que es un compuesto común en este tipo de tratamientos, la investigación de su reactividad con los surfactantes no está muy extendida^{111,112}; de hecho, los trabajos de investigación relacionados con este tema se han centrado en la aplicación de los surfactantes para facilitar la oxidación de determinados contaminantes¹¹³. La reducida bibliografía acerca de esta materia justifica dedicar un apartado de esta tesis a su estudio.

3.3.4. Ozono

El ozono, O_3 , descubierto por Schönbein en 1840¹¹⁴, es una forma alótrópica formada por tres átomos de oxígeno; además de ser una especie diamagnética, el ozono a temperatura ambiente, es un gas inestable con un característico olor picante. Los resultados experimentales muestran un ángulo de enlace de $116.8 \pm 0.5^\circ$ y una distancia interatómica de 127.8 pm entre el oxígeno central y cada uno de los terminales¹¹⁵. En la

Figura 1.10 se expone las dos formas resonantes de la molécula de ozono según la teoría de enlace de valencia.

Debido a su configuración, el ozono es una especie fuertemente oxidante ($E^\circ = +2.08$ V), y su tendencia natural es transferir un átomo de oxígeno y liberar O_2 (Tabla 1.5). Las aplicaciones del ozono en los tratamientos de aguas se pueden agrupar en tres categorías: i) desinfectante o biocida, ii) oxidante para la eliminación de contaminantes orgánicos y iii) como pre- o postratamiento de otra operación (coagulación, floculación, sedimentación, oxidación biológica, adsorción sobre carbón activado, etc.).



Figura 1.10. Estructura de la molécula del ozono.

El ozono comenzó a ser utilizado como agente bactericida, en la depuración de aguas destinadas a consumo humano, a principios del siglo XX en Niza (Francia). Hoy en día, debido a la gran cantidad de recursos invertidos en el estudio del ozono como agente depurador, son ampliamente conocidas otras ventajas del uso del mismo en las plantas de tratamiento¹¹⁶, como son: i) la eliminación de los compuestos que provocan la presencia de olor, sabor y color en el agua, ii) la oxidación de contaminantes inorgánicos, iii) la eliminación de algas y otros microorganismos acuáticos, iv) la oxidación de microcontaminantes orgánicos, v) su uso no incrementa la presencia de compuestos organoclorados, como ocurre al usar el cloro como agente depurador y vi) provoca un aumento del rendimiento de los procesos de adsorción y coagulación. Por el contrario, su aplicación a gran escala, en el tratamiento de residuos líquidos industriales, no está muy extendida debido al elevado coste económico y la complejidad química de estos efluentes. Sin embargo, la baja eficiencia de los sistemas convencionales de

tratamiento de efluentes industriales en la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos, a los niveles que la nueva legislación ambiental exige, ha convertido el uso del ozono en una alternativa atractiva para la depuración de los mismos.

En las últimas dos décadas, se ha producido un incremento notable en el número de publicaciones relacionadas con el estudio de las reacciones entre el ozono y numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos, prestándose especial atención a la ozonización de compuestos aromáticos¹¹⁷⁻¹²¹.

Como es altamente reactivo, el ozono puede interaccionar con un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas mediante reacción directa de oxidación/reducción, cicloaddición, sustitución o adición nucleofílica¹²²⁻¹²⁴. La reacción directa entre el ozono y un determinado compuesto no es la única vía por la cual el ozono puede actuar para degradar contaminantes, sino que, como el ozono es muy inestable en disolución acuosa, se produce su descomposición espontánea mediante un complejo mecanismo en cadena (Figura 1.11) donde intervienen distintas especies radicalarias¹²⁵. Los radicales originados son de gran interés en los tratamientos de aguas, puesto que, algunos como el radical hidroxilo HO·, presentan una reactividad aún mayor que el ozono y ejercen, por lo tanto, un papel fundamental en la eliminación de contaminantes en disolución¹²⁶. Este punto se describirá con mayor profundidad en el apartado 3.4., dedicado a los procesos de oxidación avanzada (POA).

A pesar de la gran eficiencia que puede presentar el ozono en determinados sistemas, es necesario destacar la insuficiente capacidad del ozono para lograr la degradación de algunos contaminantes como los tensioactivos. Narkis y col.¹²⁷ observaron que el tratamiento con ozono era insuficiente para la eliminación de surfactantes no iónicos, si bien favorecía su biodegradación; asimismo, otros autores han detectado la falta de reactividad del ozono con los surfactantes catiónicos saturados¹²⁸. En cuanto a los

surfactantes aniónicos, aunque algunos investigadores consiguieron una alta degradación de los alquilbencensulfonatos mediante el uso de ozono¹²⁹, posteriormente, se determinó que los valores de la constante de velocidad de la reacción directa son bajos¹³⁰, lo que indica que la degradación se lleva a cabo, principalmente, gracias a los radicales obtenidos por vía indirecta.

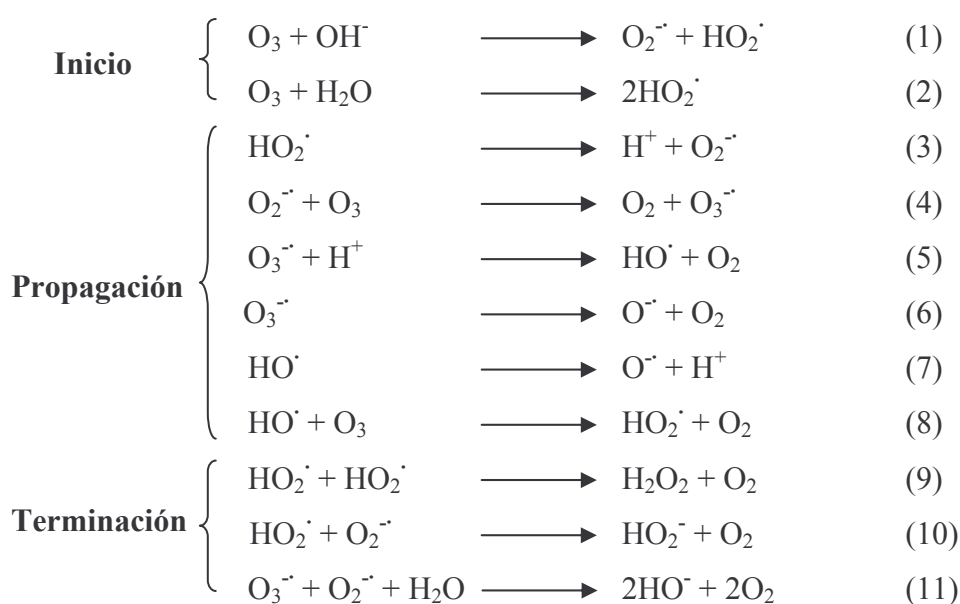


Figura 1.11. Mecanismo de descomposición del ozono en medio acuoso.

3.4. Procesos de oxidación avanzada

Las aguas contaminadas, generalmente, pueden ser tratadas de forma eficaz mediante plantas de tratamiento biológico, empleo de adsorbentes o tratamientos químicos convencionales (cloración, ozonización u oxidación con permanganato); sin embargo, en ocasiones, estos procedimientos no son capaces de degradar los contaminantes presentes hasta los niveles requeridos por la ley o el posterior uso del efluente. En los últimos años, se vienen estudiando nuevas tecnologías, conocidas como procesos de oxidación avanzada POA, que han demostrado ser muy eficientes en la oxidación de un

elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos. La base de todos estos procesos, como ya se ha comentado, es la generación de radicales libres, siendo el principal responsable el radical hidroxilo HO[•]. Estos radicales libres son especies altamente reactivas, capaces de atacar con éxito a la mayor parte de las moléculas orgánicas e inorgánicas, con constantes de velocidad de reacción muy elevadas que oscilan entre 10⁶-10⁹ M⁻¹s⁻¹. El elevado número de sistemas que pueden generar estos radicales (Tabla 1.6) hace que estos procesos de oxidación avanzada sean muy versátiles.

Tabla 1.6. Tecnologías basadas en procesos de de oxidación avanzada usadas para la depuración de aguas.

| Procesos no fotoquímicos | Procesos fotoquímicos |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Oxidación en agua sub/supercrítica• Reactivo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)• Oxidación electroquímica• Radiólisis• Plasma no térmico• Ultrasonidos• Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻)• Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂)• Ozonización catalítica | <ul style="list-style-type: none">• Fotólisis del agua con UV de vacío (UVV)• UV/peróxido de hidrógeno• Foto-Fenton• UV/ozono• Fotocatálisis heterogénea |

A continuación, se describen, brevemente, los procesos de oxidación avanzada mostrados en la Tabla 1.6, haciendo especial hincapié en los procesos basados en el uso de ozono.

3.4.1. Oxidación en agua sub/supercrítica

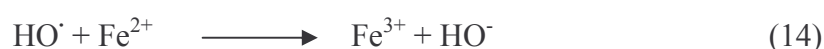
Estas técnicas permiten la oxidación de los contaminantes en una mezcla de agua con oxígeno o aire, a altas presiones y temperaturas^{131,132}. El proceso que opera en condiciones subcríticas se denomina, también, oxidación en aire húmedo (Wet air oxidation WAO), y se trabaja a presiones comprendidas entre 10-200 bares y temperaturas, entre 150-370°. Durante el proceso, se produce la carbonización primaria de los compuestos orgánicos, y, a continuación, reaccionan con los radicales hidroxilo generados en la transformación catalítica del O₂. Aquellos sistemas que utilizan catalizadores homogéneos o heterogéneos se denominan procesos de oxidación en aire húmedo catalizada (CWAO). Como catalizadores se han utilizado sales de Cu(II), carbón activado y óxidos^{133,134}. El mayor inconveniente de esta variante es la retirada del catalizador al finalizar el tratamiento.

La oxidación supercrítica o método OXAS¹³⁵ usa el agua en condiciones de presión y temperatura superiores a las del punto crítico, temperaturas comprendidas entre 450-700° C y presiones de hasta 25MPa. En condiciones supercríticas, el agua se comporta como un fluido de baja densidad y viscosidad, por lo que aumenta la solubilidad de compuestos orgánicos y gases, de esta forma se evitan los procesos de transferencia de masa. Un inconveniente de esta técnica es la necesidad de disponer de materiales y equipos capaces de trabajar en estas condiciones experimentales tan extremas, lo que incrementa su coste.

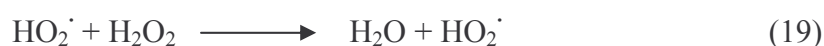
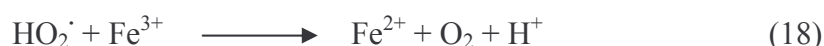
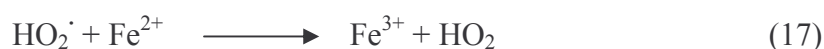
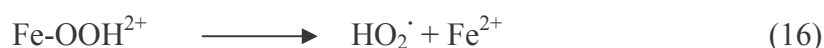
3.4.2. Reactivo Fenton

Este sistema fue descubierto en 1894 por H.J.H. Fenton¹³⁶. Este investigador demostró que las disoluciones ferrosas con peróxido de hidrógeno eran capaces de oxidar compuestos orgánicos. A pesar de ello, no fue hasta el año 1934, cuando el mecanismo

fue identificado por Haber y Weiss¹³⁷; este mecanismo implica la formación de radicales HO·. La base de este sistema consiste en la generación de radicales hidroxilo mediante la reacción de H₂O₂ con sales de Fe(II) a pH próximo a 3, para evitar la precipitación del Fe(OH)₃. La base de este mecanismo se recoge en las reacciones 12-14.



Además, a valores de pH menores de 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone al H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena¹³⁸ (Reacciones 15-19).



Hoy en día, este proceso se utiliza para tratar una gran variedad de desechos industriales que contienen compuestos orgánicos tóxicos (fenoles, formaldehído, pesticidas, etc.). El estudio de las variables operacionales y el rendimiento de este proceso en la degradación de alquilbencensulfonatos fue llevado a cabo por Lin y col¹³⁹.

3.4.3. Oxidación electroquímica, radiólisis, plasma y ultrasonidos

En los sistemas de oxidación electroquímica se trabaja aplicando una corriente eléctrica (2-20A) entre dos electrodos adecuados¹⁴⁰, generándose radicales HO· en el ánodo debido a la oxidación del agua.



La eficiencia puede mejorarse agregando Fe(II), con lo que se obtiene un proceso electro-fenton¹⁴¹. De esta forma, de acuerdo con la ecuación (12), se puede producir una cantidad adicional de radicales hidroxilo mediante la reacción química entre el Fe²⁺ y el peróxido de hidrógeno.

La radiólisis utiliza electrones altamente reactivos, iones radicales u ondas electromagnéticas de alta energía¹⁴². Cuando el haz de electrones penetra en el agua, los electrones pierden energía por las colisiones no elásticas con las moléculas de H₂O, generándose especies muy reactivas (Figura 1.12).

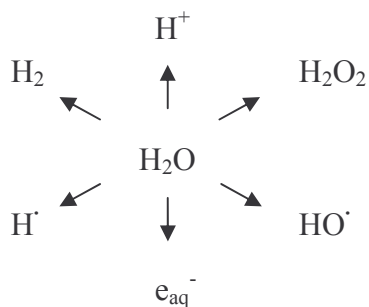


Figura 1.12. Especies generadas en la radiólisis del agua.

Las especies e_{aq}^- , H^\cdot y HO^\cdot son los productos primarios de la radiólisis; los dos primeros actúan como reductores fuertes y el radical hidroxilo como oxidante fuerte.

El plasma contiene un número significativo de partículas cargadas (iones) libres y cuya dinámica presenta efectos colectivos dominados por las interacciones electromagnéticas de largo alcance entre las mismas. Con frecuencia, se habla del plasma como un estado de agregación de la materia con características propias, diferenciándolo, de este modo, del estado gaseoso, en el que no existen efectos colectivos importantes. El plasma puede generarse, en forma no térmica, por una descarga eléctrica o mediante bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía. Estos plasmas son buenas fuentes de especies reactivas, altamente reductoras u oxidantes, lo que permite su empleo en la degradación de múltiples especies químicas.

Los ultrasonidos emplean el fenómeno conocido como cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapso cíclico de burbujas de gas. La degradación de la materia orgánica por sonólisis puede producirse mediante reacciones de agua supercrítica, por pirólisis directa, o por reacción con los radicales generados¹⁴³. A pesar de que la técnica es, relativamente, simple, sólo recientemente se ha demostrado su aplicación como un innovador tratamiento para la eliminación de contaminantes. Existen diferentes estudios que ponen de manifiesto la gran eficiencia de los ultrasonidos en la degradación de un elevado número de compuestos como derivados fenólicos, pesticidas, hidrocarburos poliaromáticos y surfactantes^{144,145}.

3.4.4. Ozonización en medio alcalino

En 1988, Aieta y col.¹⁴⁶ presentaron, basándose en los trabajos realizados por Hoigné y col.¹¹⁷⁻¹¹⁹, un esquema ilustrativo de la reactividad del ozono en disolución acuosa. La

Figura 1.13 resume las dos vías de reacción del ozono: i) mediante reacción directa del sustrato con el ozono molecular, la cual es selectiva pero lenta o nula con algunas especies, y ii) mediante descomposición y generación de radicales hidroxilos HO[•], que atacan al sustrato de forma rápida pero no selectiva.

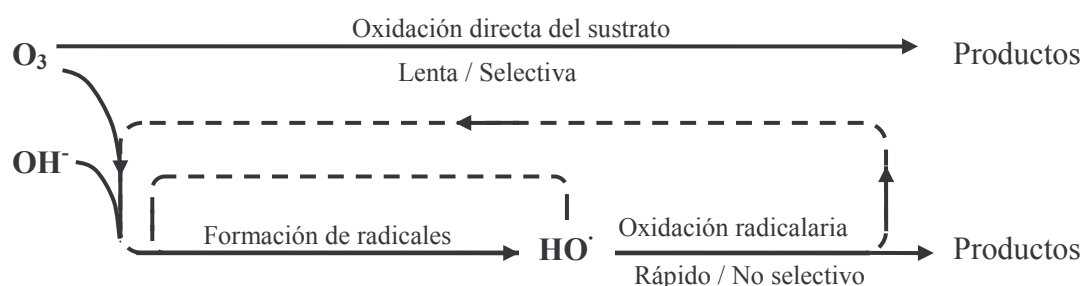
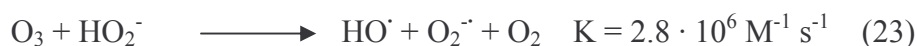


Figura 1.13. Vías de reacción del Ozono.

Adicionalmente, los radicales hidroxilos reaccionan de forma rápida con el ozono molecular, contribuyendo a la descomposición autocatalítica del ozono. El mecanismo y las cinéticas de reacción implicadas en la descomposición del ozono en fase acuosa han sido estudiados por diversos investigadores^{125,147-155}. La estabilidad del ozono depende, en gran medida, de la matriz acuosa, especialmente del pH, del tipo de materia orgánica natural (NOM) presente y de la alcalinidad¹⁵⁶. El pH del agua es especialmente importante porque los iones hidróxido catalizan la descomposición del ozono¹²⁵.



Así, según las ecuaciones 22 y 23, la descomposición del ozono se acelera de forma espontánea incrementando el pH de la disolución, lo que conduce a un proceso de oxidación avanzada (POA). Las constantes de velocidad difieren mucho para ambos

tipos de procesos, pero, en general, al ser la reactividad de los radicales HO[•] bastante superior, la ozonización es sensiblemente superior en medios alcalinos. Sin embargo, debe considerarse que un incremento considerable del pH, dependiendo de la composición del agua, puede producir un efecto negativo debido a la acción inhibitoria de atrapadores de radicales, como son los iones bicarbonato o carbonato¹⁵⁷.

3.4.5. Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno

La adición de peróxido de hidrógeno favorece la velocidad de ozonización de los compuestos orgánicos del medio. La combinación de ozono y peróxido de hidrógeno se usa, esencialmente, en la oxidación de aquellos contaminantes que conllevan un gran consumo de ozono. El peróxido de hidrógeno es un ácido débil (pKa = 11.6), un poderoso oxidante (Tabla 1.5) y un compuesto inestable que dismuta con facilidad¹¹⁵ (Reacciones 24, 25 y 26).



El mecanismo por el cual el H₂O₂ favorece la generación de radicales libres fue determinado por Forni y col.¹⁴⁷. Estos investigadores demostraron que la base conjugada del peróxido de hidrógeno inicia el proceso de descomposición del ozono en fase acuosa mediante una reacción de transferencia electrónica.

Aprovechando la capacidad del H₂O₂ para iniciar la descomposición del ozono en fase acuosa (Figura 1.14), numerosos investigadores han usado este proceso para llevar a cabo una oxidación más rápida y efectiva de la materia orgánica presente en las aguas¹⁵⁸⁻¹⁶⁵.

nuevos tratamientos se basan en la adición de determinados reactivos al sistema, generalmente, metales pesados, que aumenten la efectividad del ozono como agente oxidante. Estas sustancias, denominadas catalizadores, participan en el mecanismo de reacción pero no son consumidas en el proceso. Según el estado físico en el que se encuentre la especie que actúa como catalizador, se pueden distinguir dos tipos: catálisis homogénea (catalizador disuelto en fase acuosa) y catálisis heterogénea (catalizador sólido o soportado). A continuación se describen cada uno de estos procesos catalíticos.

3.4.6.1. Ozonización catalítica homogénea

Una de las primeras investigaciones en este campo fue realizada por Hewes y Davison¹⁶⁷, quienes observaron que la adición de determinadas sales al proceso de ozonización de compuestos fenólicos aumentaba la mineralización de la materia orgánica. Posteriormente, otros investigadores^{168,169} detectaron que, gracias a estos catalizadores, podía aumentarse la efectividad en la decoloración de efluentes procedentes de industrias textiles o acelerar la oxidación de compuestos disueltos en medios ácidos.

A diferencia de lo que sucede con otros procesos de oxidación avanzada, no se puede plantear un mecanismo de reacción general para la ozonización catalítica homogénea, puesto que, según los compuestos que intervengan, el sistema puede comportarse de forma muy diferente. Mientras que algunos investigadores han indicado que la presencia de iones de metales de transición no promueve la generación de radicales libres¹⁷⁰, explicando que la mayor oxidación del sustrato se produce gracias a la formación de un complejo altamente reactivo frente al ozono¹⁶⁹, otros estudios han justificado la potenciación de la degradación del sustrato mediante la generación de radicales hidroxilo¹⁷¹. La bibliografía revisada muestra que aquellas especies metálicas, independientemente de si se encuentran en forma de cationes o aniones, que pueden ser

susceptibles de ser oxidadas en el proceso de ozonización tendrían la capacidad para actuar como agentes iniciadores/promotores del proceso de transformación del ozono en radicales HO \cdot . A pesar de la mejora del rendimiento del proceso, la necesidad de añadir las especies metálicas al sistema aumenta las dificultades para la aplicación de la ozonización catalítica homogénea en la depuración de residuos líquidos, puesto que se introducen especies altamente contaminantes al sistema. En la tabla 1.7 se expone cierta información acerca de las principales publicaciones relacionadas con el uso de la ozonización catalítica homogénea en la eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas.

Tabla 1.7. Detalles más relevante de las publicaciones relacionadas con la ozonización catalizada homogénea.

| Sistema | Catalizador | Contaminantes | Condiciones experimentales | Observaciones | Ref. |
|-------------------------------------|--|---------------------|--|--|------|
| Ozono/H ₂ O ₂ | Sulfatos de Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ | * | Discontinuo; pH ácido | Estudio del efecto catalítico de varios cationes; se propone mecanismo de reacción | 172 |
| Ozono | Co ²⁺ | * | Discontinuo; pH ácido; 0°C | Estudio de mecanismo y cinética; pH ácido inhibe el proceso | 173 |
| Ozono | Co ²⁺ | Ácido acético | Discontinuo; pH ácido; 0°C | Estudio de mecanismo y cinética | 174 |
| Ozono | Co ²⁺ , Ti ²⁺ , Mn ²⁺ | Efluente secundario | Discontinuo y recirculación; pH 5-10, 30-60°C | Mejora en la eliminación de la DQO | 167 |
| Ozono | Fe ²⁺ | * | Discontinuo; pH ácido; 3·10 ⁻⁴ M O ₃ | Determinación de la estequiometría de reacción; propuesta de mecanismo; influencia de varios radicales | 175 |
| Ozono | Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ₂ O ₃ | Colorantes azoicos | Semicontinuo; flujo 100 L/h | Mejora la velocidad de decoloración | 168 |
| Ozono | Fe ²⁺ , Mn ²⁺ | * | Discontinuo, pH 5-8, | Determinación de la estequiometría de reacción y | 176 |

Capítulo 1. Introducción

| | | | | | |
|-------|--|-------------------------|--|---|-----|
| | | | 25°C, 1mg/L O ₃ | constante de velocidad | |
| Ozono | NOM | Mn ²⁺ | Discontinuo, 0.5-2 mg/L | Eliminación significativa de Mn ²⁺ ; influencia de la dosis de O ₃ | 177 |
| Ozono | Mn ²⁺ | Ácido Oxálico | Discontinuo y Semicontínuo (flujo 36 L/h); pH ácido; 20°C | Estudio cinético y determinación de la constante de velocidad; propuesta de mecanismo de reacción | 169 |
| Ozono | Fe ²⁺ | * | Reactor con parada de flujo; pH 0-2; 25°C; 1·10 ⁻⁴ -6·10 ⁻⁵ M O ₃ | Estudio cinético y determinación de la constante de velocidad al inicio del proceso; se propone mecanismo | 178 |
| Ozono | NOM | Mn ²⁺ , DQO | Contínuo; placa difusora | Se estudia la eficiencia del proceso en distintas aguas | 179 |
| Ozono | Mn ²⁺ | * | Discontinuo; pH 2-8; 4·5·10 ⁻⁵ M O ₃ | Se propone mecanismo de reacción | 180 |
| Ozono | Mn ²⁺ | Pirazina, ácido oxálico | Semicontínuo; pH 4; flujo 36 L/h | Complejo oxálico-Mn como catalizador | 181 |
| Ozono | Ag ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ | COT | Discontinuo; pH 7; flujo 1.5g O ₃ /h | Se identifican intermedios; mejora la reducción del COT con catalizador | 182 |
| Ozono | Mn ²⁺ | Atrazina | Semicontínua y recirculación; pH; 20°C | Incrementa considerablemente la eliminación de atrazina con Mn ²⁺ | 183 |
| Ozono | Mn ²⁺ | COT | Semicontínuo; pH 8; flujo 1.6g/ O ₃ /h | Con catalizador incrementa sensiblemente la eliminación de COT; se identifican intermedios | 184 |
| Ozono | Mn ²⁺ | Ácido pirúvico | Semicontínuo; pH 2-4; 25°C; flujo 36 L/h | Sólo elimina ácido pirúvico si se cataliza; efecto negativo del pH | 185 |
| Ozono | Mn ²⁺ | Atrazina, DQO | Semicontínuo y recirculación; pH 7; 20°C; 1 mg/L Mn ²⁺ | Ácidos húmicos mejoran la eliminación de atrazina; se propone mecanismo de reacción | 186 |
| Ozono | Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ | Clorobencenos | Semicontínuo; pH 7 | Presencia de catalizador mejora la eliminación del contaminante | 187 |

| | | | | | |
|-------------------------------------|--|-------------------------------------|---|--|-----|
| Ozono | Mn ²⁺ | Ácido glioxílico | Semicontínuo; pH 2-5.4; flujo 36 L/h | Se identifican intermedios de reacción; se propone mecanismo | 188 |
| Ozono | Mn ²⁺ | Ácido pirúvico | Semicontínuo; pH 1-3; flujo 36 L/h | Estudio cinético; similar comportamiento de Mn ²⁺ y Mn ⁴⁺ | 189 |
| Ozono | Mn ²⁺ | p-Nitrotolueno en anhídrido acético | Semicontínuo; pH ácido; flujo 10 ⁻² L/s | Determinación de la constante cinética e intermedios de reacción | 190 |
| Ozono/H ₂ O ₂ | Fe ²⁺ | Ácidos y colorantes | Semicontínua; 4-10.5; flujo 29mg O ₃ /min | Estudio cinético | 191 |
| Ozono | Nitratos de Pb ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ | Orto-clorofenol | Semicontínuo; pH 3; flujo mg O ₃ /min | Se propone mecanismo; se establece orden de actividad catalítica de los metales utilizados | 192 |
| Ozono | Co ²⁺ | Ácido oxálico | Semicontínuo; pH ácido; 20°C; flujo 24 L/h | Estudio cinético y determinación estequiométrica de reacción | 193 |
| Ozono | Co ²⁺ | * | Discontínuo; pH 1.6-8.4; 10 ⁻⁵ -2·10 ⁻⁴ M | Influencia del pH y dosis de O ₃ y catalizador; se propone mecanismo | 194 |
| Ozono | Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ | Ácido 1,3,6 trinaftalensulfónico | Discontínuo; pH 2, 7; 25°C; 1 meq/L catalizador | Se relaciona el potencial de reducción de los metales con su actividad como catalizador; mecanismo vía radicalaria | 195 |
| Ozono | Fe ³⁺ | Ácido oxálico | Semicontínuo; pH 2.5; 20°C, flujo 24 L/h | Mejora sensiblemente la eliminación de ácido oxálico; se propone mecanismo de reacción | 196 |
| Ozono | Mn ²⁺ , Cu ²⁺ | Fenol | Semicontínuo; pH 3 y 10 | Mejora la eliminación de fenol y COT con catalizador | 197 |

*Publicaciones sobre la descomposición del ozono en ausencia de contaminantes

Con el fin de solucionar los inconvenientes derivados del uso de catalizadores disueltos en el agua a tratar, se ha propuesto la utilización de catalizadores sólidos, de forma que sea más sencilla su retirada del efluente.

3.4.6.2. Ozonización catalítica heterogénea

La catálisis heterogénea es la que tiene lugar en sistemas con dos o más fases, siendo la más frecuente el empleo del catalizador en fase sólida y los reactivos en fase gaseosa o líquida. La mayoría de las publicaciones de este campo se han centrado en el estudio de reacciones en fase gaseosa, aunque en los últimos años se ha incrementado el número de investigadores que han dedicado su atención a las reacciones en fase líquida. Desde que Chen y col.¹⁹⁸ publicaron resultados sobre la ozonización catalítica heterogénea de algunos compuestos empleando Fe_2O_3 como catalizador, se han estudiado un gran número de catalizadores, entre ellos: óxidos metálicos¹⁹⁹, óxidos metálicos soportados^{200,201}, metales soportados²⁰², materiales mesoporosos²⁰³ o carbones activados²⁰⁴. En general, la actividad catalítica de estos catalizadores se basa, principalmente, en la generación de especies radicalarias como el radical hidroxilo; por ello, la eficiencia de la catálisis heterogénea en la descomposición del ozono vendrá influenciada, en gran medida, tanto por las características de la disolución (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.) como por las propiedades químicas y texturales del catalizador. De entre la gran cantidad de materiales que se han empleado como catalizadores heterogéneos, se pueden destacar cuatro grandes tipos:

- 1) Metales soportados.
- 2) Óxidos metálicos.
- 3) Óxidos metálicos soportados.
- 4) Carbones activados.

3.4.6.2.1. Metales soportados

Tras los primeros resultados publicados por Heinig y col.²⁰⁵, el uso de catalizadores basados en metales depositados sobre distintos soportes comenzó a ser objeto de estudio a finales de los años 90, existiendo, en la actualidad, mucha incertidumbre acerca del

mecanismo involucrado y de la influencia de las diferentes variables operacionales en este proceso. Los resultados obtenidos por Karpel Vel Leitner y col.²⁰⁶ indicaron que la adsorción de la materia húmica disuelta sobre la superficie del catalizador reduce la actividad catalítica de los catalizadores metálicos soportados sobre alúmina, mientras que los catalizadores soportados sobre TiO₂, donde apenas se produce adsorción de la misma, mostraron mejores rendimientos. El valor del pH de la disolución y el proceso de adsorción, aunque son importantes, no siempre son determinantes en la actividad del catalizador en el proceso de ozonización de contaminantes orgánicos; así, puede ocurrir que sea el método de síntesis del catalizador, y, en consecuencia, la estructura química del mismo, lo que controle la descomposición del ozono en radicales hidroxilo^{207,208}. Lin y col.²⁰⁹ han estudiado la actividad catalítica de más de 20 catalizadores (alúmina, sílice, carbones activados impregnados con metales, etc.) en la ozonización de ácido fórmico, llegando a la conclusión de que el proceso de transformación del ozono en radicales HO· está, principalmente, controlado por la velocidad de difusión del mismo en la superficie del catalizador. En la tabla 1.8 se exponen los catalizadores estudiados en los trabajos de investigación más representativos de esta área; en ella se recoge, también, otros aspectos de estas publicaciones como son: contaminantes estudiados, condiciones experimentales y algunas observaciones.

Tabla 1.8. Trabajos de investigación sobre ozonización catalizada con metales soportados.

| Sistema | Catalizador | Contaminantes | Condiciones experimentales | Observaciones | Ref. |
|---------------------------------|---|---|---|--|------|
| O ₃ , O ₂ | Ag/Al ₂ O ₃ | Microorganismos | Lecho fijo; 500 g de catalizador | Eliminación de bacterias y virus; fuerte interacción catalítica con el O ₂ disueto | 205 |
| O ₃ | Cu soportado en alúmina, anatasa y atapulgita, Ru/CeO ₂ | Compuestos orgánicos (COT), ácido succínico | Discontinuo; y semicontinuo (flujo 1.25 g O ₃ /h); 0.2-1.2 g/L catalizador | Demuestra la actividad catalítica de metales soportados; propone mecanismo por adsorción y/o ataque de radicales hidroxilo | 210 |
| O ₃ | Metales soportados en Al ₂ O ₃ , TiO ₂ y | Ácido salicílico, peptido, sustancias húmicas | Continuo (6.5 mg O ₃ /L) y semicontinuo; pH ácido | Incrementa la eliminación de COT con determinados contaminantes; baja adsorción en | 206 |

| arcilla | | | la superficie del catalizador | | |
|----------------|---|--|---|---|-----|
| O ₃ | Ru/CeO ₂ | Ácido succínico | Semicontínuo; pH 3.4; flujo 2.75·10 ⁻⁴ mol O ₃ /h; 0.8 g/L de catalizador | Alta mineralización de COT en catalizadores preparados por impregnación y reducción | 207 |
| O ₃ | Ru/CeO ₂ | Ácido succínico | Semicontínuo; pH 3.4; flujo 1.25 g O ₃ /h; 0.8-3.2 g/L de catalizador | Efecto de la estructura del catalizador con su eficiencia; moléculas orgánicas producen la sinterización del metal | 208 |
| O ₃ | Ru/CeO ₂ -TiO ₂ | Ácido cloroacético, ácido clorosuccínico | Semicontínuo; pH 2.6-3.6; flujo 15.6 L/h; 0.8 g/L de catalizador | Elevados porcentajes de eliminación de contaminantes | 211 |
| O ₃ | Cu/Al ₂ O ₃ | Alacloro | Semicontínuo; flujo 0.5 mg O ₃ /min | El uso de catalizador incrementa la mineralización de COT, la formación de cloruros y nitratos | 212 |
| O ₃ | Mg y Al sobre óxidos de Fe, Co, Ni y Cu | Fenol, ácido oxálico | Semincontínuo; pH 2; 20°C; flujo 200 mL/min; 1 g/L de catalizador | Identifica al ácido oxálico como producto de la ozonización del fenol; el ácido oxálico parece provocar pérdidas de Cu y Ni | 213 |

3.4.6.2.2. Óxidos metálicos

Dejando a un lado la estabilidad química, el parámetro más importante que determina la posibilidad de utilizar un óxido metálico como catalizador de la descomposición del ozono es su acidez o basicidad. Así, los centros activos de la superficie de un catalizador se localizan en aquellos grupos que actúan como ácidos de Brönsted o de Lewis, lo que estará condicionado, en gran medida, por el pH del medio. Los procesos de adsorción de los contaminantes orgánicos sobre la superficie del catalizador desempeñan un papel fundamental en la actividad catalítica del óxido, ya que: i) es el primer paso que tiene lugar en el mecanismo catalítico de descomposición del ozono, y ii) la afinidad del óxido metálico por determinadas especies inorgánicas presentes en la disolución (carbonatos, fosfatos, etc.) puede bloquear los sitios activos y reducir la eficiencia del catalizador.

Los investigadores de estos procesos han empleado un gran número de óxidos metálicos para estudiar la descomposición del ozono y/o la ozonización de contaminantes

orgánicos en disolución. De esta forma, a modo de ejemplo, el ácido oxálico fue degradado con éxito, mediante el uso de catalizadores como TiO_2 , MnO_2 y Al_2O_3 , por distintos investigadores^{199,214,215}. La optimización de las condiciones experimentales y los mecanismos de reacción han sido estudiadas por diversos autores (Tabla 1.9), llegando a proponer catalizadores de diversa naturaleza para lograr, o mejorar, la degradación de contaminantes orgánicos y alcanzar la mineralización de la materia orgánica disuelta presente en el agua tratada. En la Tabla 1.9 se discuten los trabajos de investigación más recientes relacionados con el uso simultáneo de ozono y óxidos metálicos en la eliminación de diferentes contaminantes de las aguas, así como las principales conclusiones derivadas de cada uno de ellos.

Tabla 1.9. Bibliografía más reciente sobre ozonización catalizada con óxidos metálicos.

| Sistema | Catalizador | Contaminantes | Condiciones experimentales | Observaciones | Ref. |
|---------|---|-------------------------------|---|---|------|
| Ozono | Fe_2O_3 | Fenol, DQO, COT | Continuo; pH 4.3-6.3 | Alta eficiencia al eliminar fenol y DQO; se propone mecanismo | 198 |
| Ozono | CuO , Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , Co_2O_3 | Anilina, DQO | Semicontínuo; flujo 12 L/h; 55 g/L de catalizador | Buena actividad catalítica; lixiviación de catalizadores | 216 |
| Ozono | Óxidos de Mo, Zn, Sn, V, Ni, Co, Cu, Pb, Mn, Fe, Ce, Ag y Bi | * | Continuo; 25°C; flujo 0.15 L/min; 0.5 g de catalizador | Desactivación de ciertos óxidos debido a la posible adsorción de H_2O en los sitios activos | 217 |
| Ozono | $\alpha\text{-FeOOH}$ | Clorobenceno, bicarbonatos | Semicontínuo; flujo 0.2 L/min; 0.05-0.2 g/L de catalizador | Incrementa sensiblemente la eliminación de clorobenceno en presencia de catalizador | 218 |
| Ozono | MnO_2 | Ácido oxálico | Semicontínuo; pH 3-7, flujo 36 L/h; 0.25 g/L de catalizador | Mejores rendimientos al bajar el pH; reacción en la superficie | 199 |
| Ozono | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 2-clorofenol | Semicontínuo; pH 3- 9; flujo 18 mg O_3 /h; 2 | Estudio cinético; evolución de la toxicidad y COT | 219 |

Capítulo 1. Introducción

| | | | g/L de catalizador | | |
|-------|--|---|--|--|-----|
| Ozono | TiO ₂ | Ácido oxálico | Semicontínuo; pH 2.5, 5; 30°C; 5 g/L catalizador | Eliminación total de COT; se propone mecanismo de reacción orden cero | 214 |
| Ozono | Tierra, Fe(O), α-FeOOH | * | Contínuo; 5-50 g/L catalizador | Estudio de las variables operacionales; efecto de óxidos metálicos y NOM en el proceso | 220 |
| Ozono | FeOOH | NOM (COT) | Semicontínuo, pH 7, flujo 0.5 L/min; 10 g/L catalizador | Se propone mecanismo radicalario; mejora eliminación de COT | 221 |
| Ozono | Mn ²⁺ , β-MnO ₂ , α-MnO ₂ , MnSO ₄ | Ácido sulfosalicílico y propiónico | Semicontínuo, pH 1-8.5 | Estudio del efecto de pH y estado del Mn en la actividad catalítica | 222 |
| Ozono | óxidos metálicos mixtos, óxidos metálicos | Ácido p-clorobenzoico | Discontínuo (pH 7 y agua desionizada); semicontínuo (agua natural); 43 mg/L de catalizador | No hay catálisis en agua desionizada; óxidos de Co y Cu-Zn-Al catalizan en agua natural | 223 |
| Ozono | CuO-Al ₂ O ₃ | Fenol, clorofenol, nitrofenol | Reactor tubular; pH 3-11; 21°C; flujo 20 L/h; 0.25-2 g/L catalizador | Se identifican intermedios; el catalizador disminuye el consumo de ozono y aumenta la velocidad | 224 |
| Ozono | Alúmina perfluorada | Metil tert-butil éter, isopropil éter, etil tert-butil éter, tert-amil metil éter | Semicontínuo con y sin recirculación; pH 5; 10-60 g/L de catalizador | La alúmina no cataliza; se determina la constante cinética y se identifican los subproductos de reacción | 225 |
| Ozono | Al ₂ O ₃ | Ácidos oxálico, acético, salicílico y succínico | Discontínuo y semicontínuo (flujo 100 L/h); pH 5.5; 20-50 g/L de catalizador | El incremento de la eliminación depende del tipo de contaminante | 215 |
| Ozono | Al ₂ O ₃ | NOM (DQO) | Semicontínuo; pH 7-8; flujo 0.4 mg O ₃ /L; 75 g/L de catalizador | Incrementa la eliminación de NOM y disminuye la formación de subproductos de reacción | 226 |
| Ozono | TOCCATA® | Aguas residuales (DQO) | Semicontínuo; pH 7-8; flujo 40 mg O ₃ /L | Sensible mejora de la eliminación de DQO por oxidación y precipitación | 227 |

| | | | | | |
|-------|-------------------------------------|---|--------------------------|---|-----|
| Ozono | Lodo con metales y óxidos metálicos | * | Semicontínuo; pH 3; 25°C | Se estudia la viabilidad del uso del lodo como catalizador de la descomposición del ozono | 228 |
|-------|-------------------------------------|---|--------------------------|---|-----|

*Publicaciones sobre la descomposición del ozono en ausencia de contaminantes

3.4.6.2.3. Óxidos metálicos soportados

Con el fin de potenciar la actividad catalítica de los óxidos metálicos en el proceso de transformación del ozono en radicales HO[·], se estudió la posibilidad de aumentar el área superficial de los mismos soportándolos sobre alúmina, arcillas, sílice o zeolitas; sin embargo, debido al proceso de lixiviación de los mismos, los resultados obtenidos no fueron del todo satisfactorios. Según Copper y col.²²⁹, la presencia de una superficie heterogénea facilita la transferencia de ozono a la disolución y ayuda a su descomposición para generar especies radicalarias; gracias a ello, una gran número de compuestos orgánicos fueron degradados con mayor éxito cuando la ozonización se llevó a cabo en presencia de estos catalizadores soportados. Las principales conclusiones obtenidas, así como las condiciones experimentales en las que el proceso basado en el uso simultáneo de ozono y óxidos metálicos soportados ha sido aplicado en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas por diferentes grupos de investigación, se han recogido en la Tabla 1.10.

Tabla 1.10. Eliminación de contaminantes orgánicos mediante el sistema basado en el uso simultáneo de ozono y óxidos metálicos soportados.

| Sistema | Catalizador | Contaminantes | Condiciones experimentales | Observaciones | Ref. |
|---------|--|---|--|---|----------|
| Ozono | CuO, MnO ₂ , Pd, soportado sobre Al ₂ O ₃ | Fenol | Semicontínuo; pH 6-9; 20°C; flujo 1,43 L/min | Sin actividad catalítica | 230 |
| Ozono | Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | Fenol, hidroquinona, ácidos carboxílicos, | Semicontínuo; pH ácido | Actividad catalítica elimina más COT; no logra oxidar | 231, 232 |

Capítulo 1. Introducción

| | | aldehídos | | hidroquinona y fenol | |
|-------|--|---|--|--|----------|
| Ozono | Ag y Ni soportado sobre zeolita | * | Continuo; 25°C; flujo 0.15 L/min; 0.5 g de catalizador | Gran eficiencia de Ag para descomponer el O ₃ , no parece afectar el H ₂ O adsorbida | 217 |
| Ozono | TiO ₂ , TiO ₂ /Al ₂ O ₃ , TiO ₂ /arcilla | Ácido fúlvico, proteínas, disacáridos | Semicontínuo; pH 8; 30 g de catalizador | Alta eliminación de COT y contaminantes en presencia de catalizador | 233 |
| Ozono | MnO ₂ /Al ₂ O ₃ | * | Semicontínuo | La descomposición de O ₃ , en presencia de catalizador, es de orden 0 respecto al agua; propone mecanismo con intermedios superóxido y peróxido | 234 |
| Ozono | TiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Ácido fúlvico | Discontinuo; pH 7.5; 20°C; 10 g/L de catalizador | El uso de catalizador aumenta la mineralización | 235 |
| Ozono | Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , TiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Clorofenol, ácido oxálico, cloroetanol | Semicontínuo; flujo 24 mg O ₃ /(L·h) | El uso de catalizador aumenta la solubilidad y descomposición de O ₃ , mejorando la eliminación de contaminantes | 229 |
| Ozono | TiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Ácido húmico, agua natural de río (COT) | Semicontínuo; pH 7.2; flujo 0.4 g O ₃ /h; 2.5-10 g/L catalizador | Se identifican subproductos; incrementa la eliminación de COT a baja concentración de ácido húmico | 201, 236 |
| Ozono | V-O/SiO ₂ , V-O/TiO ₂ , MnO ₂ | Ácido sulfosalicílico | Semicontínuo, pH 3, flujo 0.67 L/min | Formación de ácido oxálico; mejora en la eliminación de COT y velocidad de reacción con catalizadores; MnO ₂ no cataliza | 237 |
| Ozono | Óxidos metálicos sobre Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ y SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ | * | Lecho fijo; flujo 0.175 L/min de disolución acuosa con O ₃ ; 1.5 g de catalizador | Propone mecanismo de descomposición de ozono; eficacia catalítica de metales nobles; efecto del catalizador | 238 |
| Ozono | MnO _x /Al ₂ O ₃ , MnO _x /SiO ₂ , MnO _x /TiO ₂ , | Benceno | Lecho fijo; flujo de gas de 0.25-1L/min; 20-75 mg/L de | Desactivación del catalizador y posterior regeneración a alta temperatura | 239 |

| | MnO _x /ZrO | | catalizador | | |
|-------|---|-------------------|--|---|-----|
| Ozono | TiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Ácido oxálico | Semicontínuo; pH 2.5; 10-40 °C; flujo 12-36 L/h; 1.25-3.75 g/L catalizador | El catalizador mejora notablemente la eliminación de contaminante; mecanismo Eley-Rideal; orden de reacción y energía de activación | 240 |
| Ozono | MnO _x /carbón activado | Nitrobenceno | Contínuo (flujo 0.075 L/h) y semicontínuo; pH 2-9 | Mayor actividad catalítica a pH ácido; se detecta la oxidación y adsorción de contaminantes en la superficie del catalizador | 241 |
| Ozono | MnO _x /Al ₂ O ₃ | Ciclohexano | Semicontínuo; flujo 0.5 L/min; 0.1 g/L de catalizador | Indica la formación de compuestos intermedios en la superficie del catalizador | 242 |
| Ozono | Óxidos de Co soportados en alúmina e hidrotalcita | Azul naftol negro | Semicontínuo; 25 °C; 30 L/h; 0.3 g/L de catalizador | Se estudian la lixiviación, dispersión del Co en los catalizadores y reutilización en 3 ciclos | 243 |

*Publicaciones sobre la descomposición del ozono en ausencia de contaminantes

3.4.6.2.4. Carbón activado

La textura porosa y la naturaleza química de los carbones activados los convierte en unos materiales idóneos para ser usados como adsorbentes, pero, por los mismos motivos, pueden actuar como catalizadores o como soportes de catalizadores²⁴⁴. Aunque el número de estudios enfocados al uso del carbón activado como catalizador, o como soporte de catalizadores metálicos, para reacciones en disolución acuosa es mucho menor que los orientados a estudiar su papel como adsorbente, en los últimos 10 años son muchos los investigadores que se están interesando por el papel catalítico del carbón.

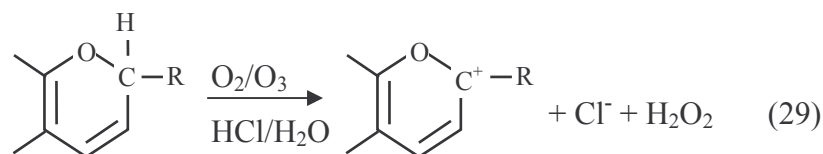
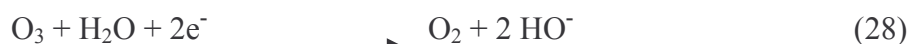
El uso combinado de ozono y carbón activado, en un mismo proceso, se presentó como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos. Hasta hace poco

tiempo, se pensaba que la mayor ventaja de adicionar carbón activado al sistema se debía a la alta capacidad de adsorción del mismo²⁴⁵; sin embargo, estudios realizados, recientemente, por Jans y Hoigné²⁴⁶ han mostrado que tanto el negro de carbón como el carbón activado catalizan la descomposición del ozono en fase acuosa. Estos autores han indicado que ambos tipos de carbón inician la reacción en cadena tipo radicalaria del ozono, que continúa en la fase acuosa acelerando la transformación del ozono en radicales hidroxilo libres.

Los resultados presentados por Zaror y col.²⁴⁵ ya mostraban que la estabilidad del ozono en disolución acuosa se reduce, drásticamente, debido a la presencia de carbón activado, sugiriendo que podía ser debido a una combinación de la descomposición catalizada por la superficie y la participación de los grupos superficiales del carbón activado. Así, los carbones activados con mayores características básicas que cuentan con electrones π en sus planos basales podrán actuar como bases de Lewis, produciendo la generación de iones hidroxilo (Reacción 27), especie que a su vez está implicada en la descomposición del ozono (Reacción 22).



Posteriormente, Rivera-Utrilla y col.²⁴⁷⁻²⁵⁰ profundizaron en el estudio de los sistemas ozono/carbón activado y demostraron que la química superficial del carbón activado, junto con sus características texturales, juega un papel muy importante en su comportamiento como catalizador del proceso de descomposición del ozono en radicales hidroxilo; así, estos autores comprobaron que son el sistema de electrones π deslocalizados presentes en los planos basales del carbón activado y los grupos básicos oxigenados (tipo pirona y cromeno) los responsables de este comportamiento²⁴⁷ (Reacciones 28 y 29).



En la tabla 1.11 se resumen los resultados de algunos de los trabajos más importantes relacionados con el uso simultáneo de ozono y carbón activado en los tratamientos de aguas. Para conseguir la optimización e implementación a gran escala de este sistema, de forma económica y eficiente, es necesario un estudio a nivel fundamental del mecanismo que opera en este proceso catalítico. A pesar de los intentos de distintos investigadores por dilucidar los posibles mecanismos que se llevan a cabo en la ozonización catalítica heterogénea^{210,251}, aún hoy, este aspecto no está del todo definido, ello es debido a la complejidad que entraña la simultaneidad de los procesos de oxidación y adsorción de los contaminantes y de los compuestos de degradación.

Tabla 1.11. Publicaciones más relevantes sobre ozonización catalizada con carbones activados.

| Sistema | Catalizador | Contaminantes | Condiciones experimentales | Observaciones | Ref. |
|---------|--------------------------|---|------------------------------|--|------|
| Ozono | Carbón activado granular | Fenoles | Semicontínuo; pH 2; 15-35 °C | Menor consumo de O ₃ con CA; el CA mejora la selectividad, pero no la constante de reacción | 245 |
| Ozono | Carbón activado | Hidrocarburos clorados, COD | Lecho fijo "ECCOCLEAR" | Combina ozonización catalizada con tratamiento biológico y nano filtración; baja influencia de los carbonatos como atrapadores | 252 |
| Ozono | Carbón activado | Aguas subterráneas, aguas residuales domésticas e | Lecho fijo "ECCOCLEAR" | Resultados de plantas industriales; ozonización catalizada requiere menos ozono | 253 |

Capítulo 1. Introducción

| | | | | | |
|-------|----------------------------------|---|---|--|-----|
| | | industriales | | y es efectivo en un gran rango de pH | |
| Ozono | Carbón activado, negro de carbón | p-Clorobenzoato, acetato, metanol | Discontinuo; 20 mg/L de catalizador | Proceso vía radicalaria; Efecto de inhibidores y promotores de la descomposición de ozono | 246 |
| Ozono | Carbón activado | Agua residual de textiles | Semicontínuo; flujo 60-360 L/h; columna de 200 g de CA | Estudio cinético y de la estabilidad y actividad del catalizador; elimina el color | 254 |
| Ozono | Carbón activado granular | 1,2 dihidroxibenceno | Lecho fijo; pH 2, 8; 25 °C; flujo 5 L/min; 4 g/L de catalizador | Reacción catalítica sólido-gas; incrementa el % de grupos oxigenados tras ozonizar el CA | 255 |
| Ozono | Carbón activado granular | * | Discontinuo; pH 2-9; 5-30 °C; 2 g/L de CA | Propone mecanismo; procesos heterogeneos y homogeneos simultáneamente; Influencia de variables y estudio cinético | 256 |
| Ozono | Carbón activado granular | Ácido 1,3,6 naftalentrissulfónico | Discontinuo; pH 2.3 | Mayor actividad catalítica de CA básicos y/o con metales en su materia mineral | 247 |
| Ozono | Carbón activado granular | Ácidos (mono,di,tri) naftalensulfónicos | Semicontínuo; pH 2-12; flujo 76 mg O ₃ /min; 0.5-2 g/L de CA | Estudio de la capacidad de adsorción y modificación química superficial del CA ozonizado | 248 |
| Ozono | Carbón activado granular | Ácidos (mono,di,tri) naftalensulfónicos | Semicontínuo; pH 2; flujo 76 mg O ₃ /min | Reduce la genotoxicidad de los productos de ozonización si se cataliza con CA | 257 |
| Ozono | Carbón activado granular | Ácido 1,3,6 naftalentrissulfónico | Discontinuo; pH 2.3; 2 g/L de catalizador | Identificación de intermedios; reducción de la actividad catalítica de CA al ozonizarse | 258 |
| Ozono | Carbón activado | Ácido pirúvico | Semicontínuo; pH 7.5; 20 °C; 2.5 g/L CA | Se determinan constantes de velocidad de reacción catalítica y no catalítica; la transferencia de masa de O ₃ es paso limitante a altas dosis de CA | 259 |
| Ozono | Carbón activado granular | * | Discontinuo; 22 °C; 1 g/L de catalizador | Mayor actividad catalítica de CA básicos y mayor área superficial; mayor descomposición del ozono al | 249 |

| | | | | | |
|--|--|--|--|---|-----|
| | | | | aumentar su concentración | |
| Ozono | Carbón activado granular, pellets | Ácido succínico | Semicontínuo; pH 7; 5, 15, 25°C; flujo 20-60 L/h; 10-20 g/L CA | Uso de CA permite casi la completa mineralización; reacción en 2 vías: agua y superficie del CA | 260 |
| Ozono | Carbón activado (0.1-0.3 mm) | * | Semicontínuo; pH 3-9; 25°C; 4-15 mg/L O ₃ ; 0.2 g/L CA | La oxidación del CA provoca que la química superficial sólo tenga importancia en primeros ciclos, después de ellos la química textural es más determinante | 261 |
| Ozono | Carbón activado | Agua de lluvia (DQO) | Columnas en línea; 100 g CA; 3 mg/L O ₃ | Optimización de la variables operacionales; Efecto sinérgico en el sistema O ₃ /CA/CAB | 262 |
| Ozono, ozono/H ₂ O ₂ | Carbón activado granular y polvo | Dodecibencensulfonato sódico | Discontínuo; pH 7; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M; 0.1 g/L de carbón activado | Efecto de variables operacionales (tamaño y dosis de CA, dosis de O ₃ , etc.); CA reduce el efecto de atrapadores de radicales | 263 |
| Ozono, ozono/H ₂ O ₂ | Carbón activado granular | Compuestos orgánicos e inorgánicos en agua natural de lago | Discontínuo; pH 7, 9; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M O ₃ ; 0.5 g/L CA | Eliminación de COT y microcontaminantes; rendimiento similar de O ₃ /GAC y O ₃ /H ₂ O ₂ en la generación de radicales HO [·] | 264 |
| Ozono | Aerogeles de carbón con Mn ²⁺ , Co ²⁺ y Ti ⁴⁺ | Ácido paraclorobenzoico | Discontínuo; pH 7; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M O ₃ ; 2.5-10 mg/L aerogel | Metales susceptibles de oxidarse con O ₃ mejoran la generación de radicales HO [·] ; muestras activadas (más básicas) son más eficientes | 265 |
| Ozono | Carbón activado granular | Benzotiazol | Semicontínuo; pH 2,7, 11; 15°C; flujo 54 L/h; 1 g/L CA | Propone mecanismo y determina constantes cinéticas; elevada contribución radicalaria en la eliminación del contaminante | 266 |
| Ozono | Fibra de carbón activado | Fenol | Semicontínuo; 25°C; flujo 1.5 L/min; 4 g/L FCA | Actividad catalítica notable en la eliminación de fenol; regeneración in-situ de ACF durante la ozonización, aunque modifica sus propiedades químicas y texturales | 267 |

| | | | | | |
|-------|--|------------------------------|---|---|-----|
| Ozono | Carbón activado granular | Polifenoles | Semicontínuo; pH 2.5, 5; 25°C; flujo 30 L/h; 10 g/L CA | Identificación de subproductos de reacción; mejora la eliminación de COT; generación de H ₂ O ₂ | 268 |
| Ozono | Carbón activado (0.1-0.3 mm), oxidado con HNO ₃ | Ácido oxálico, ácido oxámico | Semicontínuo; pH 3, 7; 25°C; flujo 0.15 L/min; 0.5 g/L CA | se estudia el efecto del pH, presencia de atrapadores de radicales y química superficial; propone mecanismo; mejor resultado con CA básicos | 269 |

*Publicaciones sobre la descomposición del ozono en ausencia de contaminantes

3.4.7. Procesos fotoquímicos

En la naturaleza es común encontrar compuestos que pueden descomponerse mediante reacciones fotoquímicas por aplicación de luz solar. Esta degradación depende de la longitud de onda de la radiación (λ), de la capacidad de absorción molar del compuesto (ϵ) y de su rendimiento cuántico (Φ)²⁷⁰. Estos parámetros están relacionados por la siguiente ecuación:

$$k_{\lambda} = 2.303 E_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \Phi_{\lambda} \quad (\text{II})$$

k_{λ} : Constante cinética de degradación a una determinada λ (s^{-1})

E_{λ} : Energía emitida por la fuente ($\text{Ein} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

ϵ_{λ} : Coeficiente de absorción del compuesto a la λ considerada ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Φ_{λ} : Rendimiento cuántico a la λ considerada. ($\text{M}^{-1} \cdot \text{Ein}^{-1}$)

La radiación más utilizada para la fotólisis es aquella con una λ comprendida entre 200-400nm; esta pertenece a la región del espectro ultravioleta. La estructura de la molécula determinará si ésta es capaz de absorber un tipo de radiación e incrementar su energía de forma que alcance un estado excitado, pudiendo llegar a la ruptura de enlaces y, por lo tanto, a su degradación.

En el caso de que los compuestos no lleguen a ser degradados por fotólisis directa, sigue existiendo la posibilidad de lograrlo mediante vía indirecta, por generación de radicales. El uso de estas tecnologías para un proceso de oxidación avanzada, frente a las no fotoquímicas, tiene múltiples ventajas:

- En ocasiones, algunos de los contaminantes sufren fotólisis directa.
- No es necesario añadir reactivos químicos.
- Reduce la cantidad requerida de ciertos oxidantes en sistemas combinados.
- Se ven afectados en menor medida por cambios drásticos de pH.

3.4.7.1. Fotólisis del agua con UV de vacío (UVV)

Estos sistemas utilizan fuentes de irradiación de longitudes de onda menores de 190 nm, lo que provoca la ruptura homolítica de enlaces químicos. A pesar de ello, su mayor efecto es la fotólisis del agua; al igual que ocurriera en la radiólisis, se originan radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno que oxidan/reducen, simultáneamente, a los compuestos presentes. Estos procesos tienen una alta eficiencia por la intensidad de la irradiación y por el amplio rango de absorción del agua a las longitudes de onda de trabajo. Este sistema se ha aplicado para degradar pesticidas²⁷¹, compuestos clorados²⁷² y otros microcontaminantes²⁷³.

3.4.7.2. Sistema UV/H₂O₂

La ruptura de la molécula de H₂O₂ mediante el uso de fotones tiene un gran rendimiento cuántico ($\Phi_{HO\cdot}=0.98$), por lo que produce, prácticamente, dos radicales por cada molécula de peróxido²⁷⁴. Un inconveniente a tener en cuenta es el bajo coeficiente de absorción molar del H₂O₂, lo que hace necesario establecer condiciones de flujo turbulento para evitar que zonas de la disolución queden sin tratar. El proceso

fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido (HO_2^-) si presenta una absorptividad mayor.

La baja sección eficaz de absorción del H_2O_2 podría compensarse aumentando la cantidad del reactivo, sin embargo; los radicales hidroxilo generados también pueden reaccionar con el peróxido, sobre todo si éste se encuentra en gran concentración. Por lo tanto, un exceso de H_2O_2 disminuye la eficiencia del proceso para la degradación de compuestos.



Este método es uno de los POA's más antiguos, y ha sido utilizado con éxito para la eliminación de todo tipo de contaminantes presentes en aguas, entre ellos los bencensulfonatos lineales²⁷⁵.

3.4.7.3. Sistema Foto-Fenton

Una modificación que presenta grandes posibilidades es la combinación del reactivo Fenton con radiación UV ^{276,277}. En este sistema, conocido como Foto Fenton, se potencia la eficacia del proceso debido a que se produce la reducción del Fe^{3+} , generado en el proceso de formación del radical HO^\cdot , pudiendo intervenir, nuevamente, en la generación del radical. Mailhot y col.²⁷⁸ aplicaron este sistema para estudiar la degradación del surfactante aniónico 4-dodecilsulfonato, y concluyeron indicando que este método es una alternativa a tener en cuenta para los tratamientos de aguas contaminadas con surfactantes.

3.4.7.4. Sistema UV/O₃

Aunque ya se ha demostrado el gran potencial que tiene la radiación ultravioleta para lograr la degradación de compuestos orgánicos, su combinación con el ozono es una opción muy atractiva con objeto de mejorar, aún más, la eficacia depurativa del tratamiento de las aguas. El proceso de ozonización acoplado con radiación ultravioleta es una de las técnicas de oxidación química más efectivas para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que es capaz de oxidar sustancias orgánicas a temperatura ambiente, con la consiguiente generación de productos inocuos para el ambiente. Al igual que el sistema O₃/H₂O₂, al someter el O₃ a radiación UV se provoca la generación de radicales hidroxilo en disolución²⁷⁹. Las reacciones implicadas en este proceso son las siguientes²⁸⁰.



Prengle y col.²⁸¹ fueron los primeros investigadores en comprobar la aplicación del sistema basado en el uso de O₃/UV con fines depurativos. Posteriormente, Glaze y col.^{282,283} analizaron la efectividad del sistema O₃/UV para la eliminación de microcontaminantes, realizando, también, estudios para determinar las reacciones que están implicadas en el mecanismo por el que transcurre este proceso²⁸⁴. Además, comprobaron que, para aquellos compuestos en los que la absorción de luz UV no produce su degradación, el comportamiento frente al proceso O₃/UV es muy similar al sistema O₃/H₂O₂²⁷⁴.

El sistema O₃/UV ha sido aplicado, especialmente, en la oxidación de derivados aromáticos^{285,286}, pero, posteriormente, también ha sido estudiado para la eliminación de

surfactantes²⁸⁷⁻²⁸⁹, pesticidas²⁹⁰ y otros compuestos orgánicos²⁹¹, mostrando una gran efectividad.

3.4.7.5. Fotocatálisis heterogénea

Una alternativa para generar radicales libres es llevar a cabo la fotólisis sobre la superficie de un semiconductor; ésta es la base de la fotocatálisis heterogénea, que consiste en la absorción, directa o indirecta, de energía radiante, visible o ultravioleta, por un sólido que, en su forma excitada, actúa como catalizador para producir reacciones de degradación de los compuestos situados en la interfase²⁹². Existen bastantes materiales semiconductores con las características apropiadas para ser empleados como fotocatalizadores; se eligen como tales a compuestos que, además de ser estables y económicamente asequibles, suelen requerir una radiación no demasiado energética, interesando, especialmente, aquellos que son activos con el espectro del visible. En bibliografía se pueden encontrar estudios de diferentes fotocatalizadores como TiO₂, ZnO, SnO₂, óxidos de Fe, WO₃, ZrO₂, CeO₂, ZnS y CdS; con todos ellos se han obtenido buenos resultados en la eliminación de numerosos contaminantes²⁹³⁻²⁹⁵.

La necesidad de retirar el Fe al final del proceso Fenton ha conducido a la fijación del mismo en una matriz sólida, lo que convierte a este proceso en un sistema heterogéneo. Cuzzola y col.²⁹⁶ evaluaron el empleo de varios catalizadores de hierro para la oxidación de una mezcla comercial de LAS, proponiendo un catalizador de Fe(III) soportado sobre sílice como una alternativa interesante; con éste se lograron rendimientos aceptables de mineralización, a la vez que permitía ser reciclado.

Una vez más, la combinación de estos sistemas catalíticos con el ozono surgió como una alternativa para mejorar los tratamientos. De esta forma, a mediados de la década de los 90, comenzaron a plantearse los primeros trabajos en este campo y, con el tiempo, el

uso simultáneo de ozono y fotocátalisis fue objeto de estudio de numerosos investigadores para establecer el mecanismo que rige las reacciones en este tipo de procesos. En la tabla 1,12 se recoge información acerca del tipo de contaminante, las condiciones experimentales y las principales conclusiones de las publicaciones más representativas relacionadas con la aplicación de los sistemas UV, en presencia y ausencia de ozono, reactivo fenton y/o catalizadores sólidos en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas; en la mayoría de las publicaciones se ha usado TiO₂ como catalizador sólido.

Tabla 1.12. Aplicación de los sistemas basados en UV en presencia y ausencia de O₃, reactivo Fenton y catalizadores en la eliminación de contaminantes de las aguas.

| Sistema | Catalizador | Contaminantes | Condiciones experimentales | Observaciones | Ref. |
|--|--|--------------------------------|--|--|------|
| O ₃ , H ₂ O ₂ , UV, O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ , O ₃ /UV/H ₂ O ₂ | | Compuestos fenólicos | Semicontínuo; pH 8; 17°C; flujo 1-1.5 L/min; Lámpara de baja presión (254nm) | Tratamientos sin ozono son menos eficientes en la eliminación de los contaminantes | 297 |
| UV, UV/TiO ₂ , UV/Fenton | TiO ₂ (Degussa P25) | Diferentes aguas residuales | Semicontínuo; 25°C; Lámpara Hg media presión 400 W; 2 g/L de catalizador; | Mejor rendimiento de las experiencias catalizadas;. proceso Fenton más rentable que UV | 298 |
| O ₂ /UV/cat | Ag/ZnO | Efluente textil | Semicontínuo; pH 3- 7; Lámpara Hg media presión 125 W; flujo 10 mL/min | Eliminación total de la toxicidad de ciertos efluentes, pero escasa reducción del TOC | 299 |
| O ₂ /UV/cat | TiO ₂ (Degussa P25), ZnO | Colorantes | Semicontínuo; pH 5; 20°C; Lámpara Hg media presión 125 W; flujo gas 10 mL/min; 0.8 g/L catalizador | Alta mineralización; mejor actividad catalítica del ZnO; efecto sinérgico entre TiO ₂ y ZnO | 300 |
| UV/TiO ₂ | TiO ₂ | Ácido fórmico | Discontínuo con recirculación; pH 3.8; | Mejor rendimiento en el uso combinado; determinación de | 301 |

Capítulo 1. Introducción

| | | | | | |
|--|--------------------------------|--|--|--|-----|
| | | | 20°C; Lámpara 6W | constantes de reacción | |
| UV/H ₂ O ₂ , | | 2-metil bezimidazol cabamato | Discontinuo; Lámpara Hg baja presión | Determinación de constantes de velocidad de reacción radiacalarías (hidroxilo y carbonato); identificación de productos de degradación | 302 |
| O ₃ /UV | | Ácido oxálico | Semicontínuo; pH 7; 1.5 L/min; Lámparas UV 3-9-10-6 E/L-s | Propuesta de modelo cinético; estudio del efecto de variables operacionales | 303 |
| O ₂ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ (Degussa P25) | Tetraciclinas | Semicontínuo; flujo 0.2L/min; 3 Lámparas de diferente potencia; 0.5-1 g/L catalizador | No se observa degradación en ausencia de TiO ₂ ; mineralización significativa tras usar catalizador | 304 |
| O ₃ , H ₂ O ₂ , UV, O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ , | | Diazinon | Discontinuo; pH 2-9; 20-40°C; Lámpara Hg baja presión 15W | Estudio cinético y comparación entre sistemas; determinación de rendimientos cuánticos y constantes de reacción | 305 |
| UV, O ₃ /UV, O ₃ /TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ | Ácido acético, ácido monocloroacético, fenol, dimetil-2,2,2-tricloro-1-hidroxiethylfosfato | Semicontínuo; Lámpara de Hg baja presión 6 W | Proposición del mecanismo de reacción; detección de ácidos fórmico, acético, glicoxílico y glicólico como intermedios de reacción | 306 |
| O ₃ , UV/TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ | Ácido 2,4-dicloro fenoxiacético | Semicontínuo; pH 3-11; 18-22°C; flujo 1-220 mg O ₃ /L; lámpara 20W | Estudio de la cinética y variables operacionales; O ₃ /UV mejora eficiencia de tratamiento; identificación de intermedios de reacción | 307 |
| O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ | Anilina | Semicontínuo; pH 3; 25°C; flujo 5·10 ⁻⁴ mol O ₃ /min; Lámpara Hg media presión 125 W; 2 g/L de catalizador | Proposición de mecanismo de reacción; el uso simultáneo de O ₃ /UV/TiO ₂ es más eficiente que O ₃ y UV/TiO ₂ en paralelo | 308 |
| O ₃ , O ₃ /UV, UV/TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ (Degussa P25) | Alquilaminas, alcanolaminas, compuestos | Semicontínuo; pH 6.5; 20°C; flujo 35 L/h; Lámpara Xe | Proposición de mecanismo de reacción; identificación de productos intermedios de | 309 |

| | | | | | |
|--|--------------------------------------|--|--|---|-----|
| | | nitrogenados heterocíclicos y aromáticos | 450 W; 0-3 g/l de catalizador | reacción; estudio del efecto de la estructura y concentraciones en la velocidad de reacción | |
| UV/TiO ₂ , O ₃ /UV, O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ Degussa P25 | Piridina; ácido monocloroacético | Semicontínuo; pH 3; 20°C; flujo 20 L/h; Lámpara UV; 0.5g/L catalizador | Proposición de mecanismo de reacción; rendimiento muy superior del sistema basado en O ₃ /UV/TiO ₂ | 310 |
| O ₃ , UV/TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ Degussa P25 | Efluente textil | Semicontínuo; pH 11; flujo 6 L/h; Lámpara Hg alta presión 125 W; 0.1 g/L catalizador | Determinación de la toxicidad y COT y color del efluente en función del tiempo de tratamiento | 311 |
| O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ | 4-clorobenzaldehído | Semicontínuo; pH 6; flujo 1 L/min; Lámpara Hg baja presión 10 W; 1 mg/mL de catalizador | Mayor eficiencia del sistema combinado; detección de subproductos de degradación | 312 |
| UV/TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ , UV/Fenton | TiO ₂ (Degussa P25) | 2-dimetil-pirazina, ácido monocloroacético | Semicontínuo; Lámpara Hg alta presión 125W | Propuesta de disyuntiva en el mecanismo: UV promueve electrones en TiO ₂ o reacción generación de radicales | 313 |
| O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ (Degussa P25 y BDH) | Cianuros | Semicontínuo; pH 11.3; 20°C; Lámpara Hg media presión 400 W | Estudio cinético y mecanismo; se forma carbonato, cianato y nitrato; fuerte interacción O ₃ /TiO ₂ | 314 |
| O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV/TiO ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ | Agua residual | Semicontínuo; pH 4.4; flujo 500 L/h; Lámpara de Hg (200-280 nm); 2 g/L de catalizador | O ₃ /H ₂ O ₂ /UV/TiO ₂ es el único capaz de lograr una reducción apreciable de COT; tras el tratamiento se mejora la digestión anaerobia y la producción de CH ₄ | 315 |
| UV/TiO ₂ , O ₃ , O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ | Ácido fórmico | Semicontínuo; pH 2-12; 10-50°C; flujo gas 5·10 ⁻³ m ³ /min; Lámpara 6W | Los efectos difusionales empeoran el rendimiento | 316 |
| O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ | Cianuros | Contínuo; pH 10; | Se propone mecanismo e | 317 |

Capítulo 1. Introducción

| | | | | | |
|--|---|--|--|--|---------------------|
| | | | flujo gas 4 L/min; Lámpara de baja presión 40 W | identifica productos; reutiliza el efluente para obtener agua desionizada | |
| O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ (Degussa P25 , SG) | Fenol | Semicontínuo; 25°C; flujo 2.1 mg O ₃ /L; Lámpara de Hg (220-380nm); 15 g/L de catalizador | Detección de intermedios; mejora de la mineralización con el uso del sistema combinado | 318 |
| O ₂ , O ₃ , O ₃ /UV, UV/TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ | Carbón-TiO ₂ | Catecol | Semicontínuo; Lámpara de baja presión 15 W | Determinación de la constante de velocidad y orden de reacción; mayor eficacia del sistema O ₃ /UV/TiO ₂ al eliminar COT | 319 |
| O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ (Degussa P25) | Ácido húmico | Semicontínuo; flujo 4.8 mg O ₃ /min; Lámpara 125 W; 0.25-1 g/L de catalizador | Estudio cinético; UV suple la escasa capacidad del O ₃ de eliminar materia orgánica; estudio de adsorción del contaminante sobre el catalizador | 320, 321, 322 |
| O ₃ , O ₃ /UV, UV/TiO ₂ , O ₂ /UV/TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ (Degussa P25) | Ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico | Semicontínuo; pH 2; 25°C; flujo 0.9 L/min; Lámpara de Hg media presión 6 W; 1 g/L catalizador | Identifica intermedios; mejor rendimiento del proceso combinado que ozono o fotocatálisis por separado | 323 |
| O ₃ /Foto fenton, O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ (Degussa P25) | Alacloro, atrazina, diuron, isoproturon, pentaclorofenol | Semicontínuo; pH 3, 7; 25°C; flujo 1.6 g O ₃ /h; Lámpara UVA 6W; 0.25 g/L de catalizador | Sistema Fotofenton (orden 1) presenta mejores resultados que O ₃ /UV/TiO ₂ (orden 0) | 324 |
| O ₃ /UV, O ₃ /TiO ₂ , O ₃ /V-O/TiO ₂ | TiO ₂ , V- O/TiO ₂ | Ácido sulfosalicílico | Semicontínuo; pH 4, 7, 9; 20°C; Lámpara (254 nm) 14 W; 1.6 g/L de catalizador | Mayor eficiencia en eliminación por el sistema O ₃ /V-O/TiO ₂ ; mantiene la actividad incluso en presencia de carbonatos | 325 |
| O ₃ , O ₃ /TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ , O ₃ /UV, UV, UV/TiO ₂ | TiO ₂ (Degussa P25) | Fenol, p-clorofenol, p- nitrofenol | Semicontínuo; pH 5- 6; flujo 51 L/h; Lámpara de Hg alta presión 700 W; 1.5 g/L catalizador | Estudio cinético e identificación de intermedios; determinación de constantes de reacción | 326 |

| | | | | | |
|---|------------------|--------------------|--------------------------------|--|-----|
| O ₃ , UV/TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ | TiO ₂ | Agua con fungicida | Semicontínuo; Lámpara UV 6W | Efecto sinérgico; el sistema O ₃ /UV/TiO ₂ elimina compuestos orgánicos e inhibe la germinación de hongos | 327 |
|---|------------------|--------------------|--------------------------------|--|-----|

4. OBJETIVOS DE LA TESIS

El trabajo de investigación realizado en esta tesis tiene como fin profundizar en el estudio de diferentes procesos de tratamientos de aguas como son: adsorción sobre carbones activados, degradación mediante diferentes oxidantes, ozonización catalizada con carbón activado y fotooxidación. Esta tesis doctoral se enmarca dentro del proyecto de investigación “*Eliminación de surfactantes y compuestos aromáticos mediante el uso de materiales carbonosos en los procesos de adsorción, ozonización y fotooxidación*” (CTQ2004-07783-C02-01), financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia y los fondos FEDER, llevado a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

A lo largo del primer capítulo de la Tesis, se ha descrito la problemática que supone la contaminación del agua para el medioambiente y los seres vivos, indicando los diferentes tipos de polución que pueden producir los efluentes líquidos vertidos al entorno acuático. De entre todos los posibles contaminantes, para realizar esta Tesis Doctoral, se ha prestado atención a los surfactantes, un conjunto de compuestos orgánicos artificiales, con propiedades tensioactivas, que son utilizados, en la actualidad, de forma masiva. Esta investigación se ha centrado en la familia de los alquilbencensulfonatos, concretamente en el dodecibencensulfonato sódico (SDBS), seleccionado como contaminante modelo por su amplio rango de aplicación en la industria y en el uso doméstico.

De acuerdo con lo expuesto, el objetivo global que persigue esta Tesis es estudiar las posibilidades que presentan los tratamientos de aguas más significativos en la eliminación del SDBS. Entre los tratamientos estudiados destacan:

- Adsorción sobre carbones activados

- Oxidación mediante el uso de hipoclorito sódico, dióxido de cloro, permanganato potásico y reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Ozonización en presencia y ausencia de catalizadores
- Fotooxidación

Este objetivo global se ha conseguido abordando los siguientes objetivos específicos:

- Revisión bibliográfica acerca del papel del SDBS como contaminante de las aguas y de los principales tratamientos de efluentes líquidos. Se ha hecho especial hincapié en los tratamientos objeto de estudio de esta tesis.
- Caracterización de los carbones activados. La determinación de las características químicas y texturales de los carbones activados es un factor esencial para poder justificar su comportamiento como adsorbente en los procesos de adsorción del SDBS, o como catalizador en los procesos de ozonización.
- Estudio de los procesos de adsorción del SDBS sobre carbones activados. En primer lugar se determinaron las cinéticas y las isothermas del proceso de adsorción, evaluando la influencia de distintos parámetros (pH de la disolución, presencia de electrolitos o microorganismos). Estos resultados son esenciales para llevar a cabo la aplicación directa del proceso de adsorción en los sistemas depurativos. Adicionalmente, estos resultados son necesarios para explicar y cuantificar la contribución de la adsorción de SDBS en el sistema combinado ozono/carbón activado. Un apartado muy importante dentro de este objetivo ha sido el estudio de la bioadsorción del SDBS.
- Análisis comparativo de los sistemas de oxidación tradicionales con los procesos de oxidación avanzada en la eliminación del SDBS presente en las aguas. Este estudio es importante puesto que va a permitir comparar la capacidad para degradar al SDBS por parte de los sistemas más comunes aplicados en el

tratamiento de aguas (hipoclorito, dióxido de cloro, permanganato, ozono y radiación UV), con los que se encuentran en desarrollo (O_3 /catalizador y reactivo Fenton).

- Evaluación de la toxicidad del SDBS y de los productos de degradación generados en los diferentes tratamientos. Este parámetro es de gran importancia para evaluar la eficacia de los sistemas de tratamiento estudiados, ya que, en ocasiones, los productos obtenidos pueden resultar más perjudiciales que los compuestos de partida.
- Ozonización del SDBS catalizada por carbón activado. Se ha llevado a cabo un análisis exhaustivo de este sistema de tratamiento de aguas, estudiando, en profundidad, la influencia de las variables operacionales (dosis de carbón activado, tamaño de partícula del carbón, dosis de ozono, presencia de especies atrapadoras de radicales, pH del medio, características químicas y texturales del carbón). Además, también se han estudiado las cinéticas de reacción y se ha hecho un seguimiento de la mineralización de la materia orgánica disuelta.
- Estudio de la influencia de la materia orgánica natural en los procesos de ozonización del SDBS. La presencia de esta materia en el medio es un factor decisivo en los procesos de oxidación avanzada, ya que en el agua puede actuar de forma beneficiosa o perjudicial según su composición. El objetivo que se pretende conseguir en este apartado, es determinar el efecto que produce la presencia de distintos ácidos orgánicos (gálico, tánico y húmico), especies comúnmente presentes como componentes de esta materia orgánica natural, en los procesos de adsorción y ozonización del SDBS.

La exposición y el desarrollo de estos objetivos específicos se ha realizado en los siguientes capítulos:

- Introducción: Contaminación del agua. Surfactantes. Sistemas de tratamiento de aguas.
- Adsorción de dodecilsulfonato sódico en carbones activados. Cinéticas de adsorción
- Adsorción/Bioadsorción de dodecilsulfonato sódico en carbones activados. Isotermas de adsorción
- Eliminación de dodecilsulfonato sódico mediante oxidantes tradicionales y procesos de oxidación avanzada
- Ozonización del dodecilsulfonato sódico. Comparación de los sistemas O_3 , O_3/H_2O_2 y $O_3/Carbón$ activado
- Influencia de la materia húmica presente en el medio en la ozonización del dodecilsulfonato sódico

Parte de los resultados obtenidos en esta tesis han sido publicados en los siguientes artículos científicos:

- Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M., *Carbon*, 43 (14), 3031-3034 (2005).
- Rivera-Utrilla J., Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Bautista-Toledo I., Ferro-García M., *Water Research*, 40, 1717-1725, (2006).
- Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M., Poyatos-García J.A., *Tecnología del Agua*, 282, 74-7, (2007).
- Bautista-Toledo M.I., Méndez-Díaz J.D., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Ferro-García M.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 317, 11-17, (2008).

Los resultados más destacados se han presentado, también, en las siguientes reuniones científicas:

- *XXVII Reunión Ibérica de Adsorción, Oporto (Portugal), 2004.*
- *Carbon 2005, Gyeongju (Korea), 2005.*
- *Internacional Ozone Association World Congreso, Estrasburgo (Francia) 2005.*
- *XXX Reunión Bienal de la RSEQ, Lugo (España), 2005.*
- *VIII Reunión del Grupo Español del Carbón, Baeza (España), 2005.*
- *1er Congreso Andaluz de Desarrollo Sostenible/V Congreso Andaluz de CCAA, Granada (España), 2006.*
- *Carbon 2006, Aberdeen (Escocia) 2006.*
- *XII Reunión Plenaria de Química Inorgánica, Barcelona (España), 2006.*
- *IX Reunión del Grupo Español del Carbón, Teruel (España), 2007.*

5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Doménech, X.; Peral, J., Química ambiental de sistemas terrestres, Ed. Reverté, Barcelona (2006).
- ² Pérez López, J.A.; Espigares García, M., Estudio sanitario del agua, Universidad de Granada, Granada (1995).
- ³ Moriarty, F., Ecotoxicology: A study of pollutants in ecosystems, 2nd edn, Academia Press, London. (1990).
- ⁴ Kiely, G., Ingeniería Ambiental: Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión, 1ª edición, Mc Graw Hill, Madrid (1999).
- ⁵ Ciaccio, L.L., Water and Water Pollution Handbook, Marcel Dekker, New York (1971).
- ⁶ Levine A.D., Tchobanoglous G., Asano T., Characterization of the size distribution of contaminants: treatment and reuse applications, 57, J. Water Poll. Control Fed. (1985).
- ⁷ Eckenfelder W.W., Industrial Water Pollution Control, Mc Graw Hill, New York (1989).
- ⁸ Manahan S.E., Introducción a la química ambiental, Ed. Reverté, Barcelona (2007).
- ⁹ Cohn P.D., Cox M., Berger P.S., Water quality & treatment: A handbook of community water supplies (Health and Aesthetic aspects of water quality), McGraw-Hill, New York (1999).
- ¹⁰ García Domínguez J.J., in: Tensioactivos y detergencia, Ed. Dossat, Madrid (1986).
- ¹¹ West C.C., Harwell J.H., Surfactants and subsurface remediation, Env. Sci. Tech., 26 (12), 2324-2330 (1992).
- ¹² William N., Fundamentals of Detergency, Reinhold, New York (1950).
- ¹³ Koga M., Yamamichi Y., Nomoto Y., Irie M., Tanimura T., Yoshinaga T., Rapid determination of Anionic surfactants by improved spectrophotometric method using methylene blue, Analytical Sciences, 15, 563-568 (1999).

- ¹⁴ Ash M., Ash I., Handbook of Industrial Surfactants, Chemical Publishing Company, New York, (2000).
- ¹⁵ Patterson H.T., Grindstaff T.H., Surface characteristics of fibers and textiles, Part II, Marcel Dekker, New York (1977).
- ¹⁶ Rubingh D.N., Surfactant Science Series, vol 37: Cationic Surfactants-Physical Chemistry, Marcel Dekker, New York (1991).
- ¹⁷ Dur J.C., Rama R., Parola H., Chaplain V., Heterogeneous dissolution of benzo(1)pyrene by surfactant solutions, Colloids and surfaces A, 162, 249-257 (1999).
- ¹⁸ Quan C., Khoe G., Bagster D., Adsorption of sodium lauryl sulphate onto arsenic-bearing ferrihydrite, Wat. Res., 35 (2), 478-484 (2001).
- ¹⁹ Pavan P.C., Crepaldi E.L., Valim J.B., Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides, J. Colloid Interface Sci., 229 (2), 346-352 (2000).
- ²⁰ Hoelt C.E., Zollars R.L., Adsorption of single anionic surfactants on hydrophobic surfaces, J. Colloid Interface Sci., 177(1), 171-178 (1996).
- ²¹ Scamehorn J.F., Harwell J.H., Surfactant base treatment in aqueous process streams, Surfactant Science Series, 28 (Surfactants Chemical/Process Engineering), 77-125 (1988).
- ²² Hirsch E., Strukturelemente von Alkylbezoesulfonaten und ihr Einfluss auf das Verhalten von Fischen, Wass. 30, 249-259 (1963).
- ²³ Abel P.D., Toxicity of synthetic detergents to fish and aquatic invertebrates, Journal of Fish Biology, 6, 279-298 (1974).
- ²⁴ Thayer A.M., Soaps and detergents, Chem.Eng. News, 71, 26-47 (1993).
- ²⁵ De Almeida J.L.G., Dufaux M., Ben Taarit Y., Naccache C., Linear Alkylbenzene, J.Am. Oil. Chem. Soc., 71, 675-694 (1994).
- ²⁶ The Merck Index (11th Ed.), Merck & Co. Inc., New Jersey (1989).
- ²⁷ Barbieri E., Rocha de Oliverira I., Serralheiro P.C.S, The use of metabolism to evaluate the toxicity of dodecil benzen sodium sulfonate (LAS-12) on the *Mugil*

platanus (mullet) according to the temperature and salinity, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 277, 109-127 (2002).

²⁸ Tabor C.F., Barber L.B., Fate of Linear Alkylbenzene Sulfonate in the Mississippi River, *Env. Sci. Tech.*, 30, 161-171 (1996).

²⁹ Rubio J.A., González-Mazo E., Gómez-Parra A., Sorption of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) on marine sediment, *Marine Chemistry*, 54, 171-177 (1996).

³⁰ Sáez M., Gómez-Parra A., González-Mazo E., Bioconcentration of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates in marine algae, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371, 486-490 (2001).

³¹ Bester K., Theobald N., Schröder H.Fr., Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea, *Chemosphere*, 45, 817-826 (2001).

³² Petrovic M., Fernández-Alba A.R., Borrul F., Marce R.M., Mazo E.G., Barcelo D., Occurrence and distribution of non ionic surfactants, their degradation products, and linear alkylbenzene sulfonates in coastal waters and sediments in Spain, *Env. Tox. & Chem.*, 21, 37-46 (2002).

³³ González Mazo E., Quiroga J.M., Sales D., Gomez-Parra A., Levels of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) in waters and sediments of the coastal ecosystems of the Gulf of Cádiz, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 59 (1-4), 77-87 (1997).

³⁴ Field J.A., Barber L.B., Thurman E.M., Moore B.L., Lawrence D.L., Peake D.A., Fate of alkylbenzenesulfonate and dialkyltetralinsulfonates in sewage-contaminated groundwater, *Env. Sci. Tech.*, 26, 1140-1148 (1992).

³⁵ Kimerle R.A., Swisher R.D., Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation, *Wat. Res.*, 11, 31-37 (1977).

³⁶ Brunner P.H., Capri S., Marcomini A., Giger W., Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment, *Wat. Res.*, 22, 1465-1472 (1988).

- ³⁷ Giger W., Alder A.C., Brunner P.H., Marcomimi A., Siegrist H., Behavior of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge-treated soil, *Tenside Surfactants & Detergents*, 26(2), 95-100 (1989).
- ³⁸ Wild S.R., Jones K.C., The effect of sludge treatment on the organic contaminant content of sewage sludges, *Chemosphere*, 19, 1765-1777 (1989).
- ³⁹ Carlsen L., Metzton M-B., Kjelsmark J., Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the terrestrial environment, *The Science of the Total Env.*, 290, 225-230 (2002).
- ⁴⁰ Kuhnt G., Behaviour and fate of surfactants in soil, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1813-1820 (1993).
- ⁴¹ Waters J., Holt M.S., Matthijs E., Fate of LAS in sludge-amended soils, *Tenside Surfactants & Detergents*, 26, 129-135 (1989).
- ⁴² Lechuga M.M., Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales, Tesis Doctoral del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada (2005).
- ⁴³ Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas.
- ⁴⁴ Perry R.H. y Green D., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw Hill, New York, (1984).
- ⁴⁵ Metcalf & Eddie, *Waste Water Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw Hill Inc., New York, (1991).
- ⁴⁶ Deitz V.R., *Bibliography of Solid Adsorbents*, National Bureau of Standards, Washington D.C. (1944).
- ⁴⁷ Hassler J.W., Goetz J.W., *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York: Interscience Encyclopedia, 881-899 (1948).
- ⁴⁸ Hassler J.W., *Active Carbon*, Chemical publishing, New York (1951).
- ⁴⁹ Hassler J.W., *Activated Carbon*, Chemical Publishing, New York (1963).
- ⁵⁰ Mattson J.S., Mark H.B. Jr., *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from solution*, Marcel Dekker, New York (1971).

- ⁵¹ Radovic L.R., Moreno-Castilla C. y Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, en *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker: New York, 227-403 (2001).
- ⁵² Gregg S.J. y Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press. London (1982).
- ⁵³ Stoeckli H.F., Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, *Carbon*, 28, 1-6 (1990).
- ⁵⁴ Rodriguez-Reinoso F. y Linares-Solano A., Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods en *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 21, Ed. P.A. Thrower, New York: Marcel Dekker, 213-310 (1994).
- ⁵⁵ Wigmansa T. en *Carbon and Coal Gasification*, Ed. J.L. Figueiredo y J.A. Moulijn. Martinus Nijhoff. Dordrecht (1986).
- ⁵⁶ Boehm H.P., Chemical identification of surface groups, *Advances in Catalysis*, 16, 179-274 (1966).
- ⁵⁷ Puri B.R. Surface complexes on carbon, en *Chemistry and Physics of carbon*, Vol. 6, Ed. P.L. Walker Jr. Marcel Dekker. New York (1970).
- ⁵⁸ Carrasco-Marín F., Rivera-Utrilla J., Joly J.P. y Moreno-Castilla C., Effects of ageing on the oxygen surface complexes of an oxidized activated carbon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 2779-2782 (1996).
- ⁵⁹ Sutherland, I., Sheng E., Braley R.H. y Freakley P.K., Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces, *Journal of Materials Science*. 31, 5651-565 (1996).
- ⁶⁰ Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Maldonado-Hódar F.J. y Rivera-Utrilla J., Effects of non-oxidant and oxidant acid treatment on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, *Carbon*, 36, 145-151 (1998).
- ⁶¹ Leon y Leon C.A. y Radovic L.R., Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces en *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.A. Thrower, Vol. 24, Marcel Dekker: New York, 213-310 (1994).
- ⁶² Garten V.A. y Weiss D.E., Ion and electron-exchange properties of activated carbon in relation to its behaviour as a catalyst and adsorbent, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 7, 69-78 (1957).

- ⁶³ Voll M. y Boehm H.P., Basische oberflächenoxide an kohlenstoff-IV. Chemische reaktionen zur identifizierung der oberflächgruppen, *Carbon*, 9, 481-488 (1971).
- ⁶⁴ Montes-Morán, M.A., Menéndez J., Fuente E. y Suárez D., Contribution of the basal planes to carbon basicity: An ab initio study of the H_3O^+ - π interactions in cluster model, *J. Phys. Chem. B.*, 102, 5595-5601 (1998).
- ⁶⁵ Fabish T.J. y Schleifer D.E., Surface chemistry and the carbon black work function, *Carbon*, 22, 19-38 (1984).
- ⁶⁶ Papirer E., Li S. y Connet J.B., Contribution to the study of basic surface groups on carbons, *Carbon*, 25, 243-247 (1987).
- ⁶⁷ Coughlin R.W. y Ezra F.S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 2, 291-298 (1968).
- ⁶⁸ Mahajan O.P., Moreno-Castilla C. y Walker P.L., Surface treated activated carbon for removal of phenol from water, *Sep. Sci. Technol.*, 15, 1733-1752 (1980).
- ⁶⁹ Radovic L.R., Silva I.F., Ume J.I., Menéndez J.A., Leon y Leon C.A. y Scaroni A.W., An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing functional groups by chemically modified activated carbons, *Carbon*, 35, 1339-1348 (1997).
- ⁷⁰ Müller G., Radke C.J. y Prausnitz J.M., Adsorption of weak electrolytes from aqueous solution on activated carbon. Effect of pH, *J. Phys. Chem.*, 84, 369-376 (1980).
- ⁷¹ Mattson J.L., Mark H.B., Malbin M.D., Weber W.J. Jr, y Crittenden J.C., Surface Chemistry of active carbon: specific adsorption of phenol, *J. Coll. Interface Sci.*, 31, 116-125 (1969).
- ⁷² Haderlein S. y Schwarzenbach R.P., Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 316-326 (1993).
- ⁷³ Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., López-Ramón M.V. y Carrasco-Marín F., Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, *Carbon*, 33, 845-851 (1995).

- ⁷⁴ Franz M., Arafat H.A. y Pinto N.G., Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38, 1807-1819 (2000).
- ⁷⁵ Hough D.B., Rendall H.M., Adsorption of Ionic Surfactants, *Adsorption Solution Solid/Liquid Interface*, Academic Press, London (1983).
- ⁷⁶ Narkis N., Ben-David B., Adsorption of non-ionic surfactants on activated carbon and mineral clay, *Wat. Res.*, 19(7), 815-824 (1985)
- ⁷⁷ Weinberg H., Narkis N., Physicochemical treatments for the complete removal of non-ionic surfactants from effluents, *Environ. Pollut.*, 45, 245-260 (1987)
- ⁷⁸ González-García C.M., González-Martín M.L., Gómez-Serrano V., Bruque J.M., Labajos-Broncano, Análisis of the adsorption isotherms of a non ionic surfactant from aqueous solutions onto activated carbons, *Carbon*, 39, 849-855 (2001).
- ⁷⁹ Xiao J.X., Zhang Y., Wang C., Zhang J., Wang C.M., Bao Y.X., Zhao Z.G., Adsorption of cationic-anionic surfactants mixtures on activated carbon, *Carbon* 43, 1032-1038 (2005).
- ⁸⁰ Adachi A., Kamide M., Kawafune R., Miki N., Kobayashi T., Removal efficiency of anionic and non ionic surfactants from chemical wastewater by a treatment plant using activated adsorption and coagulation precipitation processes, *Environ. Tech.*, 11, 133-140 (1990).
- ⁸¹ Juang R.S., Lee W.C., Chen C.L., Removal of sodium dodecylbenzene sulfonate and phenol from water by a combined PAC adsorption and cross-flow microfiltration process, *J. Chem. Tech. & Biotech.*, 79, 240-246 (2004).
- ⁸² Mishra S.K., Kanungo S.B., Rajeev, Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate onto coal, *J. of Coll. &Int. Sci.*, 267, 42-48 (2003).
- ⁸³ Dos Reis M.J., Silverio F., Tronto J., Valim J.B., Effects of pH, temperature and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides, *J. Physics & Chemistry of Solids*, 65, 487-492 (2004).
- ⁸⁴ Mazet M., Dusart O., Lafrance P., Adsorption of surfactants on activated carbon in the presence of metallic ions: determination of the adsorption energy parameters, *J. of Surf. Sci. and Tech.*, 5, 345-353 (1989).

- ⁸⁵ Nevskaja D.M., Guerrero-Ruiz A., López-González J.D., Adsorption of polyoxyethylenic surfactants on quartz, kaolin and dolomite: A correlation between surfactant structure and solid surface nature, *J. of Coll. & Interf. Sci.*, 181, 571-580 (1996).
- ⁸⁶ Nevskaja D.M., Guerrero-Ruiz A., López-González J.D., Adsorption of polyoxyethylenic non-ionic and anionic surfactants from aqueous solutions: Effects induced by the addition of NaCl and CaCl₂, *J. of Coll. & Interf. Sci.*, 205, 97-105 (1998).
- ⁸⁷ Wu S.H., Pendelton P., Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: Effect of surface chemistry, ionic strength and hydrophobicity, *J. of Colloid & Interf. Sci.*, 243, 306-315 (2001).
- ⁸⁸ Purakayastha P.D., Pal A., Bandyopadhyay M., Adsorption of anionic surfactant by a low-cost adsorbent, *J. of Env. Sci. & Health, Part A: Toxic/Hazardous Subs. & Env. Eng.*, 37, 925-938 (2002).
- ⁸⁹ Akmil Basar C., Karagunduz A., Cakici A., Keskinler B., Removal of surfactants by powdered activated carbon an microfiltration, *Wat. Res.*, 38, 2117-2124 (2004).
- ⁹⁰ Paria S., Khilar K. C., A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid- water interface, *Adv. in Coll. & Interf. Sci.*, 110, 75-95 (2004).
- ⁹¹ Ozdemir O., Cinar M., Sabah E., Arslan F., Celik M.S., Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite, *J. of Haz. Materials*, 147, 625-632 (2007).
- ⁹² Sanchez-Martin M.J., Dorado M.C., del Hoyo C., Rodriguez-Cruz M.S., Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *J. of Haz. Materials*, 150, 115-123 (2008).
- ⁹³ Singer P.C., Reckhow D.A., *Water quality & treatment: A handbook of community water supplies (Chemical oxidation)*, McGraw-Hill, New York (1999).
- ⁹⁴ Zou L.Y., Li Y., Hung Y.S., Wet air oxidation for waste treatment, *Handbook of Environ. Eng.*, 5, 575-610 (2007).
- ⁹⁵ von Sonntag C., The basics of oxidants in water treatment. Part A: OH radical reactions, *Wat. Sci. & Tech.*, 55, 19-23 (2007).

- ⁹⁶ Pitochelli A., Biocides: Useful applications for the use of chlorine dioxide in water treatment, *Ultrapure Water*, 23, 40-42 (2006).
- ⁹⁷ Westerhoff P., Nalinakumari B., Pei P., Kinetics of MIB and geosmin oxidation during ozonation, *Ozone: Sci. & Eng.*, 28, 277-286 (2006).
- ⁹⁸ Peter A., Von Gunten U., Oxidation Kinetics of Selected Taste and Odor Compounds During Ozonation of Drinking Water, *Env. Sci. & Tech.*, 41, 626-631 (2007).
- ⁹⁹ Rook J.J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treat. Exam.*, 23, 234-243 (1974).
- ¹⁰⁰ Rook J.J., Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *Env. Sci. Tech.*, 11(5), 478-482 (1977).
- ¹⁰¹ Miller J.W., Uden P.C., Characterization of non-volatile aqueous chlorination products of humic substances, *Env. Sci. Tech.*, 17, 150-157 (1983).
- ¹⁰² Reckhow D.A., Chlorination of humic materials: Byproduct formation and chemical interpretations, *Env. Sci. Tech.*, 24, 1655-1664 (1990).
- ¹⁰³ Gallard H., von Gunten U., Chlorination of phenols: Kinetics and formation of chloroform, *Env. Sci. Tech.*, 36, 884-890 (2002).
- ¹⁰⁴ Cotruvo J.A., THMs in drinking water, *Env. Sci. Tech.*, 15(3), 268-274 (1981).
- ¹⁰⁵ Hoigné J., Bader H., Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OClO) in water I: Rate constants for inorganic and organic compounds, *Wat. Res.*, 28, 45-55 (1994).
- ¹⁰⁶ Rav-Acha C., Blits R., The different reaction mechanisms by which chlorine and chlorine dioxide react with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water, *Wat. Res.*, 19, 1273-1341 (1985).
- ¹⁰⁷ Weinberg H., Narkis N., Effect of chlorine dioxide on surfactants, *Tens. Surf. Det.*, 28, 282-286 (1991).
- ¹⁰⁸ Weinberg H., Narkis N., Oxidation byproducts resulting from the interaction of chlorine dioxide with non ionic surfactants, *Chem. Oxidation*, 2, 20-43 (1994).

- ¹⁰⁹ Swanger G.F., Use of potassium permanganate at Bowling Green . Ohio, Water & Wastes Eng., 6, 46-47 (1969).
- ¹¹⁰ Whalen P., Adams V.D., Sorenson D.L., The use of permanganate to reduce trihalomethane formation: The Deer Creek Reservoir example, Chem. Environ., Proc.Int.Conf, 262-270 (1986).
- ¹¹¹ Raju, Khan Z., Kabir-ud-Din, Kinetics, mechanisms and cloud point measurements in the oxidative degradation of non-ionic Triton X-100 surfactant in acidic permanganate solutions, Coll. & Polymer Sci., 284 (1), 26-35 (2005).
- ¹¹² Raju, Khan Z., Kinetics of the MnO₄-oxidation of anionic surfactant (sodium dodecyl sulphate): Evidence for the formation of soluble colloidal MnO₂, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 78 (7), 1218-1222 (2005).
- ¹¹³ Jursic B., Surfactant-assisted permanganate oxidation of aromatic compounds, Canadian J. of Chem., 67 (9), 1381-1383 (1989).
- ¹¹⁴ Rubin M.B., The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868, Bull. Hist. Chem., 26 (1), 40-56 (2001).
- ¹¹⁵ Greenwood N.N., Earnshaw A., Chemistry of the elements, Butterworth-Heinemann, Oxford (1997).
- ¹¹⁶ Bermond A. y Camel V., "The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment", Wat. Res., 32, 3208-3222 (1998).
- ¹¹⁷ Hoigné J. y Bader H., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. 1. Non-dissociated organic compounds", Wat. Res., 17, 173-183 (1983).
- ¹¹⁸ Hoigné J. y Bader H., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. 2. Dissociated organic compounds", Wat. Res., 17, 185-194 (1983).
- ¹¹⁹ Hoigné J. y Bader H., Haag W., Staehelin J., "Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. 3.- Inorganic compounds and radicals", Wat. Res., 19, 993-1004 (1985).
- ¹²⁰ Gurol, M.D. y Vatistas R., "Kinetic behaviour of ozone in aqueous solution of substituted phenols", Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, 54-60 (1984).

- ¹²¹ Yao C.C.D. y Haag W.R., “Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants”, *Wat. Res.* 25, 761-773 (1991).
- ¹²² Vollhardt K.P.C., Schore N.E., *Química Orgánica*, Omega, Barcelona (1996).
- ¹²³ Eisenhauer H.R., Ozonation of phenolic wastes, *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, 40 (11), 1877-1899 (1968).
- ¹²⁴ Riebel A.H., Erikson R.E., Abshire C.J., Bailey P.S. , Ozonation of carbon-nitrogen double bonds I. Nucleophilic attack of ozone, *J. of the Amer. Chem. Soc.*, 82, 1801-1807 (1960).
- ¹²⁵ Stahelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxyde ions and hydrogen peroxide, *Env. Sci Tech*, 16 (10), 676-681 (1982).
- ¹²⁶ Hoigné J. y Bader H., “The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions”, *Wat. Res.* 10, 377-386 (1976).
- ¹²⁷ Narkis N., Ben-David B., Schneider-Rotel M., Non ionic surfactants interactions with ozone, *Tens. Surf. & Det.*, 24, 200-210 (1987).
- ¹²⁸ Corless C., Reynolds G., Graham N., Gibson T.M., Haley J., Aqueous ozonation of a quaternary cationic surfactant, *Wat. Res.*, 23, 1367-1371 (1989).
- ¹²⁹ Evans F.L., Ryckman D.W., Ozonated treatment of wastes containing ABS, *Eng. Ext. Series (Purdue Univ.)*, 115, 141-157 (1963).
- ¹³⁰ Beltrán F.J., García-Araya J.F., Álvarez P.M., Sodium dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater 1. Kinetics of decomposition by ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2221-2227 (2000).
- ¹³¹ Kronhom J., Riekola M.L., Potassium persulfate as oxidant in pressured hot water, *Environ. Sci. Technol.* 33 (12), 2095-2099 (1999).
- ¹³² Dhale A.D., Mahajani V.V., Subcritical mineralization of sodium salt dodecylbenzene sulfonate using sonication-wet oxidation (SONIWO) technique, *Wat. Res.*, 35 (9), 2300-23006 (2001).
- ¹³³ Imamura S., Catalytic and non catalytic wet oxidation, *Ind., Eng. Chem. Res.*, 38 (5), 1743-1753 (1999).

- ¹³⁴ Quintanilla A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J., Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst, *App. Catal. B: Environ.*, 67 (3-4), 206-216 (2006).
- ¹³⁵ Martino C.J., Savage P.E., Total organic carbon disappearance kinetics for the subcritical water oxidation of monosubstituted phenols, *Env. Sci. Tech.*, 33 (11), 1911-1915 (1999).
- ¹³⁶ Fenton H.J.H., "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron", *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910 (1894).
- ¹³⁷ Haber F. y Weiss J., "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proc. R. Soc. Series, A* 147, 332-341 (1934).
- ¹³⁸ Pignatello J.J., "Dark and photoassisted Fe³⁺ – catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Env. Sci. Tech.*, 26 (5), 944-951 (1992).
- ¹³⁹ Lin S.H., Lin C.M., Leu H.G., Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Wat. Res.*, 33 (7), 1735-1741 (1999).
- ¹⁴⁰ Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Doménech X., Casado J., *Appl. Catal. B: Environ.*, 16 (1), 31-42 (1998).
- ¹⁴¹ Brillas E., Mur E., Casado J., Iron (III) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (3), L49-L53 (1996).
- ¹⁴² Makogon O., Flyunt R., Asmus K.D., Formation and degradation of halogenated organic acids. Radiation versus photocatalytically induced processes, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 3(1), 11-21 (1998).
- ¹⁴³ Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan I.G., Ultrasound as catalyser of aqueous reactions systems: the state of the art and environmental applications, *Appl. Catal. B: Environ.*, 29 (3), 167-176 (2001).
- ¹⁴⁴ Adewuyi Y.G., *Sonochemistry: Environmental science and engineering applications*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (22), 4681-4715 (2001).
- ¹⁴⁵ Papadaki M., Emery R.J., Abu-Hassan M.A., Díaz-Bustos A., Metcalfe I.S., Mantzavinos D., Sonocatalytic oxidation processes for the removal of contaminants

containing aromatic rings from aqueous effluents, *Separ. & Purif. Tech.*, 34, 35-42 (2004).

¹⁴⁶ Aieta E.M., Reagan K.M., Lang J.S., McReynolds L., Kang J.W., Glaze W.H., Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Pilot-scale evaluations, *Journ. AWWA*, 80 (5), 64-72 (1988).

¹⁴⁷ Forni L., Bahnemann D., Hart E.J., Mechanism of hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 86 (2), 255-259 (1982).

¹⁴⁸ Sehested K., Holcman J., Hart E.J., Rate constants and products of the reactions of e_{aq}^- , dioxide (1-) (O_2^-) and H with ozone in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, 87 (11), 1951-1954 (1983).

¹⁴⁹ Bühler R.E., Staehelin J., Hoigné J., Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 1. HO_2/O_2^- and OH_3/O_3^- as intermediates, *J. Phys. Chem.*, 88 (12), 2560-2564 (1984).

¹⁵⁰ Sehested K., Holcman J., Bjergbakker E., Hart E.J., A pulse radiolytic study of the reaction hydroxyl + ozone in aqueous medium, *J. Phys. Chem.*, 88(18), 4144-4147 (1984).

¹⁵¹ Staehelin J., Buhler R., Hoigné J., Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO_4) as chain intermediates, *J. Phys. Chem.*, 88 (24), 5999-6004 (1984).

¹⁵² Staehelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water in presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Env. Sci., Tech.*, 19 (12), 1206-1213 (1985).

¹⁵³ Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G., Kinetics and mechanism of ozone decomposition in Basic aqueous solution, *Inorg. Chem.*, 24 (19), 2962-2966 (1985).

¹⁵⁴ Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Fischer C.H., Hart E.J., The primary reaction in the decomposition of ozone in acidic aqueous solutions, *Env. Sci. Tech.*, 25 (9), 1589-1596 (1991).

¹⁵⁵ Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Hart E.J., On the mechanism of the decomposition of acidic O_3 solutions, thermally or H_2O_2 -initiated, *J. Phys. Chem. A*, 102 (16), 2667-2672 (1998).

- ¹⁵⁶ Hoigné J., Chemistry of aqueous ozone, and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, *The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water*, Springer, Berlin (1998).
- ¹⁵⁷ Buxton G., Wilmarth W.K., Aqueous chemistry of inorganic free radicals V. Carbon monoxide as scavenger for hydroxyl radicals generated by the photolysis of hydrogen peroxide, *J. Phys. Chem.*, 67 (12), 2835-2841 (1963).
- ¹⁵⁸ Bruny R., Bourbigot M.M. y Doré M., Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide, *Ozone Science & Engineering*, 6, 163-183 (1984).
- ¹⁵⁹ Duguay J.P., Brodard E., Dussert B. y Mallevalle J., Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide, *Ozone Science & Engineering*, 7, 241-257 (1985).
- ¹⁶⁰ Paillard H., Bruny R. y Doré M., Optimal conditions for applying an ozone-hydrogenperoxide oxidizing systems, *Wat. Res.*, 22, 91-103 (1988).
- ¹⁶¹ Glaze W.H. y Kang J.W., Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1573-1580 (1989).
- ¹⁶² Glaze W.H. y Kang J.W., Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 25, 1580-1587 (1989).
- ¹⁶³ Volk C., Renner C., Roche P., Paillard P., Roche H., Joret J.C., Effects of ozone on the production of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) during water treatment, *Ozone: Sci. & Eng.*, 15, 389-404 (1993).
- ¹⁶⁴ Duguay J.P., Application of combined ozone-hydrogen peroxide for the removal of aromatic compounds from groundwater, *Ozone Science & Engineering*, 12, 281-293 (1990).
- ¹⁶⁵ Beltrán F.J., Ovejero G. y Rivas J., Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 4. Ozone combined with hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 891-898 (1996).
- ¹⁶⁶ Fernández J., Riu J., García-Calvo E., Rodríguez A., Fernández-Alba A.R., Barceló D., Determination of photodegradation and ozonation by products of linear

alkylbenzene sulfonates by liquid chromatography and ion chromatography under controlled laboratory experiments, *Talanta*, 64, 69-79 (2004).

¹⁶⁷ Hewes C.G., Davison R.R., Renovation of waste water by ozonation, *AIChE Symposium Series*, 69 (129), 71-80 (1973).

¹⁶⁸ Abdo M.S.E., Shaban H. y Bader M.S.H., "Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts", *J. Environ. As. Health*, A23 (7), 697-710 (1988).

¹⁶⁹ Andreozzi R., Insola A., Caprio V. y D'Amore M.G., The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution, *Wat. Res.*, 26 (7), 917-921 (1992).

¹⁷⁰ Nowell L.H. y Hoigné J., Interaction of iron (II) and other transition metals with aqueous ozone, 8th Ozone World Congress, Zurich, September (1987).

¹⁷¹ Pines D.S., Reckhow D.A., Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid, *Env. Sci. Tech.*, 36 (19), 4046-4051 (2002).

¹⁷² Taube H., Bray W.C., Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid, *J. of the American Chem. Soc.*, 62 3357-3373 (1940).

¹⁷³ Hill G.R., Kinetics, mechanism, and activation energy of the cobaltous-ion-catalyzed decomposition of ozone, *J. of the American Chem. Soc.*, 70 1306-1307 (1948).

¹⁷⁴ Hill G.R., Kinetics of the oxidation of cobaltous ion by ozone, *J. of the American Chem. Soc.*, 71 2434-2435 (1949).

¹⁷⁵ Yang T.C., Neely W.C., Relative stoichiometry of the oxidation of ferrous ion by ozone in aqueous solution, *Analytical Chem.*, 58, 1551-1555 (1986).

¹⁷⁶ Reckhow D.A., Knocke W.R., Kearney M.J., Parks C.A., Oxidation of iron and manganese by ozone, *Ozone: Sci. & Eng.*, 13, 675-695 (1991).

¹⁷⁷ Toui S., The oxidation of manganese and disinfection by ozonation in water purification processing, *Ozone: Sci. & Eng.*, 13, 623-637 (1991).

¹⁷⁸ Loegager T., Holcman J., Sehested K., Pedersen T., Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions, *Inorganic Chem.*, 31, 3523-3529 (1992).

- ¹⁷⁹ McKnight K.F., Carlson M., Fortin P., Ziesemer C., Comparison of ozone efficiency for manganese oxidation between raw and settled water, *Ozone: Sci. & Eng.*, 15, 331-341 (1993).
- ¹⁸⁰ Seby F., Potin-Gautier M., Castelbon A., Astruc M., Study of the ozone-manganese reaction and the interactions of disulfonate indigo carmin/oxidized manganese forms as a function of pH, *Ozone: Sci. & Eng.*, 17, 135-147 (1995).
- ¹⁸¹ Andreozzi R., Caprio V., D'amore G., Insola A., Manganese catalysis in water pollutants abatement by ozone, *Environ. Tech.*, 16, 885-891 (1995).
- ¹⁸² Gracia R., Argues J.L., Ovelleiro J.L., Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts, *Ozone: Sci. & Eng.*, 18, 195-208 (1996).
- ¹⁸³ Ma Jun, Graham N.J.D., Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine, *Ozone: Sci. & Eng.*, 19, 227-240 (1997).
- ¹⁸⁴ Gracia R., Aragues J.L., Ovelleiro J.L., Mn(II)-catalyzed ozonation of raw Ebro River water and its ozonation byproducts, *Wat. Res.*, 32, 57-62 (1998).
- ¹⁸⁵ Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Tufano V., The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese, *Wat. Res.*, 32, 1492-1496 (1998).
- ¹⁸⁶ Ma J., Graham N.J.D., Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: influence of humic substances, *Wat. Res.*, 33, 785-793 (1998).
- ¹⁸⁷ Cortes S., Sarasa J., Ormad P., Gracia R., Ovelleiro J.L., Comparative efficiency of the systems O₃/high pH and O₃/catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water, *Ozone: Sci. & Eng.*, 22, 415-426 (2000).
- ¹⁸⁸ Andreozzi R., Marotta R., Sanchirico R., Manganese-catalyzed ozonation of glyoxalic acid in aqueous solutions, *J. of Chem. Tech. & Biotech.*, 75, 59-65 (2000).
- ¹⁸⁹ Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Tufano V., Kinetic modeling of pyruvic acid ozonation in aqueous solutions catalyzed by Mn(II) and Mn(IV) ions, *Wat. Res.*, 35, 109-120 (2001).

- ¹⁹⁰ Potapenko E.V., Galstyan G.A., Galstyan A.G., Kudyukov Y.P., Oxidation of 4-nitrotoluene by ozone in acetic anhydride in the presence of manganese sulphate, *Kinetics & Catal.*, 42, 796-799 (2001).
- ¹⁹¹ Hassan M.M., Hawkyard C.J., Decolourisation of aqueous dyes by sequential oxidation treatment with ozone and Fenton's reagent, *J. of Chem. Tech. & Biotech.*, 77, 834-841 (2002).
- ¹⁹² Ni C.H., Chen J., Yang P., Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol [2-chlorophenol] by metallic ions, *Wat. Sci. & Tech.*, 47, 77-82 (2003).
- ¹⁹³ Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts. 2. Heterogeneous Catalytic Ozonation, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 42, 3218-3224 (2003).
- ¹⁹⁴ Rivas F.J., Beltrán F.J., Carbajo M., Gimeno O., Homogeneous catalyzed ozone decomposition in the presence of Co(II), *Ozone: Sci. & Eng.*, 25, 261-271 (2003).
- ¹⁹⁵ Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid in presence of heavy metals, *J. of Chem. Tech. And Biotech.*, 79, 902-909 (2004).
- ¹⁹⁶ Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water, *Wat. Res.*, 39, 3553-3564 (2005).
- ¹⁹⁷ Assalin M.R., Lima da Silva P., Comparison of the efficiency of ozonation and catalytic ozonation (Mn II and Cu II) in phenol degradation, *Quimica Nova*, 29, 24-27 (2006).
- ¹⁹⁸ Chen J., Smith G.V., Catalytic ozonation in aqueous system, *AIChE Symp. Series*, 166, 206-212 (1976).
- ¹⁹⁹ Andreozzi R., Insola A., Caprio V., Marotta R. y Tufano V., The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic ozonation in aqueous solution, *App. Catal. A: General*, 138, 75-81 (1996).
- ²⁰⁰ Al Hayek N., Legube B. y Doré M., Ozonation catalytique (Fe(III)/Al₂O₃) du phénol y de ses produits d'ozonation, *Env. Tech. Letters*, 10, 415-422 (1992).
- ²⁰¹ Gracia R., Cortés S., Sarasa J., Ormad P., Ovelleiro J.L., Catalytic ozonation with supported titanium dioxide. The stability of catalyst in water, *Ozone Sci. Eng.*, 22 (2), 185-193 (2000).

- ²⁰² Leitner N.K.V., Fu H., pH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts, *Topics in Catal.*, 33 (1-4), 249-256 (2005).
- ²⁰³ Cooper C., Burch R., Mesoporous materials for water treatment processes, *Wat.Res.*, 33 (18), 3689-3694 (1999).
- ²⁰⁴ McKay G. y McAleavey G., Ozonation and carbon adsorption in a three-phase fluidised bed for colour removal from peat water, *Chem. Eng. Res. Des.*, 66, 532-536 (1988).
- ²⁰⁵ Heinig C.F.Jr., Ozone or O₂ and Ag: a new catalyst technology for aqueous phase sanitation, *Ozone: Sci. & Eng.*, 15, 533-546 (1993).
- ²⁰⁶ Karpel Vel Leitner N., Delouane B., Legube B., Luck F., Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution, *Ozone: Sci. & Eng.*, 21, 261-276 (1999).
- ²⁰⁷ Karpel Vel Leitner N., Delanoë F., Acedo B., Legube B., Reactivity of various Ru/CeO₂ catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions, *New Journal of Chem.*, 24, 229-233 (2000).
- ²⁰⁸ Delanoë F., Acedo B., Karpel Vel Leitner N., Legube B., Relationship between the structure of Ru/CeO₂ catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 29, 315-325 (2001).
- ²⁰⁹ Lin J., Nakajima T., Jomoto T., Hiraiwa K., Effective catalysts for wet oxidation of formic acid by oxygen and ozone, *Ozone: Sci. & Eng.*, 22, 241-247 (2000).
- ²¹⁰ Legube B., Karpel Vel Leitner N., Catalytic ozonation. A promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catalysis Today*, 53, 61-72 (1999).
- ²¹¹ Fu H., Karpel Vel Leitner N., Legube B., Catalytic ozonation of chlorinated carboxylic acids with Ru/CeO₂-TiO₂ catalyst in the aqueous system, *New Journal of Chem.*, 26, 1662-1666 (2002).
- ²¹² Qu J., Li H., Liu H., He H., Ozonation of alachlor catalyzed by Cu/Al₂O₃ in water, *Catalysis Today*, 90, 291-296 (2004).
- ²¹³ Shiraga M., Kawabata T., Li D., Shishido T., Komaguchi K., Sano T., Takehira K., Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over

supported Cu catalysts derived from hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.*, 33, 247-259 (2006).

²¹⁴ Beltran F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor, *Appl. Catal. B: Environ.*, 39, 221-231 (2002).

²¹⁵ Ernst M., Lurot F., Schrotter J.C., Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 47, 15-25 (2004).

²¹⁶ Munter R., Kamenev S.B., Preis S.V., Siirde E., Khudak V.I., Catalytic wastewater treatment with ozone, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 7, 17-19 (1985).

²¹⁷ Imamura S., Ikebata M., Ito T., Ogita T., Decomposition of ozone on a silver catalyst, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 30, 217-221 (1991).

²¹⁸ Bhat N.N., Gurol M.D., Oxidation of chlorobenzene by ozone and heterogeneous catalytic ozonation, *Hazard. & Ind. Wastes*, 27, 371-382 (1995).

²¹⁹ Ni C.H., Chen J.N., Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst, *Wat. sci. & tech.: a journal of the Int. Assoc. on Water Poll. Res.*, 43, 213-220 (2001).

²²⁰ Lim H., Choi H., Hwang T., Kang J., Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: kinetics and mechanism, *Wat. Res.*, 36, 219-229 (2002).

²²¹ Park J.S., Choi H., Ahn K.H., The reaction mechanism of catalytic oxidation with hydrogen peroxide and ozone in aqueous solution, *Wat. Sci. & Tech.*, 47, 179-184 (2003).

²²² Tong S., Liu W., Leng W., Zhang Q., Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water, *Chemosphere*, 50, 1359-1364 (2003).

²²³ Pines D.S., Reckhow D.A., Solid phase catalytic ozonation process for the destruction of a model pollutant, *Ozone: Sci. & Eng.*, 25, 25-39 (2003).

²²⁴ Udrea I., Bradu Corina, Ozonation of substituted phenols in aqueous solutions over CuO-Al₂O₃ catalyst, *Ozone: Sci. & Eng.*, 25, 335-343 (2003).

- ²²⁵ Kasprzyk-Hordern B., Andrzejewski P., Dabrowska A., Czaczyk K., Nawrocki J., MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process, *Appl. Catal. B: Environ.*, 51, 51-66 (2004).
- ²²⁶ Kasprzyk-Hordern B., Raczyk-Stanislawiak U., Swietlik J., Nawrocki J., Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina, *Appl. Catal. B: Environ.*, 62, 345-358 (2006).
- ²²⁷ Fontanier V., Farines V., Albet J., Baig S., Molinier J., Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents, *Wat. Res.*, 40, 303-310 (2006).
- ²²⁸ Muruganandham M., Chen S.H., Wu J.J., Evaluation of water treatment sludge as a catalyst for aqueous ozone decomposition, *Catal. Communications*, 8, 1609-1614 (2007).
- ²²⁹ Cooper C., Burch R., An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation, *Wat. Res.*, 33, 3695-3700 (1999).
- ²³⁰ Joshi M.G., Shambaugh R.L., The kinetics of ozone-phenol reaction in aqueous solutions, *Wat. Res.*, 16, 933-938 (1982).
- ²³¹ Al-Hayek N., Legube B., Dore M., Catalytic ozonation (iron(III)/aluminum oxide (Al₂O₃)) of phenol and its ozonation by-products, *Environ. Tech. Letters*, 10, 415-426 (1989).
- ²³² Al-Hayek N., Dore M., Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina-supported iron, *Wat. Res.*, 24, 973-982 (1990).
- ²³³ Allemane H., Delouane B., Paillard H., Legube B., Comparative efficiency of three systems (O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/TiO₂) for the oxidation of natural organic matter in water, *Ozone: Sci. & Eng.*, 15, 419-432 (1993).
- ²³⁴ Dhandapani B., Oyama S.T., Kinetics and mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst, *Chem. Letters*, (6), 413-414 (1995).
- ²³⁵ Volk C., Roche P., Joret J.C., Paillard H., Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution, *Wat. Res.*, 31, 650-656 (1997).

- ²³⁶ Gracia, R., Cortes S., Sarasa J., Ormad P., Ovelleiro J.L., TiO₂-catalyzed ozonation of raw Ebro River water, *Wat. Res.*, 34, 1525-1532 (2000).
- ²³⁷ Ping T.S., Hua L.W., Qing Z.J., Nan C.C., Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid, *Ozone: Sci. & Eng.*, 24, 117-122 (2002).
- ²³⁸ Lin J., Kawai A., Nakajima T., Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone, *Appl. Catal. B: Environ.*, 39, 157-165 (2002).
- ²³⁹ Einaga H., Futamura S., Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides, *J. of Catal.*, 227, 304-312 (2004).
- ²⁴⁰ Beltran F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., A TiO₂/Al₂O₃ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water, *Appl. Catal. B: Environ.*, 47, 101-109 (2004).
- ²⁴¹ Ma J., Sui M., Zhang T., Guan C., Effect of pH on MnO_x/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene, *Wat. Res.*, 39, 779-786 (2005).
- ²⁴² Einaga H., Futamura S., Oxidation behavior of cyclohexane on alumina-supported manganese oxides with ozone, *Appl. Catal. B: Environ.*, 60, 49-55 (2005).
- ²⁴³ Gruttadauria M., Liotta L.F., Di Carlo G., Pantaleo G., Deganello G., Lo Meo P., Aprile C., Noto R., Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone, *Appl. Catal. B: Environ.*, 75, 281-289 (2007).
- ²⁴⁴ Radovic L.R. y Rodríguez-Reinoso F., Carbon materials in catalysis, en *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 25, Ed. Peter Thrower, Marcel Dekker: New York, 243-358 (1997).
- ²⁴⁵ Zaror C.A., "Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment", *J. Chem. Tech and Biotech.*, 70, 21-28 (1997).
- ²⁴⁶ Jans U. y Hoigné J., "Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals", *Ozone Science & Engineering*, 20, 67-90 (1998).
- ²⁴⁷ Rivera_Utrilla, J., Sánchez-Polo M., Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (4), 319-329 (2002).

- ²⁴⁸ Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbon, *Carbon* 40 (14), 2685-2691 (2002)b.
- ²⁴⁹ Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Zaror C.A., Advanced oxidation with ozone of 1,3,6 naphthalenetrisulfonic acid in aqueous solution, *J. Chem. Tech. & Biotech.*, 77, 148-154 (2002)c.
- ²⁵⁰ Sánchez-Polo M., von Gunten U., Rivera-Utrilla J., Efficiency of activated carbon to transform ozone into HO[•] radicals: Influence of operational parameters, *Wat. Res.*, 39 (14), 3189-3198 (2005).
- ²⁵¹ Kasprzyk-Hordern B., Ziolk M., Nawrocki J., Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *App. Catal. B: Environ.*, 46 (4), 639-669 (2003).
- ²⁵² Kaptijn J.P., The Ecoclear process. Results from full-scale installations, *Ozone: Sci. & Eng.*, 19, 297-305 (1997).
- ²⁵³ Logemann F.P., Annee J.H.J., Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process, *Water Sci. & Tech.*, 35, 353-360 (1997).
- ²⁵⁴ Lin S.H., Lai C.L., Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds, *Wat. Res.*, 34, 763-772 (2000).
- ²⁵⁵ Zaror C., Soto G., Valdes H., Mansilla H., Ozonation of 1,2-dihydroxybenzene in the presence of activated carbon, *Water Sci. & Tech.*, 44, 125-130 (2001).
- ²⁵⁶ Beltran F.J., Rivas J., Alvarez P., Montero-de-Espinosa R., Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon, *Ozone: Sci. & Eng.*, 24, 227-237 (2002).
- ²⁵⁷ Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Mondaca M. A., Zaror C. A., Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids, *J. of Chem. Tech. & Biotech.*, 77, 883-890 (2002).
- ²⁵⁸ Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone, *Carbon*, 41, 303-307 (2003).

- ²⁵⁹ Beltran F.J., Acedo B., Rivas F.J., Gimeno O., Pyruvic acid removal from water by the simultaneous action of ozone and Activated carbon, *Ozone: Sci. & Eng.*, 27, 159-169 (2005).
- ²⁶⁰ Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Giraldez I., Masa F.J., Kinetics of activated carbon promoted ozonation of succinic acid in water, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 45, 3015-3021 (2006).
- ²⁶¹ Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R., Ozone Decomposition in Water Catalyzed by Activated Carbon : Influence of Chemical and Textural Properties, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 45, 2715-2721 (2006).
- ²⁶² Li L., Zhu W., Zhang P., Zhang Q., Zhang Z., AC/O₃-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water, *J. of Hazard. Materials*, 135, 129-133 (2006).
- ²⁶³ Rivera-Utrilla J., Mendez-Diaz J., Sanchez-Polo M., Ferro-Garcia M.A., Bautista-Toledo I., Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon : Comparison with systems based on O₃ and O₃/H₂O₂, *Wat. Res.*, 40, 1717-1725 (2006).
- ²⁶⁴ Sanchez-Polo M., Salhi E., Rivera-Utrilla J., von Gunten U., Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes, *Ozone: Sci. & Eng.*, 28, 237-245 (2006).
- ²⁶⁵ Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., von Gunten U., Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions, *Wat. Res.*, 40, 3375-3384 (2006).
- ²⁶⁶ Valdes H., Zaror C.A., Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon : Kinetic approach, *Chemosphere*, 65, 1131-1136 (2006).
- ²⁶⁷ Qu X., Zheng J., Zhang Y., Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor, *J. of Colloid & Interf. Sci.*, 309, 429-434 (2007).
- ²⁶⁸ Giraldez I., Garcia-Araya J.F., Beltran F.J., Activated Carbon Promoted Ozonation of Polyphenol Mixtures in Water : Comparison with Single Ozonation, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 46, 8241-8247 (2007).

- ²⁶⁹ Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R., Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids, *Appl. Catal. B: Environ.*, 79, 237-243 (2008).
- ²⁷⁰ Günther F.K., Hilger S., Canonica S., Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the Environmental Fate of EDTA in Surface Waters, *Env. Sci. Tech.*, 29, 1008-1017 (1995).
- ²⁷¹ Gonzáles M.C., Braun A.M., Vacuum ultraviolet (VUV) photolysis of water: mineralization of atrazine, *Chemosphere*, 28 (12), 2121-2127 (1994).
- ²⁷² Baum G., Oppenlaender T., Vacuum-UV-oxidation of chloroorganic compounds in an excimer flow through photoreactor, *Chemosphere*, 30 (9), 1781-1790 (1995).
- ²⁷³ Oppenlaender T., Gliese S., Mineralization of organic micropollutants (homologous alcohols and phenols) in water by vacuum - UV -oxidation (H₂O-VUV) with an incoherent xenon-excimer lamp at 172 nm, *Chemosphere*, 40 (1), 15-21 (2000).
- ²⁷⁴ Glaze W.H., Kang J.w., Chapin D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering*, 9, 335-342 (1987).
- ²⁷⁵ Mazellier P., Rachel A., Mambo V., Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/H₂O₂, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry*, 163, 389-393 (2004).
- ²⁷⁶ Kiwi J., Pulgarín C., Peringer P. y Gratzel M., Beneficial effect of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment, *Appl. Catal. B: Environ.* 3, 85-99 (1992).
- ²⁷⁷ Pulgarin C. y Kiwi J., Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides, *Chimia*, 50, 50-62 (1996).
- ²⁷⁸ Mailhot G., Asif A., Bolte M., Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution, *Chemosphere*, 41 (3), 363-370 (2000).
- ²⁷⁹ Okabe H., *Photochemistry of small molecules*, New York, NY: Wiley Interscience (1978).
- ²⁸⁰ Domenech X., Jardim W., Litter M., Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Fotocatálisis heterogénea, <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/>, (2003).

- ²⁸¹ Prengle H.W., Hewes C.G. y Mauk C.E., Oxidation of refractory materials by ozone with ultraviolet radiation, in Proc. Second International Symposium on Ozone Technology, R.G. Rice, P. Pichy & M.A. Vincent Eds., Norwalk (1976).
- ²⁸² Peyton G.R., Huang F.Y., Burleson J.L. y Glaze W.H., Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloroethylene, *Environ. Sci. Technol.* 16, 448-454 (1982).
- ²⁸³ Glaze W.H., Peyton G.R., Lin S., Huang F.Y. y Burleson J.L., Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural trihalomethane precursors, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 454-462 (1982).
- ²⁸⁴ Peyton G.R. y Glaze W.H., Mechanism of photolytic ozonation, en *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, R.G. Zika & W.J. Cooper, Eds., ACS Symposium Series 327, (Washington, DC: Am. Chem. Soc.), pp. 76-88 (1986).
- ²⁸⁵ Gurol M.D. y Vatistas R., "Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone+UV radiation: a comparative study, *Wat. Res.* 21, 895-900 (1987).
- ²⁸⁶ Ku Y., Su W.J. y Shen Y.S., "Decomposition of phenols in aqueous solution by the O₃/UV process", *Ozone Sci. & Eng.*, 18, 417-442 (1996).
- ²⁸⁷ Matsuo T., Nishi T., Matsuda M., Izumida T., Compatibility of the ultraviolet Light ozone system for laundry wastewater treatment in nuclear power plants, *Nuclear Tech.*, 119, 149-157 (1997).
- ²⁸⁸ Goncharuk V.V., Vakulenko V.F., Sova A.N., Svadchina Y.O., Effect of UV radiation on the kinetics of oxidation of sodium alkylbenzene sulfonate by ozone in water, *Khim. Thekn. Vody*, 24, 99-108 (2002).
- ²⁸⁹ Amat A.M., Arques A., Miranda M.A., Vicente R., Segui S., Degradations of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation, *Env. Eng. Sci.*, 24, 790-794 (2007).
- ²⁹⁰ Beltrán F.J., García Araya, J.F. y Acedo B., Advanced oxidation of atrazine in water. II Ozonation combined with ultraviolet radiation, *Wat. Res.*, 28, 2165-2174 (1994).
- ²⁹¹ Takahashi N., Decomposition of low molecular weight organic compounds by combination of ozonation and other methods, *Kogai to Taisaku*, 25, 1500-1504 (1989).

- ²⁹² Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 53(1), 115-129 (1999).
- ²⁹³ Frank S. N.; Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99(1), 303-4 (1977).
- ²⁹⁴ Barbeni M., Pramauro E., Pelizzetti E., Borgarello E., Serpone N., Photodegradation of pentachlorophenol catalyzed by semiconductor particles, *Chemosphere*, 14 (2), 195-208 (1985).
- ²⁹⁵ Pichat P., Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases, *Catal. Today*, 19 (2), 313-33 (1994).
- ²⁹⁶ Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P., A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂, *App. Catal. B: Environ.*, 36 (3), 231-237 (2002).
- ²⁹⁷ Kamenev S., Kallas J., Munter R., Trapido M., Chemical oxidation of biologically treated phenolic effluents, *Waste Manag.*, 15, 203-208 (1995).
- ²⁹⁸ Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager, S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P., The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments, *Catalysis Today*, 53, 131-144 (1999).
- ²⁹⁹ Gouvea C.A, Wypych F., Moraes S.G., Duran N., Peralta-Zamora P., Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and kraft effluent by Ag-doped ZnO, *Chemosphere*, 40, 427-432 (2000).
- ³⁰⁰ Gouvea C.A, Wypych F., Moraes S.G., Duran N., Peralta-Zamora P., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution, *Chemosphere*, 40, 433-440 (2000).
- ³⁰¹ Wang S., Shiraishi F., Nakano K., Decomposition of formic acid in a photocatalytic reactor with a parallel array of four light sources, *J. of Chem. Tech. & Biotech.*, 77, 805-810 (2002).
- ³⁰² Mazellier P., Leroy E., De Laat J., Legube B., Degradation of carbendazim by UV/H₂O₂ investigated by kinetic modelling, *Environ. Chem. Letters*, 1, 68-72 (2003).

- ³⁰³ Garoma T., Gurol M.D., Modeling Aqueous Ozone /UV Process Using Oxalic Acid as Probe Chemical, *Environ. Sci. & Tech.*, 39, 7964-7969 (2005).
- ³⁰⁴ Reyes C., Fernandez J., Freer J., Mondaca M.A., Zaror C., Malato S., Mansilla H.D., Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis, *J. of Photochem. & Photobiol. A: Chem.*, 184, 141-146 (2006).
- ³⁰⁵ Gomez C., Rodriguez J., Freer J., Lizama C., Zaror C., Mansilla H.D., Coupling of photocatalytic and biological reactors to remove EDTA-Fe from aqueous solution, *Env. Tech.*, 28, 123-127 (2007).
- ³⁰⁶ Tanaka K., Abe K., Hisanaga T., Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation, *J. Photochem. Photobiol. A*, 101, 85-87 (1996).
- ³⁰⁷ Muller T.S, Sun Z., Kumar G., Itoh K., Murabayashi M., The combination of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2,4-dichlorophenoxyacetic acid polluted water, *Chemosphere*, 36, 2043-55 (1998).
- ³⁰⁸ Sánchez L., Peral J., Doménech X., Anilina degradation by combined photocatalysis and ozonation, *Appl. Catal. B. Environ.*, 19, 59-65 (1998).
- ³⁰⁹ Klare M., Waldner G., Bauer R., Jacobs H., Broekaert J.A., Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation, *Chemosphere*, 38, 2013-2027 (1999).
- ³¹⁰ Kopf P., Gilbert E., Eberle S.H., TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone, *J. of Photochem. & Photobiology A: Chem.*, 136, 163-168 (2000).
- ³¹¹ De Moraes, Sandra Gomes; Freire, Renato Sanches; Duran, Nelson, Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes, *Chemosphere*, 40, 369-373 (2000).
- ³¹² Balcioglu, I. A.; Getoff, N.; Bekbolet, M. A comparative study for the synergistic effect of ozone on the -irradiated and photocatalytic reaction of 4-chlorobenzaldehyde, *J. of Photochem. & Photobiology, A: Chem.*, 135, 229-233 (2000).
- ³¹³ Pichat P., Cermenati L., Albini A., Mas D., Delprat H., Guillard C., Degradation processes of organic compounds over UV-irradiated TiO₂. Effect of ozone, *Res. on Chem. Intermediates*, 26, 161-170 (2000).

- ³¹⁴ Hernandez-Alonso M.D., Coronado J.M., Javier Maira A., Soria J., Loddo V., Augugliaro V., Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 39, 257-267 (2002).
- ³¹⁵ Martin M.A., Raposo. F., Borja R., Martin A., Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide, *Process Biochemistry*, 37, 699-706 (2002).
- ³¹⁶ Wang S., Shiraishi F., Nakano K., A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 87, 261-271 (2002).
- ³¹⁷ Wada H., Murayama T., Kuroda Y., Recycling of cyanide wastewater applying combined UV-ozone oxidation with a titanium dioxide catalyst and ion exchange resin method, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 75, 1399-1405 (2002).
- ³¹⁸ Villaseñor J., Reyes P., Pecchi G., Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts, *Catalysis Today*, 76, 121-131 (2002).
- ³¹⁹ Li L., Zhu W., Zhang P., Chen Z., Han W., Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO₂ thin films supported on Al sheet, *Wat. Res.*, 37, 3646-3651 (2003).
- ³²⁰ Kerc A., Bekbolet M., Saatci A.M., Sequential oxidation of humic acids by ozonation and photocatalysis, *Ozone Sci. & Eng.*, 25, 497-504 (2003).
- ³²¹ Kerc A., Bekbolet M., Saatci A.M., Effect of partial oxidation by ozonation on the photocatalytic degradation of humic acids, *Int. Journal of Photoenergy*, 5, 75-80 (2003).
- ³²² Kerc A., Bekbolet M., Saatci A.M., Effects of oxidative treatment techniques on molecular size distribution of humic acids, *Water sci. & tech. a journal of the Int. Assoc. on Water Poll. Res.*, 49, 7-12 (2004).
- ³²³ Ilisz I., Bokros A., Dombi A., TiO₂-based heterogeneous photocatalytic water treatment combined with ozonation, *Ozone: Sci. & Eng.*, 26, 585-594 (2004).

- ³²⁴ Farre M.J., Franch M.I., Malato S., Ayllon J.A., Peral J., Doménech X., Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation, *Chemosphere*, 58, 1127-1133 (2005).
- ³²⁵ Tong S., Xie D., Wei H., Liu W., Degradation of sulfosalicylic acid by O₃/UV, O₃/TiO₂/UV, and O₃/V-O/TiO₂: A comparative study, *Ozone: Sci. & Eng.*, 27, 233-238 (2005).
- ³²⁶ Beltran F.J., Rivas F.J., Gimeno O. Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water, *J. of Chem. Tech. & Biotech.*, 80, 973-984 (2005).
- ³²⁷ Hur J., Oh S., Lim K., Jung J., Kim J., Koh Y.J., Novel effects of TiO₂ photocatalytic ozonation on control of postharvest fungal spoilage of kiwifruit, *Postharvest Biology and Technology*, 35, 109-113 (2005).

CAPÍTULO II

Adsorción de dodecilbencensulfonato
sódico en carbones activados.

Cinéticas de adsorción

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el uso indiscriminado de surfactantes, tanto por parte de la industria química (papelera, textil), así como en el consumo doméstico, ha provocado que se hayan detectado estos compuestos en distintas fuentes de agua destinadas a consumo humano¹⁻². Entre los surfactantes presentes en el medio ambiente se encuentra el dodecilsulfonato de sodio (SDBS), uno de los surfactantes aniónicos más empleados en detergentes en la actualidad. Además, aunque los resultados obtenidos por diversos autores han mostrado que el SDBS es biodegradable bajo las condiciones operacionales empleadas en el tratamiento de aguas residuales³⁻⁶, las grandes cantidades descargadas al medioambiente han provocado que no se lleve a cabo su completa eliminación y, como consecuencia, se produzca una acumulación del mismo en los lodos generados o en los sedimentos⁷. Así, se han determinado concentraciones de hasta 50 µg/gr en los sedimentos de algunas costas españolas⁸.

El uso de carbón activado es una de las tecnologías más antiguas aplicadas en el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano⁹. Así, la adsorción sobre carbón activado ha sido reconocida por la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) como una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas destinadas a consumo humano. La razón de sus grandes posibilidades hay que buscarla en las propiedades químicas y texturales de la superficie de este material¹⁰⁻¹⁴. Sin embargo, en lo referente al uso del carbón activado en el proceso de eliminación de surfactantes de las aguas, aún en la actualidad, existe incertidumbre acerca de la cinética del proceso, del mecanismo y de la influencia de las diferentes variables operacionales en la eficiencia del carbón activado en la eliminación de estos contaminantes de las aguas.

El objetivo de este Capítulo es estudiar la cinética de adsorción del surfactante aniónico dodecibencensulfonato de sodio (SDBS) sobre carbones activados de diferente naturaleza química y textural. Además, con objeto de establecer los criterios que gobiernan la velocidad de adsorción del SDBS sobre el carbón activado y las propiedades químicas o texturales del carbón implicadas en el proceso de adsorción, se han aplicado y analizando distintos modelos cinéticos (primer orden, segundo orden, modelos de difusión) a los resultados experimentales obtenidos. Estos resultados serán de gran importancia con vista a la aplicabilidad de los carbones activados en los procesos de tratamientos de aguas contaminadas con SDBS.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Carbones activados

2.1.1. Preparación de los carbones activados

Para llevar a cabo el estudio de adsorción del SDBS se han utilizado como adsorbentes tres carbones activados comerciales procedentes de las casas: Sorbo Norit (muestra S), Merck (muestra M) y Ceca AC40 (muestra C). Además, se utilizó 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.

La preparación del carbón A se llevó a cabo usando cáscara de almendra totalmente limpia, que se consiguió lavándola con una disolución diluida de ácido sulfúrico y, posteriormente, con agua destilada hasta total eliminación de los sulfatos. Previo a la activación del material de partida se carbonizó a 1173 K, en una corriente de N₂, durante 1 h. El proceso de carbonización se realizó, en un horno tubular, colocando, aproximadamente, 300 g de muestra en una navicilla de 25 cm de longitud que se

situaba en la zona de temperatura constante del horno (que es de unos 30 cm) y elevando la temperatura 5 K por minuto hasta alcanzar la temperatura deseada (1173 K). La muestra carbonizada obtenida se sometió al proceso de activación física con vapor de agua, a una temperatura de 1123 K (siguiendo la metodología descrita anteriormente), durante un período de tiempo de 8 h. Durante este proceso de activación se consiguió un 61.4 % de quemado.

2.1.2. Caracterización de los carbones activados

Las muestras de carbón activado fueron caracterizadas textural (adsorción de N₂ a 77 K, adsorción de CO₂ a 273 K, porosimetría de mercurio y densidades) y químicamente (análisis elemental, determinación de los componentes de la materia mineral, valoraciones ácido-base, pH del punto cero de carga y calorimetría de inmersión).

2.1.2.1. Adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

Las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂ se obtuvieron en un aparato volumétrico AUTOSORB-1C de Quantachrome Instruments. Este aparato permite alcanzar un vacío de 10⁻⁷ mbar mediante la acción combinada de una bomba seca y una turbomolecular con trampa fría de N₂ líquido. Para obtener las isothermas se introdujeron 0.1 g de carbón secado en estufa a 383 K en un bulbo de vidrio y, una vez colocado en el aparato volumétrico, se degasificó a la misma temperatura durante toda la noche, con un vacío dinámico de 10⁻⁶ mbar.

A partir de los datos de las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K (Figuras A2.1-A2.4 del apéndice) se determinaron los valores de diferentes parámetros texturales como el área superficial (S_{BET}), el volumen de microporos (W₀), energía característica de adsorción en microporos (E₀) y anchura media de estos (L₀). Estos tres últimos parámetros (W₀, E₀

y L_0) se han determinado, también, mediante los datos de adsorción de CO_2 a 273 K (Figuras A2.5-A2.8 del apéndice).

Para poder calcular el área superficial de los sólidos es fundamental conocer la capacidad de la monocapa de adsorción, la cual corresponde a la cantidad de adsorbato que se requiere para formar una monocapa estadística sobre la superficie del adsorbente. Para obtener la capacidad de la monocapa se utilizan varios modelos, pero el que se usa con mayor frecuencia es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (1938), para lo cual se aplica la ecuación denominada de BET¹⁵⁻¹⁶. En este modelo se consideran las fuerzas de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción y sólo es aplicable, por lo tanto, a fenómenos de fisiadsorción, ya que estas fuerzas son de naturaleza física. En estos casos, las moléculas de adsorbato interaccionan con la superficie del adsorbente, pero mantienen en todo momento el carácter de molécula. En este modelo se enfoca el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe, en todo momento, un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Por otra parte, se amplía el concepto, previamente desarrollado por Langmuir¹⁷, sobre el mecanismo de adsorción en monocapa a través de un proceso de condensación–evaporación a las segundas y restantes capas adsorbidas, considerando que todos los centros activos son equivalentes; así, la superficie del sólido es energéticamente uniforme. Este modelo supone que la primera capa adsorbida se comporta como una serie de centros activos sobre los que se puede formar la segunda capa, y sobre ésta la tercera, etc.; considerando, también, que a presiones cercanas a la saturación, cuando el número de capas adsorbidas es infinito, el vapor condensa como si de un líquido se tratara.

La ecuación de BET¹⁸, obtenida por el desarrollo matemático de esta teoría, es la siguiente:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.1)$$

En esta ecuación V_{ads} , es el volumen de gas adsorbido a la presión P ; la presión de saturación del adsorbato viene dada por P_0 ; los valores de V_m (volumen de la monocapa) y C (constante estadística relacionada con el calor de adsorción) se obtienen a partir de la representación lineal de la ecuación, utilizando la ordenada en el origen y la pendiente.

El parámetro C da una idea del tiempo de vida media del adsorbato en la superficie. Si el valor de C fuese elevado, el tiempo de residencia del adsorbato sería también elevado, lo que indicaría un potencial de interacción superficial alto.

Debido a que las hipótesis consideradas en este modelo de BET no se cumplen durante todo el proceso de adsorción, la validez de ésta está restringida a un intervalo de presiones relativas comprendidas entre 0.05 y 0.35; puesto que, por debajo de 0.05, las heterogeneidades superficiales se hacen muy evidentes, mientras que, por encima de 0.35, se puede producir el fenómeno de condensación capilar, aspecto que no se considera en este modelo¹⁹.

Una vez conocido el valor de la capacidad de la monocapa, V_m (cm^3g^{-1}), el área superficial se obtiene aplicando la ecuación (2.2):

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22400} A_m N_A 10^{-18} \quad (2.2)$$

donde N_A es el número de Avogadro y A_m es el área ocupada por la molécula de adsorbato¹³, que, en el caso de N_2 a 77 K, es de 0.162 nm^2 . El valor 10^{-18} es un factor de

unidades para expresar el valor de área superficial en m^2g^{-1} cuando A_m viene dado en nm^2 .

A las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K se les aplicó, también, la ecuación de Dubinin-Radushkevich²⁰. La teoría de Dubinin se basa en la de Polanyi²¹, la cual considera que existe un campo de potencial en la superficie del sólido, en el cual las moléculas de adsorbato caerían desde un punto dado situado a una distancia b_i de la superficie. Por lo tanto, se forman superficies equipotenciales, ya que todos los puntos a la distancia b_i tendrán el mismo potencial (Φ_i). Estas superficies delimitarán espacios (o volúmenes) de adsorción, que se irán llenando con el adsorbato a una presión P y a una temperatura T , con valores crecientes de Φ_i según se van acercando a la superficie, por lo que este potencial se define como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada.

Este modelo de adsorción sobre los microporos se caracteriza por el llenado de su volumen con adsorbato en estado similar al líquido, lo cual lo hace diferente al modelo de BET, que consistía en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. La ecuación de Dubinin-Radushkevich es la siguiente:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

En esta ecuación, W es el volumen de gas adsorbido como líquido a una presión relativa de equilibrio P/P_0 , W_0 es el volumen de microporos y A es el trabajo molar diferencial, definido por la ecuación (2.4). Los términos E_0 y β son específicos del sistema adsorbato-adsorbente; E_0 es la energía característica de adsorción y β es el cociente de afinidad, siendo de 0.33 para el N_2 a 77 K²² y 0.35 para el CO_2 a 273 K²³. Los

volúmenes molares utilizados para N₂ y CO₂ a las temperaturas de trabajo fueron de 34,65 cm³/mol y 43.01 cm³/mol, respectivamente ²⁴.

$$A = RT \ln(P / P_0) \quad (2.4)$$

Cuando se le aplica logaritmos a la ecuación 2.3, se obtiene una línea recta cuya ordenada en el origen corresponde al el valor del volumen de microporos, W₀, y de la pendiente se puede conocer la energía característica de adsorción, la cual está inversamente relacionada con L₀ (anchura media de los microporos). Se han dado diferentes ecuaciones empíricas que relacionan E₀ con la anchura media de los microporos, L₀; así, Stoeckli²⁵ propuso la siguiente ecuación (2.5):

$$L_0(nm) = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4kJ / mol)} \quad (2.5)$$

Esta ecuación se cumple para valores de E₀ comprendidos entre 42 y 20 kJ/mol. Cuando se obtienen valores menores de E₀, la ecuación que se debe aplicar es la de Dubinin²⁶, (Ecuación 2.6).

$$L_0(nm) = \frac{24}{E_0(kJ / mol)} \quad (2.6)$$

2.1.2.2. Porosimetría de mercurio

Con objeto de poder determinar la meso y macroporosidad de los carbones activados se ha utilizado la técnica de la porosimetría de mercurio. En esta técnica, debido a que el mercurio no moja la superficie del sólido, hay que introducirlo a una presión superior a la atmosférica para que pueda penetrar en los poros del material. Así, determinando el volumen de mercurio introducido, se puede calcular el volumen y la distribución de poros.

La distribución de porosidad se obtiene aplicando la ecuación de Washburn²⁷ (Ecuación 2.7); en ella se relaciona la presión externa aplicada (P) con el radio de poro (r); así, el radio de poro, suponiéndolo cilíndrico, que se ha llenado con mercurio es inversamente proporcional a la presión aplicada.

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P} \quad (2.7)$$

En esta ecuación, r representa el radio de poro, P, la presión aplicada, σ , la tensión superficial del mercurio y θ , el ángulo de contacto entre el mercurio y la muestra. El mercurio tiene un ángulo de contacto con la superficie del poro comprendido entre 135° y 150°. Para la tensión superficial σ , el valor utilizado fue de 480 mNm⁻¹ y para el ángulo de contacto θ , 140°.

Con esta técnica se ha determinado el área superficial de los poros de diámetro superior a 7.4 nm (S_{ext}), así como los siguientes volúmenes de poros: V_2 , poros con un diámetro comprendido entre 7.5 y 50 nm (mesoporos), y V_3 , poros con un diámetro superior a 50nm (macroporos).

El equipo utilizado ha sido un porosímetro de mercurio Quantachrome Autoscan 60, conectado con un sistema informático. El procedimiento experimental seguido consistía en introducir en el portamuestras aforado del penetrómetro, aproximadamente, 0.2 g de muestra, previamente secada en estufa a 383 K durante 24h. A continuación, se procedía a desgasificar la muestra aplicando vacío para, a continuación, llenar el penetrómetro con mercurio a medida que se restablecía la presión atmosférica. Entonces, se colocaba el penetrómetro en el porosímetro y se aplicaba presión en un rango comprendido entre 1-2950 kg/cm², registrándose el volumen de mercurio introducido en los poros en función de la presión aplicada.

2.1.2.3. Determinación de densidades

A partir de la técnica de la porosimetría de mercurio, también, se puede obtener información acerca de la densidad de partícula de los sólidos (ρ_p), conociendo el volumen de mercurio desplazado por una cantidad de carbón dada.

Con objeto de conocer el volumen de poros del carbón activado accesible al agua, también, se determinó la densidad de éste usando agua como fluido picnométrico (ρ_{H_2O}). Estas experiencias se realizaron colocando 0.5 g de carbón, previamente secado en estufa a 383 K durante 12 h, en un picnómetro; a continuación, se conectaba a un sistema de vacío para desgasificar la muestra. Una vez desgasificada, se llenó con agua destilada hasta el enrase y se pesaba cada 24 h hasta que la pesada se mantenía constante. De este modo se puede conocer el volumen de H₂O desplazado por el carbón y, así, determinar su densidad.

El volumen de poros de carbón accesible al agua se calculó a partir de la densidad de partícula y la densidad determinada con agua, mediante la aplicación de la ecuación 2.8:

$$V_{H_2O} = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_{H_2O}} \quad (2.8)$$

2.1.2.4. Análisis elemental

El análisis elemental se llevó a cabo en un analizador elemental FISIONS CARLO ERBA EA 1108 CHNS O del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, el cual determina el contenido de C, H, N y S; el contenido de O se calculó por diferencia.

2.1.2.5. Determinación de los componentes de la materia mineral

Con objeto de poder estudiar los componentes de la materia mineral de los carbones sin que esta sufra modificaciones, se llevó a cabo una combustión lenta, a baja temperatura (373-423 K) con plasma de oxígeno en el equipo de LTA-302, hasta pesada constante, causando la eliminación de la materia carbonosa, y, de este modo, se consiguió conservar lo más inalterada posible la materia mineral.

El equipo empleado para determinar la concentración de los elementos inorgánicos mayoritarios de la materia mineral de los carbones es un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER, modelo 5100. En esta técnica se requiere una digestión previa de la materia mineral para obtener en disolución los elementos que se desean determinar. Las muestras se sometieron a un ataque ácido, compuesto por 5 mL de ácido nítrico concentrado y 15 mL de clorhídrico concentrado, y se llevaron hasta sequedad calentándolas a 333 K. Este procedimiento se repitió varias veces y, después de disolver el residuo en agua destilada, se procedió a filtrar la disolución para eliminar la sílice que no se había disuelto, completándola hasta un volumen de 100mL y, a continuación, analizar los elementos presentes en ella.

2.1.2.6. Caracterización de grupos ácidos y básicos superficiales

La determinación de los grupos funcionales ácidos y básicos de la superficie del carbón activado se realizó mediante el método propuesto por Boehm²⁸. Para tal fin, se utilizaron disoluciones de bases de diferente fortaleza NaHCO_3 (0.02 N), Na_2CO_3 (0.02 N) y NaOH (0.02 N), y el ácido HCl (0.02 N). Se prepararon distintas suspensiones mezclando 0.25 g de carbón con 25 mL de las disoluciones anteriores. Las muestras se agitaron durante 48 horas en un baño termostaticado a 298 K hasta alcanzar el equilibrio. En paralelo, se prepararon cinco blancos con las disoluciones de las bases y

el ácido sin carbón. Transcurrido el tiempo de equilibrio, se tomó una alícuota de líquido sobrenadante de cada una de estas suspensiones para determinar el exceso mediante valoración por retroceso de la disolución. Para ello, se utilizaron disoluciones de NaOH (0.02 N) y HCl (0.02 N).

De acuerdo con Boehm, el NaHCO_3 neutraliza los ácidos carboxílicos, el Na_2CO_3 neutraliza los ácidos carboxílicos y lactonas, y el NaOH neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles. La determinación de la concentración de cada grupo superficial se obtiene por diferencia entre los resultados de las neutralizaciones realizadas. La concentración de los grupos superficiales básicos se calcula a partir de los resultados obtenidos de la valoración con el HCl.

2.1.2.7. Determinación del pH del punto cero de carga

El pH del punto cero de carga de los carbones activados se ha determinado utilizando el método de la variación del pH^{29,30}. Para ello, se colocaron 50 cm³ de una disolución 0.01 M de NaCl en diferentes matraces a una temperatura de 298 K. Estas disoluciones se ajustaron a valores de pH comprendidos entre 3 y 9 por adición de una disolución de HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M. A continuación, se burbujeó nitrógeno a través de la disolución con objeto de estabilizar el pH ($\text{pH}_{\text{inicial}}$) y evitar la disolución de CO_2 . Posteriormente, se le añadieron 0.15 g de carbón activado a las disoluciones y, después de 10 h, se midió el pH (pH_{final}) y se representó frente al pH de la disolución inicial (Figuras A2.9-A2.12 del apéndice). El pH al que la curva corta la línea $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ se tomó como el punto cero de carga, pH_{pzc} .

2.1.2.8. Calorimetría de inmersión

Con objeto de estudiar la hidrofobicidad de las muestras, se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno $\Delta H_i(\text{C}_6\text{H}_6)$ y agua $\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$, mediante un calorímetro SETARAM C80. Para ello, se desgasificaron 0.1 g de carbón activado sometiéndolo, durante 12 horas, a una presión de 10^{-6} mbar y una temperatura próxima a 383 K. Una vez sellada en su ampolla de vidrio, cada muestra se mantuvo durante 4 horas a 298 K en el calorímetro para estabilizar su temperatura antes del experimento.

2.2. Dodecibencensulfonato sódico (SDBS)

2.2.1. Características y propiedades del SDBS

Para este estudio de adsorción se empleó el surfactante aniónico dodecibencensulfonato de sodio (SDBS) como adsorbato; este compuesto fue suministrado por Sigma-Aldrich en calidad de reactivo técnico. Las dimensiones de la molécula de SDBS (Figura 2.1 y Tabla 2.1), considerando una conformación totalmente estirada de la cadena alifática, fueron determinadas por el programa informático HyperChem.

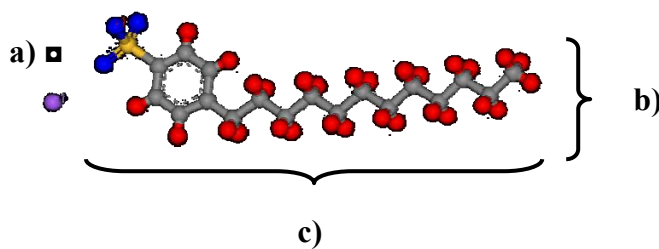


Figura 2.1. Dimensiones del SDBS. a), altura; b), anchura; c), longitud.

Tabla 2.1. Algunas propiedades físico-químicas y dimensiones de la molécula del dodecibencensulfonato sódico.

| logP (octanol/ agua) | pK | Altura (Å) | Anchura (Å) | Longitud (Å) | Área transversal (Å ²) | Área (Å ²) | Volumen (Å ³) |
|----------------------------|------|---------------|----------------|-----------------|--|---------------------------|------------------------------|
| 1.96 | 3.08 | 3 | 5 | 23 | 130 | 676-733 | 1111 |

2.2.2. Diagrama de distribución de especies del SDBS

El valor de pK_a del SDBS se obtuvo a partir del diagrama de distribución de especies. Para ello, se determinaron los equilibrios de protonación-desprotonación del SDBS por medio de valoraciones potenciométricas en disolución acuosa.

El sistema de medida estaba formado por una unidad de control Radiometer VIT90, conectada a una bureta automática ABU91, junto al reactor de valoración; este último está compuesto por una célula galvánica Radiometer TTTA60, un baño termostático Selecta modelo 6000382, un electrodo de vidrio Radiometer G2040B y un electrodo de calomelanos Radiometer K4040. Ambos electrodos se usaron para las medidas de fuerza electromotriz y pH. A través de la celda de valoración se hizo pasar una corriente continua de nitrógeno, que pasaba a través de una trampa de KOH, con objeto de eliminar el CO_2 atmosférico. Las valoraciones se realizaron a una temperatura constante de 25 °C, a distinto pH (2-12), utilizando un volumen inicial de 40 mL de una disolución de KCl 0.1M que contenía SDBS $2 \cdot 10^{-4}$ M. En la valoración se utilizaron HCl y NaOH, con objeto de no introducir iones de distinta naturaleza al del electrolito.

Los datos obtenidos fueron procesados con el programa Hyperquad HYSS2, obteniendo, así, un diagrama con la proporción de las distintas especies en función del pH (Figura 2.2).

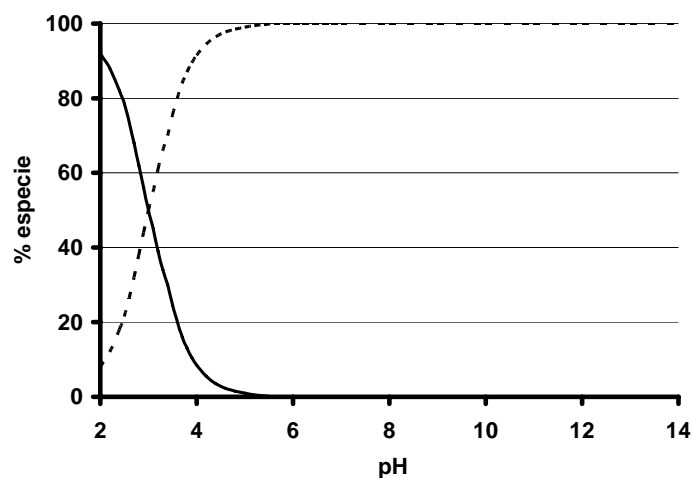


Figura 2.2. Diagrama de la variación de las especies del SDBS en función del pH del medio. (- -), SDBS desprotonado; (—), SDBS protonado.

2.2.3. Determinación del SDBS

La determinación del SDBS se llevó a cabo espectrofotométricamente, mediante un espectrofotómetro Genesys 5. Tras efectuar un barrido con distintas concentraciones de SDBS, se obtuvieron los respectivos espectros de absorción del SDBS (Figura A2.13 del apéndice). Tras observar los resultados obtenidos, se decidió utilizar una longitud de onda de 223 nm para la determinación del SDBS. A continuación, se prepararon disoluciones patrón con distinta concentración de SDBS con objeto de obtener una recta de calibrado (Figura A2.14 del apéndice) con la que poder efectuar la cuantificación del SDBS.

2.3. Cinéticas de adsorción

Los datos experimentales de las curvas de disminución de la concentración del SDBS sobre los carbones activados se obtuvieron adicionando 0.1g de carbón activado a matraces erlenmeyer que contenían 100mL de disolución de SDBS de concentración

250 mg/L. Los matraces se mantuvieron en un baño termostático, a 298 K, en agitación durante 7 días (tiempo necesario para alcanzar el equilibrio). A diferentes periodos de tiempo, se fue determinando la concentración de SDBS, la cual se representó en función del tiempo de contacto. El valor del pH al que se obtuvieron las cinéticas de adsorción estaba comprendido entre 6 y 7.

2.4. Modelos cinéticos y difusionales

El estudio cinético de una cinética de adsorción permite determinar la velocidad con que el SDBS es adsorbido sobre los carbones activados, así como predecir su concentración en disolución una vez transcurrido un determinado tiempo de contacto. En este capítulo han sido propuestos varios modelos cinéticos con el fin de describir, con la mayor precisión posible, la velocidad de adsorción.

2.4.1. Modelos cinéticos de primer y segundo orden

La velocidad global de adsorción del SDBS en fase líquida sobre carbón activado puede considerarse que es controlada por una reacción química entre el SDBS y los sitios activos del carbón activado. Los dos modelos cinéticos más empleados para su estudio son aquellos que emplean ecuaciones de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

En primer lugar se ha aplicado un modelo de pseudo-primer orden³¹, el cual considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración de SDBS adsorbido sobre el adsorbente en el equilibrio y la concentración del SDBS adsorbido sobre el adsorbente a un tiempo determinado ($q_e - q$), de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2.9)$$

En esta ecuación q_e es la cantidad adsorbida una vez alcanzado el equilibrio, mientras que q es la cantidad adsorbida para un tiempo determinado; a la diferencia $q_e - q$ se le denomina fuerza impulsora de la adsorción. Si se integra la expresión puede linealizarse:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.10)$$

De esta forma, representando los valores de $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo se puede obtener, a partir de la pendiente y la ordenada, la constante de velocidad del proceso de adsorción k_1 (h^{-1}) y un valor teórico para la concentración del SDBS en el equilibrio (q_e).

De forma parecida al caso anterior, la velocidad total de adsorción en el modelo cinético de segundo orden es proporcional a la fuerza impulsora, pero, en este caso, al cuadrado de la misma. Así, una cinética de segundo orden puede ser expresada como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (2.11)$$

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.12)$$

Esta expresión puede modificarse para obtener una cinética de pseudo-segundo orden³²:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.13)$$

A partir de la ecuación 2.13, se puede obtener la constante de velocidad del proceso de adsorción k_2 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) y el valor teórico para la concentración del SDBS en el equilibrio (q_e).

2.4.2. Modelos de difusión

En la bibliografía existe una gran cantidad de trabajos relacionados con la velocidad de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbones activados^{33,34}. En general, se acepta que estos procesos pueden producirse mediante tres etapas bien diferenciadas: i) transporte externo de masa, por el cual el adsorbato es transportado desde el seno de la disolución hasta el exterior de la superficie del adsorbente, ii) difusión intraparticular, el adsorbato se transporta desde la superficie externa de la partícula de adsorbente hasta los sitios activos de adsorción, y iii) adsorción del compuesto en los sitios activos³⁵. En este último paso, el equilibrio de adsorción entre soluto en disolución y el soluto sobre el adsorbente, se considera que es instantáneo³⁶, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración del soluto en la disolución. En estas condiciones, el transporte externo y/o la difusión intraparticular serán los principales responsables de la velocidad global del proceso de adsorción. En este apartado se han estudiado ambos procesos, con objeto de profundizar en el mecanismo por el que transcurre la adsorción del SDBS sobre el carbón activado.

2.4.2.1. Transporte externo de masa

En las condiciones experimentales a las que se han llevado a cabo las experiencias para obtener las cinéticas de adsorción del SDBS sobre los carbones, es el transporte de masa externo el que, inicialmente, gobierna el proceso de adsorción. Si se consideran constantes el volumen y la temperatura de la disolución, tras efectuar un balance de masa entre la disolución acuosa y las partículas de carbón, la variación de la concentración de SDBS en función del tiempo podrá expresarse como:

$$V \frac{dC}{dt} = -mSk_L(C - C_{A,R}) \quad (2.14)$$

En esta ecuación³⁷, C es la concentración de SDBS en disolución a un tiempo t , $C_{A,R}$ es la concentración del adsorbato en la disolución acuosa en la superficie de la partícula ($r=R$), V es el volumen de disolución acuosa, m es la masa de las partículas del carbón, k_L es el coeficiente del transporte de masa externo ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) y S es el área externa de las partículas de sólido por masa de adsorbente ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$). El término de la derecha indica la velocidad de transporte de masa del SDBS desde la disolución hacia la superficie del poro. Así, al inicio ($t=0$) la concentración de SDBS en la superficie del carbón activado es prácticamente nula $C_{A,R}\approx 0$, por lo que la ecuación 2.14 puede simplificarse:

$$\frac{d(C/C_0)}{dt} = -k_L A \quad (2.15)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_L A t \quad (2.16)$$

En el caso de partículas esféricas, S se puede determinar mediante la ecuación³⁸:

$$A = \frac{6}{R_p \rho_p} \quad (2.17)$$

En esta expresión R_p es el radio de partícula (cm) y ρ_p la densidad del adsorbente (g/cm^3). Por lo tanto, según la ecuación 2.16, si se representa la C/C_0 frente al tiempo se puede obtener el valor de k_L para $t=0$.

Suponiendo que el transporte externo controla la velocidad global de adsorción, se realizó un balance de masa del soluto en la partícula de adsorbente:

$$m \frac{dq}{dt} + m \frac{\varepsilon_p}{\rho_p} \frac{dC_{A,R}}{dt} = m S k_L (C - C_{A,R}) \quad (2.18)$$

Donde ϵ_p es la fracción hueca del sólido. El primer término de la izquierda indica la cantidad de SDBS adsorbido sobre la superficie del carbón activado, mientras que el segundo corresponde a la acumulación del adsorbato en el volumen de los poros. Suponiendo que existe un equilibrio instantáneo de adsorción, la masa de SDBS adsorbido sobre la superficie de los poros y su concentración en los poros se puede relacionar con una isoterma general de adsorción, expresada como:

$$q = f(C_{A,r}) \quad (2.19)$$

Los términos de las ecuaciones tuvieron que adimensionalizarse para poderlas resolver numéricamente³³. A modo de ejemplo, en el caso de la isoterma de adsorción:

$$\frac{q}{q_0} = F(\eta_A) \quad (2.20)$$

$$\eta_A = \frac{C_{A,r}}{C_{A_0}} \quad (2.21)$$

De esta manera, los términos se simplifican y queda una ecuación adimensional, para cuya resolución se empleó un programa de cálculo PDESOL. Los datos calculados por el programa se compararon con los obtenidos experimentalmente para comprobar si el modelo se ajustaba a los datos experimentales y explicaba, satisfactoriamente, el proceso.

2.4.2.2. Modelo difusional

Una vez que han tenido lugar los primeros equilibrios en la disolución, la difusión intraparticular se convierte en la etapa que controla el proceso de adsorción. Estos modelos de difusión se emplean en aquellos casos en los que el transporte externo es

despreciable y, por lo tanto, el transporte de masa tiene lugar por difusión molecular en los poros.

El modelo más sencillo de difusión intraparticular se deduce de la segunda ley de Fick, haciendo las tres suposiciones siguientes: i) la difusividad intraparticular D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) es constante, ii) la cantidad de adsorbato adsorbida en el adsorbente es pequeña frente a la presente en disolución y iii) la concentración de soluto en disolución acuosa se mantiene constante³⁹. De esta forma, se obtiene la siguiente expresión:

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (2.22)$$

Siendo q_t la cantidad adsorbida a un tiempo t y k_p la constante de difusión intraparticular, que puede relacionarse con el parámetro D por la ecuación 2.23.

$$k_p = \frac{6q_e}{R_p} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (2.23)$$

Donde R_p es el radio de partícula (cm) y q_e , la concentración de soluto sobre el adsorbente en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Por lo tanto, según la ecuación 2.22, si se representa q_t frente a $t^{0.5}$, k_p corresponde a la pendiente de la recta y, mediante la ecuación 2.23, se podrá calcular el valor de D . La presencia o ausencia de varios tramos lineales indicará si están implicadas una o más etapas en el proceso de adsorción. Sin embargo, este modelo no puede aplicarse en nuestro sistema, ya que no se cumplen los tres criterios necesarios; esto es debido a que, en las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos, la concentración de SDBS en disolución no es constante.

En ocasiones, los modelos basados, exclusivamente, en los fenómenos de transporte externo de masa o de difusión intraparticular son insuficientes para lograr explicar

satisfactoriamente, los resultados experimentales en los sistemas de adsorción. Una posible solución a este problema es combinar ambos en un modelo general que tenga en consideración las aportaciones de ambos al proceso global. En este capítulo se ha aplicado un modelo propuesto por Leyva-Ramos y col. para tratar de interpretar la velocidad de adsorción de SDBS sobre los carbones activados. Dicho modelo, derivado de la aplicación de balances de masa entre la disolución y la superficie del adsorbente, considera las siguientes suposiciones: i) las partículas del adsorbente son esféricas, ii) la difusión intraparticular se produce sólo a través del volumen de poro, no en la superficie, y iii) la adsorción en los sitios activos de la superficie del adsorbente es inmediata.

Para poder aplicar este modelo se debe plantear: i) un balance de masa del soluto en la disolución (Ecuación 2.14) en el seno de la disolución, y ii) un balance de masa del adsorbato en un elemento diferencial r (cm) de la partícula esférica de adsorbente (Ecuación 2.24):

$$\underbrace{\varepsilon_p \frac{dC_{A,r}}{dt}}_a + \underbrace{\rho_p \frac{dq}{dt}}_b = \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 D_{E,p} \frac{dC_{A,r}}{dr} \right]}_c \quad (2.24)$$

Donde, $C_{A,r}$ es la concentración de SDBS en el volumen de poro a una distancia r de la partícula. El significado de cada uno de los términos de la ecuación 2.24 es el siguiente: a) Acumulación de adsorbato en el volumen de poro; b) Acumulación de adsorbato en la superficie; y c) Transporte intraparticular del adsorbato, debido solamente a la difusión molecular del mismo en el volumen de poro.

A continuación se establecen las condiciones inicial y frontera para resolver la ecuación diferencial parcial 2.24:

$$C_{A,r}=0 \quad t=0 \quad 0 \leq r \leq R$$

$$\left. \frac{dC_{A,r}}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.25)$$

$$D_{e,p} \left. \frac{dC_{A,r}}{dr} \right|_{r=R} = k_L (C - C_{A,R}) \quad (2.26)$$

La difusividad específica en el volumen de poro $D_{e,p}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) se calculó a partir de la siguiente ecuación⁴⁰:

$$D_{e,p} = \frac{\varepsilon_p D_{AB}}{\zeta_p} \quad (2.27)$$

Donde ε_p es la fracción de huecos del adsorbente (Ecuación 2.28), D_{AB} , la difusividad molecular (Ecuación 2.29) y ζ_p la tortuosidad (con valor entre 2 y 6 para los carbones activados⁴¹).

$$\varepsilon_p = \frac{(V_p)}{\left(V_p + \frac{1}{\rho_s} \right)} \quad (2.28)$$

Donde V_p = Volumen de poro accesible al agua (cm^3/g) y ρ_s = densidad del sólido (g/cm^3).

$$D_{AB} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\Phi M_b)^{1/2} T}{\eta_{bv} V_A^{0.6}} \quad (2.29)$$

Donde Φ es el parámetro de asociación del agua (2.6)⁴²; M_b , el peso molecular del agua (18 g/L); T , la temperatura (K); V_A , el volumen molar del soluto a la temperatura de

ebullición y η_{bv} , la viscosidad del agua (0.8904 centipoises). El volumen molar del SDBS se estimó con el método de Schroeder.

Al igual que se comentó en el apartado 2.4.2., como se supone que la adsorción en los sitios activos es instantánea, la isoterma de adsorción puede relacionar la cantidad adsorbida, q , con la concentración del adsorbato en el volumen de poro, $C_{A,r}$ (ecuación 2.19). Después de expresar en forma adimensional los parámetros necesarios, la resolución de las ecuaciones se llevó a cabo mediante el programa PDESOL. Los datos calculados por el programa se compararon con los obtenidos experimentalmente para comprobar si el modelo explicaba, satisfactoriamente, el proceso, en caso negativo, se modificó el parámetro de la tortuosidad para tratar de ajustarlo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización textural y química de los carbones activados

Previo al uso de los carbones activados, es necesario conocer sus características texturales y químicas, puesto que éstas van a determinar el comportamiento de los mismos en los diferentes procesos de eliminación del SDBS que se van a estudiar en esta Tesis.

3.1.1. Caracterización textural

Los resultados obtenidos en la caracterización textural de los carbones activados se muestran en las Tabla 2.2 y 2.3. Se puede observar que los cuatro carbones presentan una elevada área superficial, con valores superiores a $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabla 2.2. Características texturales de los carbones activados.

| Carbón | $S_{(BET)}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$) | $W_0(N_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | $W_0(CO_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | $E_0(N_2)$ ($kJ \cdot mol^{-1}$) | $L_0(N_2)$ (nm) | $E_0(CO_2)$ ($kJ \cdot mol^{-1}$) | $L_0(CO_2)$ (nm) | $W_0(N_2)/$ $W_0(CO_2)$ |
|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|------------------------|--|-------------------------|----------------------------|
| C | 1201 | 0.406 | 0.253 | 19.7 | 1.30 | 26.7 | 0.71 | 1.60 |
| M | 1301 | 0.423 | 0.295 | 17.8 | 1.69 | 26.9 | 0.70 | 1.43 |
| S | 1225 | 0.391 | 0.279 | 22.0 | 1.02 | 28.0 | 0.65 | 1.40 |
| A | 1600 | 0.473 | 0.257 | 18.5 | 1.52 | 26.7 | 0.71 | 1.84 |

Tabla 2.3. Superficie externa y distribución del tamaño de poro de los carbones activados.

| Carbón | S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | V_2 ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | V_3 ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | V_{H_2O} ($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|---------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| C | 21.3 | 0.046 | 0.409 | 0.835 |
| M | 41.9 | 0.101 | 0.284 | 0.729 |
| S | 46.9 | 0.044 | 0.481 | 0.983 |
| A | 65.9 | 0.225 | 0.309 | 1.220 |

Los volúmenes de microporos determinados con N_2 son muy elevados, presentando valores comprendidos entre $0.391 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ (carbón S) y $0.473 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ (carbón A); sin embargo, cuando estos volúmenes se determinan con CO_2 , los valores obtenidos disminuyen considerablemente (Tabla 2.2). Estos resultados indican que los carbones activados presentan una distribución de microporosidad muy heterogénea; así, mientras que el CO_2 se adsorbe sólo en los microporos de tamaño más pequeño (ultramicroporos), el N_2 se adsorbe en la superficie de todos los microporos, y, por lo tanto, mediante la isoterma de N_2 se determina el volumen total de microporos, $W_0(N_2)$.

Este hecho viene confirmado por el tamaño medio de los microporos (L_0) determinado por ambos adsorbatos; en el caso del N_2 , los valores de L_0 son, prácticamente, el doble que en el caso del CO_2 .

Un parámetro del carbón activado determinante en los procesos de adsorción en fase acuosa es el volumen de poros accesible al agua (V_{H_2O}); de acuerdo con los datos de la Tabla 2.3, estos carbones presentan un V_{H_2O} muy elevado, alcanzando valores superiores a $0.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Es interesante destacar que el carbón A, obtenido en nuestro laboratorio a partir de cáscaras de almendra, presenta la textura porosa más desarrollada de los cuatro carbones activados utilizados en este estudio; así, este carbón muestra los mayores valores de $S_{(BET)}$, S_{EXT} , V_2 , $W_0(N_2)$ y V_{H_2O} .

De acuerdo con las dimensiones de la molécula de SDBS (Tabla 2.1), y suponiendo el caso más favorable para su adsorción (cadena alquílica en forma lineal), sólo la porosidad del carbón más amplia, incluyendo aquellos microporos con diámetro superior a 0.8 nm, será fácilmente accesible al SDBS. En el caso de producirse plegamientos de la cadena alifática, el volumen de la molécula se incrementaría significativamente, lo que dificultaría, aún más, su acceso a la microporosidad. Todos estos factores texturales serán de gran utilidad para justificar el comportamiento de los carbones activados en la cinética de adsorción del SDBS.

3.1.2. Caracterización química

La química superficial de los carbones es un parámetro que juega un papel muy importante en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos en disolución acuosa, ya que, ésta determina el tipo de interacciones que se establecen entre el adsorbato y el

adsorbente. Por ello, con objeto de analizar la influencia de la química superficial de los carbones en los procesos de adsorción del SDBS, se ha llevado a cabo una exhaustiva caracterización de la misma; en las Tablas 2.4, 2.5 y 2.6, se recogen los valores de las distintas características químicas de los carbones.

Tabla 2.4. Análisis elemental (% en peso) y porcentaje de cenizas de los carbones activados.

| Carbón | C | H | N | S | O (por diferencia) | Cenizas |
|--------|------|-----|-----|---|-----------------------|---------|
| C | 89.0 | 0.4 | 0.6 | 0 | 10.0 | 8.3 |
| M | 90.5 | 0.5 | 0.7 | 1 | 7.3 | 5.3 |
| S | 89.7 | 0.3 | 0.2 | 0 | 9.8 | 6.1 |
| A | 98.5 | 0.4 | 0.7 | 0 | 0.4 | 0.1 |

Como se observa en la Tabla 2.4, los carbones activados comerciales, muestras C, M y S, tienen una proporción similar de C, presentando un elevado porcentaje de O (valores superiores al 7%) y de cenizas (valores superiores al 5%); sin embargo, el carbón A es el que presenta un mayor grado de carbonización (%C = 98.5%), un bajo contenido en O (0.4%) y una cantidad casi despreciable de materia inorgánica (0.1%).

En los carbones comerciales se ha identificado y cuantificado el contenido de algunos de los elementos metálicos más importantes que pueden formar parte de la materia mineral. En la Tabla 2.5 se exponen estos resultados; se puede destacar el alto contenido en Ca de las muestras C y S, así como el elevado contenido en Mg del carbón S.

Para concluir la caracterización de la química superficial de los carbones se llevó a cabo la determinación de su pH del punto cero de carga (pH_{pzc}) y la cuantificación de sus grupos superficiales ácidos y básicos. Según el método propuesto por Boehm, mediante

las valoraciones con NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH se pueden neutralizar, selectivamente, los grupos fenólicos, lactónicos y carboxílicos, todos de carácter ácido, presentes en los carbones activados, mientras que mediante neutralización con HCl pueden determinarse los grupos superficiales básicos. En la Tabla 2.6 se recogen los valores de las concentraciones de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados y su correspondiente pH_{pzc} .

Tabla 2.5. Metales presentes en la materia mineral de los carbones activados (%).

| Carbón | Fe | Ca | Mg | Na |
|--------|------|-------|------|------|
| C | 1.07 | 9.80 | 1.40 | 0.69 |
| M | 1.28 | 0.72 | 0.10 | 0.40 |
| S | 2.10 | 16.00 | 4.40 | 0.50 |

Tabla 2.6. Grupos superficiales presentes en la superficie y pH_{pzc} de los carbones activados.

| Carbón | pH_{PZC} | Concentración de grupos superficiales ($\mu\text{eq/g}$) | | | |
|--------|--------------------------|--|------------|-----------|---------|
| | | Carboxílicos | Lactónicos | Fenólicos | Básicos |
| C | 6.0 | 44.6 | 156.1 | 557.6 | 96.0 |
| M | 7.7 | 0.0 | 44.6 | 189.6 | 444.0 |
| S | 12.1 | 0.0 | 111.0 | 160.0 | 1285.0 |
| A | 11.1 | 42.0 | 17.0 | 67.0 | 600.0 |

Si se observan los valores del pH del punto cero de carga de cada carbón se puede indicar que los carbones S y A son de naturaleza fuertemente básica, con valores de pH_{pzc} superiores a 11, mientras que el carbón M es ligeramente básico y el C, ligeramente ácido. Estos valores de pH_{pzc} hacen que, al pH de trabajo habitual en nuestros experimentos de adsorción, pH neutro cercano a 7, la superficie del carbón C presente densidad de carga ligeramente negativa, la del carbón M, ligeramente positiva, y la de los carbones S y A, fuertemente positiva. Los valores de pH_{pzc} de los carbones están íntimamente relacionados con las concentraciones de los diferentes grupos superficiales (Tabla 2.6).

En la Tabla 2.7 se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de calorimetría de inmersión en agua y benceno de los diferentes carbones activados. De acuerdo con Lopez-Ramon y col.^{43,44}, las entalpías de adsorción determinadas por calorimetrías de inmersión de un carbón activado en agua dependen de las interacciones con los sitios polares (ácidos o básicos), el llenado de los microporos y el mojado de la superficie externa. Así, el primer proceso es específico, y corresponde a energías relativamente elevadas, mientras que los dos últimos se deben a interacciones no específicas de menor energía.

Los resultados de la Tabla 2.7 muestran que los valores más elevados de $\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$ los presentan los carbones C y S, los cuales se caracterizan por tener un mayor contenido en oxígeno (Tabla 2.4). Cuando el calor de adsorción de agua se expresa por metro cuadrado de superficie del carbón, éste guarda una relación lineal con el contenido en oxígeno de los carbones activados (Tablas 2.4 y 2.7). Resultados similares han sido encontrados por diferentes investigadores. Así, por ejemplo, Barton y Harrison⁴⁵ detectaron una relación lineal entre el valor de $\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$ y el contenido en oxígeno desorbido en forma de CO y CO₂ del carbón activado comercial Spheron 6. Más recientemente, Bradley y col.⁴⁶ y Barton y col.⁴⁷ también encontraron una relación

lineal entre la entalpía de inmersión en agua y el contenido en oxígeno superficial de carbones de diferente naturaleza. Por otro lado, la entalpía de adsorción de la molécula apolar de benceno, $\Delta_i H(C_6H_6)$, no depende, tan directamente, de la naturaleza química superficial del carbon^{43,44}, sino, fundamentalmente, de la distribución de la porosidad del mismo. Así, la mayor entalpía de inmersión del carbón S podría estar relacionada con el menor tamaño medio de los microporos $L_0(N_2)$ y $L_0(CO_2)$.

Tabla 2.7. Resultados de calorimetría de inmersión de los carbones activados en agua y benceno.

| Carbón | a= $\Delta H_i(C_6H_6)$ | | b= $\Delta H_i(H_2O)$ | |
|--------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | (J·g ⁻¹) | (mJ·m ⁻²) | (J·g ⁻¹) | (mJ·m ⁻²) |
| C | 112.2 | 93.4 | 52.8 | 44.0 |
| M | 127.0 | 97.6 | 41.3 | 31.7 |
| S | 146.0 | 119.2 | 52.7 | 43.0 |
| A | 103.8 | 64.9 | 47.6 | 29.7 |

3.2. Adsorción de SDBS en carbones activados: Cinéticas de adsorción

En la Figura 2.3 se representan las curvas de la disminución de la concentración del SDBS, en función del tiempo, en los diferentes carbones activados.

Se puede observar que, independientemente del carbón considerado, el SDBS presente es, prácticamente, eliminado a las 175 horas de contacto. Además, es de interés destacar que el carbón M es el carbón que más rápidamente elimina el SDBS del medio, mientras que el carbón S es el carbón que presenta una cinética de adsorción más lenta.

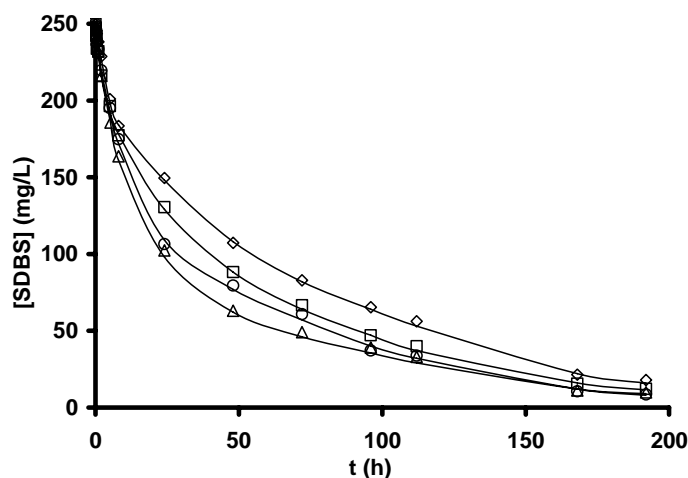


Figura 2.3. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre los carbones activados. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L. (\diamond), S; (Δ) M; (\circ), C; (\square), A.

3.2.1. Modelos cinéticos de pseudoprimer y pseudosegundo orden

Con el fin de cuantificar la velocidad del proceso de adsorción del SDBS sobre los distintos carbones e identificar las propiedades químicas y texturales implicadas en el mismo, se determinaron las constantes de velocidad de adsorción (k_a), para cada carbón activado, ajustando los datos de las cinéticas de adsorción a los modelos cinéticos de pseudoprimer y pseudosegundo orden^{31,32} (Figuras A2.15-A2.22 del apéndice) expuestos en el apartado 2.4.1. En la Tabla 2.8 se presentan los valores de las constantes de velocidad (k_1 y k_2) obtenidos para los cuatro carbones activados estudiados.

En primer lugar, se puede observar que el modelo cinético de pseudosegundo orden se ajusta mejor a los resultados experimentales (con R^2 muy cercano a la unidad); sin embargo, los valores del parámetro q_e obtenidos con este modelo son más elevados que los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, con el modelo de pseudoprimer orden, a pesar de ofrecer una peor linealidad, se obtienen valores de q_e más cercanos a los determinados experimentalmente, aunque todavía son algo más elevados, sobre todo en

el caso del carbón S, donde se obtiene un valor de q_e 21% superior al q_e experimental. Con objeto de profundizar en este apartado, se han aplicado los modelos cinéticos de pseudoprimer y pseudosegundo orden al tramo inicial del proceso de adsorción (hasta 5 horas de contacto); en la Tabla 2.9 se recogen los valores obtenidos.

Tabla 2.8. Constantes de velocidad y concentraciones de SDBS adsorbido en el equilibrio obtenidas con los modelos cinéticos de pseudoprimer y pseudosegundo orden.

| Carbón | q_e (exp) (mg/g) | Modelo de pseudoprimer orden | | | Modelo de pseudosegundo orden | | |
|--------|--------------------------|----------------------------------|-------|------------------------|---|-------|------------------------|
| | | $k_1 \cdot 10^2$ (h^{-1}) | R^2 | q_e (calc) (mg/g) | $k_2 \cdot 10^5$ ($(L \cdot (mg \cdot h)^{-1})$) | R^2 | q_e (calc) (mg/g) |
| C | 243.0 | 2.56 | 0.938 | 260.7 | 12.9 | 0.997 | 277.3 |
| M | 241.7 | 2.74 | 0.916 | 251.9 | 17.0 | 0.998 | 268.0 |
| S | 233.6 | 2.25 | 0.917 | 283.5 | 6.62 | 0.995 | 294.2 |
| A | 239.4 | 2.32 | 0.960 | 255.5 | 9.89 | 0.999 | 283.2 |

Al comparar los resultados de la Tabla 2.9 con los de la Tabla 2.8, se observa que el modelo de pseudoprimer orden se ajusta mejor a los resultados experimentales de adsorción correspondientes a las primeras 5 horas de contacto, mientras que el modelo de pseudosegundo orden no se ajusta correctamente (Figuras A2.23-A2.30 del apéndice). Además, los valores de q_e que predice el modelo son muy próximos a los experimentales, obteniéndose errores inferiores al 5%, independientemente del carbón activado considerado. La gran diferencia observada en la constante de velocidad de adsorción en función del tramo de adsorción al cual el modelo cinético sea aplicado (Tablas 2.8 y 2.9) indica la existencia de un cambio en el mecanismo que gobierna la

adsorción del SDBS, sobre nuestros carbones activados, una vez transcurridas las primeras horas del proceso.

Tabla 2.9. Constantes de velocidad y concentraciones de SDBS adsorbido en el equilibrio obtenidas al aplicar los modelos cinéticos de pseudoprimer y pseudosegundo orden a las cinéticas de adsorción del SDBS correspondiente a las primeras 5 horas de contacto.

| Carbón | q_e (exp) (mg/g) | Modelo de pseudoprimer orden | | | Modelo de pseudosegundo orden | | |
|--------|-----------------------|--|----------------|------------------------|---|----------------|------------------------|
| | | $k_1 \cdot 10^2$ (h ⁻¹) | R ² | q_e (calc) (mg/g) | $k_2 \cdot 10^5$ (L·(mg·h) ⁻¹) | R ² | q_e (calc) (mg/g) |
| C | 243.0 | 7.20 | 0.970 | 239.5 | n.a. | n.a. | n.a. |
| M | 241.7 | 9.08 | 0.995 | 241.2 | n.a. | n.a. | n.a. |
| S | 233.6 | 5.52 | 0.998 | 232.5 | n.a. | n.a. | n.a. |
| A | 239.4 | 9.04 | 0.967 | 226.9 | n.a. | n.a. | n.a. |

n.a. = no aplicable

A continuación, se han relacionado los valores de k_1 (Tablas 2.8 y 2.9) con las propiedades químicas y texturales de los correspondientes carbones activados (Tablas 2.2-2.6). Aunque no se ha observado una clara relación entre k_1 y la mayoría de estos parámetros, al relacionar la constante de velocidad de adsorción global, k_1 , con el tamaño medio de microporos (Figura 2.4) y el pH_{pzc} de los carbones (Figura 2.5), se puede deducir que: i) la velocidad con que se adsorbe el SDBS se reduce al disminuir el tamaño medio de microporos, y ii) los carbones que presentan los valores más elevados de k_1 son aquellos con un valor del pH_{pzc} más próximo al pH de trabajo (pH 7).

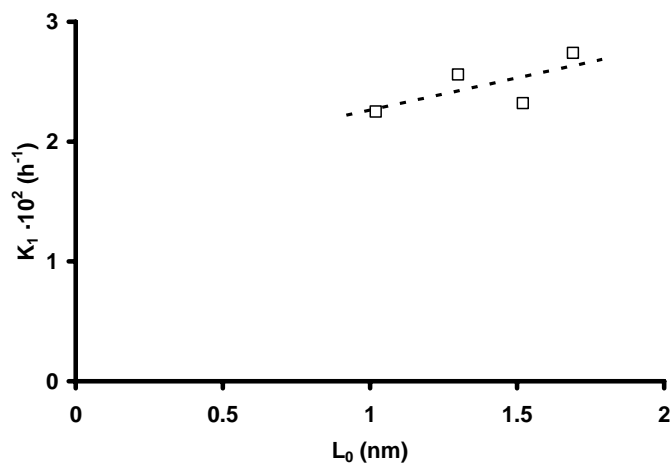


Figura 2.4. Variación del valor de la constante de velocidad de pseudoprimer orden, k_1 , en función del tamaño medio de microporos, $L_0(N_2)$, de los carbones activados. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

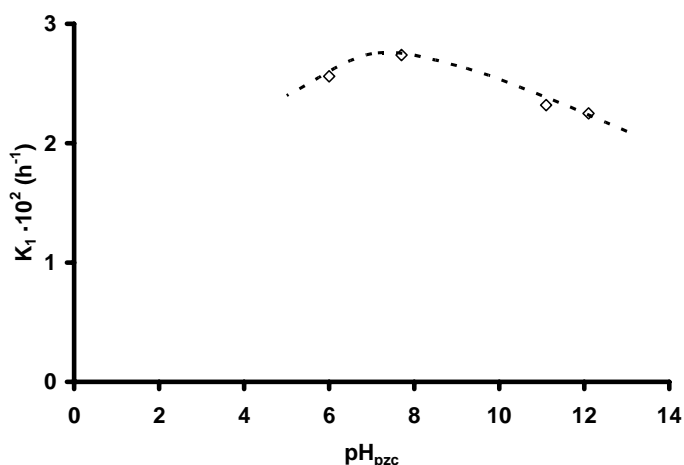


Figura 2.5. Variación de las constantes cinéticas de pseudoprimer orden del de adsorción SDBS frente al pH_{pzc} de los carbones activados. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

De lo expuesto anteriormente, se puede concluir indicando que los modelos de pseudoprimer y pseudosegundo orden son insuficientes para explicar el proceso de adsorción del SDBS, pues existen notables diferencias al aplicarlos en el inicio del

proceso o en todo su conjunto. Por lo tanto, para explicar los resultados experimentales del proceso global, es necesario acudir a modelos cinéticos más complejos.

3.2.2. Modelo basado en el transporte externo de masa

Como se indicó en la sección experimental de este Capítulo, la transferencia externa del SDBS en disolución hasta la superficie del carbón activado es uno de los procesos que controlan el mecanismo de adsorción del mismo. Así, de acuerdo con las ecuaciones 2.16 y 2.17, se han obtenido los valores del coeficiente de transferencia externa de masa, k_L , para cada uno de los carbones activados estudiados durante las primeras dos horas de adsorción (Figuras A2.31-A2.34 del apéndice). Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. Valores del coeficiente de transferencia externa de masa, k_L , durante las primeras 2 horas de adsorción de SDBS en los carbones activados.

| Muestra | Densidad (g/cm ⁻³) | S ₀ (cm ⁻¹) | k _L ·10 ⁵ (cm/s) | R ² |
|---------|-----------------------------------|---------------------------------------|---|----------------|
| C | 0.723 | 0.221 | 7.08 | 0.983 |
| M | 0.997 | 0.160 | 12.30 | 0.998 |
| S | 0.661 | 0.242 | 5.04 | 0.996 |
| A | 0.566 | 0.283 | 6.37 | 0.997 |

Se puede observar que los datos experimentales obtenidos para las primeras horas del proceso de adsorción se ajustan perfectamente a la expresión 2.16. Este hecho indica que, al comienzo del proceso de adsorción del SDBS, el transporte externo de masa juega un papel importante en el mecanismo de adsorción.

Al igual que en el caso del modelo cinético de pseudoprimer orden, se han relacionado los valores de k_L (Tabla 2.10) con las propiedades texturales y las características químicas de los correspondientes carbones activados. Los resultados obtenidos muestran que i) no hay ninguna relación clara entre los valores de k_L y los parámetros texturales y ii) como podemos ver en la Figura 2.6, de forma similar a la tendencia mostrada en la Figura 2.5, los carbones que presentan los valores más elevados de k_L son aquellos cuyo valor del pH_{pzc} es más próximo al pH de trabajo (pH 7), indicando que, al inicio del proceso de adsorción, la ausencia de carga neta superficial del carbón parece ser un factor importante en el mecanismo de adsorción, favoreciendo la transferencia de masa externa del SDBS hacia la superficie del carbón. Este hecho será discutido con mayor profundidad en el Capítulo 3.

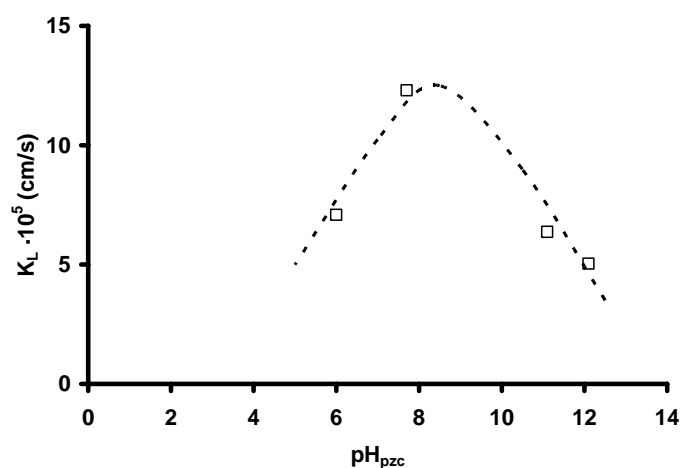


Figura 2.6. Variación del coeficiente de transferencia de masa externa de masa, k_L , frente al pH_{pzc} de los carbones activados. $pH = 7$, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, $T = 298$ K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

Finalmente, se ha aplicado el modelo de transporte externo a todo el intervalo de tiempos de los experimentos de adsorción, según se describe en el apartado 2.4.2.1. Los resultados obtenidos, tras resolver las ecuaciones planteadas mediante el programa

PDESOL, se presentan en la Figura 2.7 para el carbón activado Sorbo, a modo de ejemplo, junto con los valores obtenidos experimentalmente.

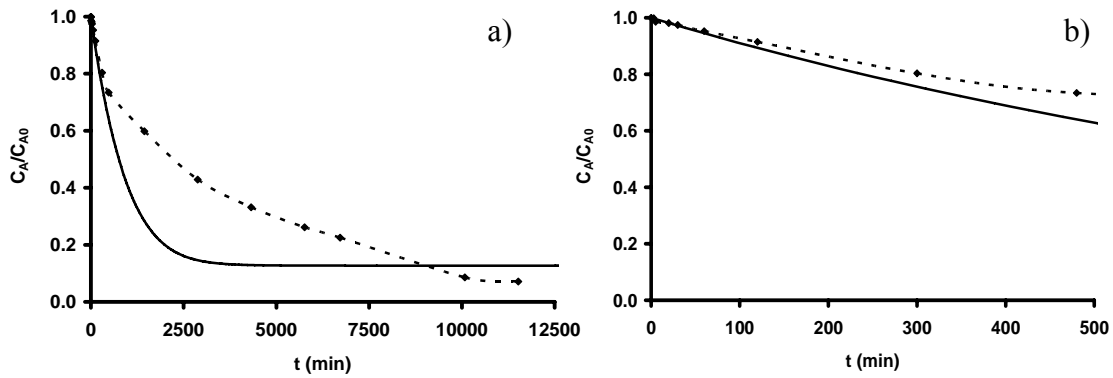


Figura 2.7. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado Sorbo. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L. (- -), Experimental; (—), Predicción del modelo de transporte externo. A) Proceso global, b) Primeros 500 min.

Los resultados presentados en la Figura 2.7a muestran que la predicción del modelo basado exclusivamente en el transporte externo de masa no se ajusta adecuadamente a los resultados experimentales, siendo la velocidad teórica de adsorción muy superior a la obtenida experimentalmente. Así, el modelo teórico indica que el equilibrio se alcanza, aproximadamente, a las 72 horas de contacto; sin embargo, experimentalmente se alcanza a tiempos mucho más elevados y con una menor concentración residual de SDBS en disolución. A pesar de la escasa utilidad de esta aproximación, se ha podido detectar un corto tramo de tiempo para el cual el sistema experimental se comporta de acuerdo con las pautas propuestas por el modelo basado en el transporte externo de masa. En la Figura 2.7b se observa que el modelo comienza a desviarse, gradualmente, del comportamiento experimental tras los primeros 60 minutos de contacto, lo que indica que, a partir de ese momento, el transporte difusional en el interior de la porosidad de los carbones activados comienza a ser la velocidad limitante en el conjunto

del proceso de adsorción del SDBS. Estos resultados son equivalentes a los que presentaron el resto de carbones activados (Figuras A2.35–A2.37).

3.2.3. Modelo difusional

Para concluir el estudio de las cinéticas de adsorción del SDBS sobre los carbones activados se ha aplicado el modelo general propuesto por Leyva y col., basado en una combinación que considera el transporte externo de materia y la difusión intraparticular, descrito en el apartado 2.4.2.2 de este Capítulo (ecuaciones 2.24-2.29). En la Tabla 2.11 se muestran los valores de difusividad efectiva teóricos, $D_{e,p}$, y los corregidos, D_{corr} , obtenidos para cada uno de los carbones activados.

La $D_{e,p}$ puede calcularse según la ecuación 2.27, pues todos los parámetros son conocidos excepto la tortuosidad ζ_p . Leyva y Geankoplis indicaron que estos valores pueden oscilar entre 2 y 6 para los carbones activados, en nuestro caso se ha considerado, inicialmente, una ζ_p de 3.5.

$$D_{e,p} = \frac{\varepsilon_p D_{AB}}{\zeta_p} \quad (2.27)$$

Los valores de D_{corr} han sido obtenidos tras realizar un ajuste del parámetro ζ_p , de forma que la tendencia que predice el modelo se aproximase a los resultados experimentales de las cinéticas de adsorción. Los resultados obtenidos, tras resolver las ecuaciones planteadas en el modelo difusional (Ecuaciones 2.24-2.29) mediante el programa PDESOL, ver apartado 2.4.2.2, se presentan, a modo de ejemplo para el carbón A, en la Figura 2.8, donde se han incluido, también, los datos experimentales.

Tabla 2.11. Condiciones experimentales para el cálculo de la difusividad específica, $D_{e,p}$, en la adsorción de SDBS en los diferentes carbones activados.

| Carbón | m (g) | C_{A0} (mg/L) | $C_{A\infty}$ (mg/L) | X_{∞} (mg/L) | $D_{e,p} \cdot 10^7$ (cm ² /s) | $D_{corr} \cdot 10^9$ (cm ² /s) | ζ_p corregida |
|--------|-------|-----------------|----------------------|---------------------|---|--|---------------------|
| C | 0.1 | 250 | 9.46 | 0.941 | 8.45 | 9.82 | 301 |
| M | 0.1 | 250 | 13.30 | 0.915 | 7.02 | 16.35 | 150 |
| S | 0.1 | 250 | 4.46 | 0.936 | 8.83 | 10.30 | 300 |
| A | 0.1 | 250 | 7.40 | 0.980 | 5.03 | 8.82 | 200 |

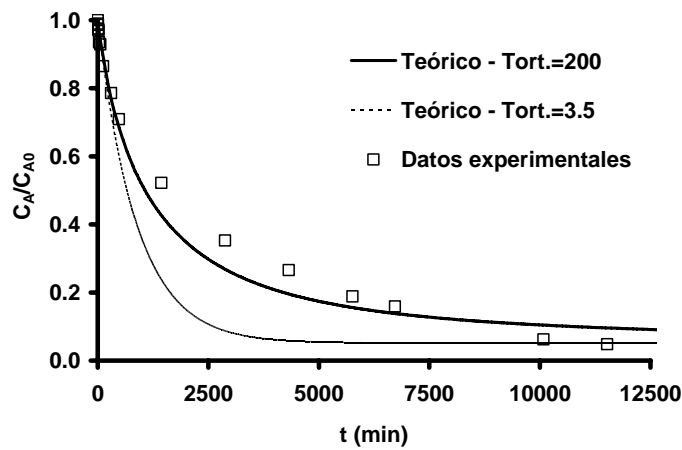


Figura 2.8. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado A. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

Como se observa en la Figura 2.8, la primera aproximación, que supone un valor de tortuosidad igual a 3.5, predice que el equilibrio de adsorción en este sistema se alcanzaría una vez transcurridas las primeras 50 horas de contacto; sin embargo, los resultados experimentales muestran que dicho equilibrio no se alcanza hasta que han transcurrido, al menos, 200 horas, por lo que el valor de $D_{e,p} = 5.03 \cdot 10^{-7}$ cm²/s, estimado para la muestra A, es demasiado elevado. Para este ejemplo en concreto, tal y como se muestra en la Figura 2.8, el modelo puede ajustarse mejor a los datos experimentales si

la difusividad específica toma un valor de $D_{\text{corr}} = 8.82 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, casi cien veces inferior. En la Tabla 2.11 se indica que la tortuosidad necesaria para que $D_{\text{e,p}}$ tome el valor de D_{corr} es 200, bastante superior a la que indicaron Leyva-Ramos y col.⁴¹ para carbones activados. Un comportamiento similar fue observado para los carbones S, M y C (Tabla 2.11 y Figuras A2.38–A2.40). Este hecho parece indicar que la difusividad del SDBS a través de los carbones activados se ve afectada debido a problemas de restricción del acceso a los poros, puesto que el tamaño de la molécula de SDBS es muy próximo al diámetro medio de los microporos más estrechos (Tabla 2.2), los cuales no son considerados por el modelo teórico.

Además de la inaccesibilidad del SDBS a la fracción de los ultramicroporos por los impedimentos estéricos, comentados anteriormente, existen otras causas por las cuales la molécula de un adsorbato no puede alcanzar toda la porosidad de un adsorbente, entre ellas se pueden destacar:

- 1) Efectos de exclusión debidos a difusión restringida o a bloqueo de poros; ocurre en las zonas donde la molécula de adsorbato no puede aproximarse a la pared del poro más de una distancia igual o inferior a su radio molecular.
- 2) Efectos de exclusión debidos al arrastre por rozamiento en la pared de poro; ocurre al aumentar la dificultad de desplazar una molécula a través de un poro del mismo diámetro.
- 3) Efectos de exclusión debido a la masa de adsorbato adsorbido en el equilibrio; la difusividad de las moléculas de adsorbato se dificulta conforme más moléculas han sido adsorbidas.

Leyva y col. han considerado estos parámetros para la corrección de la tortuosidad en el modelo teórico; desafortunadamente, las distintas ecuaciones que contemplan los fenómenos de difusión restringida no pueden emplearse para nuestro caso en particular, ya que la molécula de SDBS es muy alargada y la mayoría de las ecuaciones existentes

actualmente se han desarrollado para moléculas con una forma menos compleja que este surfactante.

Finalmente, para lograr una mejor comprensión de estos sistemas de adsorción, es necesario desechar aquellos modelos difusionales en los que se considera que la estructura porosa del carbón activado es homogénea, es decir, donde todos los poros tienen la anchura del diámetro promedio de los poros. Así, Peel y col.⁴⁸ propusieron un modelo difusional considerando que la estructura porosa del carbón activado es heterogénea y bimodal. En este modelo, la estructura porosa está formada por macroporos que se ramifican en microporos y, por esta razón, se le conoce como el “Modelo de poros ramificados”. En esta propuesta, se supone que en los macroporos la difusión intraparticular se produce de forma rápida, ya que ocurre por difusión tipo Fick, mientras que, por el contrario, en los microporos la velocidad de adsorción es lenta, ya que se presentan efectos de difusión restringida. Este comportamiento es similar al de los sistemas estudiados, puesto que el tamaño de la molécula del SDBS es muy próximo al diámetro de los microporos. La aplicación de este “Modelo de poros ramificados” se encuentra, actualmente, en desarrollo por parte de nuestro grupo de investigación, y, debido a la complejidad del sistema, aún es necesario un mayor número de análisis para su completa resolución y presentación de los resultados obtenidos.

4. CONCLUSIONES

Los cuatro carbones activados estudiados tienen una elevada área superficial (con valores superiores a los $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y cuentan con una meso- y macroporosidad bastante desarrolladas; ambos factores texturales los convierten en adsorbentes adecuados para lograr una eliminación rápida y efectiva de nuestro contaminante. Según los resultados obtenidos, los cuatro carbones presentan características químicas superficiales diferentes, variando su basicidad, y sus porcentajes de carbono y oxígeno según el carbón. Estas características químicas son fundamentales para la interpretación de la velocidad y el equilibrio en los procesos de adsorción del SDBS.

No se ha observado 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_{pzc} cercano al pH de trabajo.

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_{pzc} de los carbones se encuentra cercano al pH de la disolución.

Se ha aplicado un modelo general, basado en el transporte externo de materia y la difusión intraparticular, que logra 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 indica 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. A pesar de ello, debido a la complejidad de la molécula de éste surfactante, no ha sido posible la aplicación de determinadas ecuaciones para su corrección. Por este motivo, en nuestro sistema, se hace necesario un estudio que profundice en la contribución de los posibles mecanismos que controlan el proceso de adsorción durante cada una las diferentes etapas, como contempla el “Modelo de poros ramificados”. El estudio de este modelo está siendo realizado, actualmente, por nuestro grupo de investigación.

5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Tabor C.F., Barber L.B, Fate of Linear Alkylbenzene Sulfonate in the Missisipi River, *Env. Sci, Tech.*, 30 , 161-171 (1996).
- ² Barbieri E., Rocha de Oliverira I., Serralheiro P.C.S, The use of metabolism to evaluate the toxicity of dodecil benzen sodium sulfonate (LAS-12) on the *Mugil platanus* (mullet) according to the temperature and salinity, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 277, 109-127 (2002).
- ³ Kimerle R.A., Swisher R.D., Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation, *Wat. Res.*, 11, 31-37 (1977).
- ⁴ Huddleston R.L., Nielsen A.M., LAS biodegradation : the fate of the aromatic ring, *Household & Personal Products Industry* , 16, 72-74 (1979).
- ⁵ Nielsen A.M., Meyers J.D., Bleckmann C.A., Huddleston R.L., LAS Biodegradation: ultimate fate of alkyl and ring carbon, *Soap, Cosmetics, Chem. Spec.*, 56, (48, 50, 50A, 50B, 58) (1980).
- ⁶ Ward T.E., Larson R.J., Biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulfonate in sludge-amended agricultural soils, *Ecotox. & Environm. Safety*, 17, 119-130 (1989).
- ⁷ Giger W., Alder A.C., Brunner P.H., Marcomimi A., Siegrist H., Behavior of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge-treated soil, *Tenside Surfactants & Detergents*, 26(2), 95-100 (1989).
- ⁸ González Mazo E., Quiroga J.M., Sales D., Gomez-Parra A., Levels of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) in waters and sediments of the coastal ecosystems of the Gulf of Cádiz, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 59 (1-4), 77-87 (1997).
- ⁹ Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, en *Chemistry and Physic of Carbon*, vol. 27, Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker: New York, 227-403 (2000).
- ¹⁰ Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., López-Ramon M.V., Carrasco-Marín F., Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, *Carbon*, 33, 845-851 (1995).

- ¹¹ Franz M., Arafat H.A., Pinto N. G., Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38, 1807-1819 (2000).
- ¹² Montes-Morán M.A., Menéndez J.A., Fuente E., Suárez D., Contribution of the basal planes to carbon basicity: An ab initio study of the H_3O^+ - π interactions in cluster model, *J. Phys. Chem. B*, 102, 5595-5601 (1998).
- ¹³ Peel R.G., Benedek A., Attainment of equilibrium in activated carbon isotherm studies, *Environ. Sci. Tech.*, 14, 66-71 (1980).
- ¹⁴ Tamar H., Yoshida T., Sasaki M., Yasuda H., Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex, *Carbon* 37, 983-989 (1999).
- ¹⁵ Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. of the Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319 (1938).
- ¹⁶ Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition, Academic Press, London (1982).
- ¹⁷ Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. of the Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1402 (1918).
- ¹⁸ Brunauer S., The Adsorption of Gases and Vapors. Vol. 1: Physical Adsorption, Princeton Univ. Press, Princeton (1945).
- ¹⁹ Sutherland J.W., Usefulness of measurements of the physical adsorption of gases in characterizing carbons, *Porous Carbon Solids*, 1-63 (1967).
- ²⁰ Dubinin M.M., Contemporary state of the theory of volume filling of micropores of adsorbents in the adsorption of gases and vapors on carbon adsorbents, *Russ. J. Phys. Chem.*, 39, 1305-1317 (1965).
- ²¹ Polanyi M., Adsorption from the point of view of the third law of thermodynamics, *Verh. der Deutsh. Physik. Ges.*, 16, 1012-1016 (1914).
- ²² Dubinin M.M., Zhukovskaya E.G., Adsorption properties of carbon adsorbents IV: Study of the adsorption properties of active charcoals with a developed transitional porosity, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1705-1715 (1959).

- ²³ Cazorla-Amoros D., Alcañiz-Monge J., Linares-Solano A., Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption, *Langmuir*, 12, 2820-2824 (1996).
- ²⁴ Cazorla-Amoros D., Alcañiz-Monge J., De la Casa-Lillo M.A., Linares-Solano A., CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons, *Langmuir*, 14, 4589-4596 (1998).
- ²⁵ Stoeckli F., Porosity in carbons – characterization and applications, J. Patrick Editor, Arnold, London (1995).
- ²⁶ Dubinin M.M., Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures, *Carbon*, 23, 373-380 (1985).
- ²⁷ Washburn E.W., Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, *Proc. of the Nat. Acad. Sci. of the U.S.A.*, 7, 115-116 (1921).
- ²⁸ Boehm H.P., Chemical identification of surface groups, *Adv. Catal.*, 16, 179-274 (1966).
- ²⁹ Newcombe G., Hayes R., Drikas M., Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics, *Coll. and Surf. A*, 78, 65-71 (1993).
- ³⁰ Ferro-García M.A., Rivera Utrilla J., Bautista-Toledo I., Moreno-Castilla C., Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions, *Langmuir*, 14, 1880-1886 (1998).
- ³¹ Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39 (1898).
- ³² Ho Y.S., McKay G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat, *Wat. Res.*, 34, 735-742 (2000).
- ³³ Komiyama H., Smith J.M., Surface diffusion in liquid-filled pores, *AIChE Journal*, 20, 1110-1117 (1974).
- ³⁴ Suzuki M., Kawazoe K., Batch measurement of adsorption rate in an agitated tank. Pore diffusion kinetics with irreversible isotherm, *J. of Chem. Eng. of Japan*, 7, 346-350 (1974).

- ³⁵ Al Duri B., Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, C.R.C. Boca Raton, Florida, 133-173 (1996).
- ³⁶ Leyva-Ramos R., Diaz-Flores P.E., Leyva-Ramos J., Femat-Flores R.A., Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers, *Carbon*, 45, 2280-2289 (2007).
- ³⁷ Geankopolis C.J., Leyva-Ramos R., Model simulation and análisis of surface difusión of liquids in porous solids, *Chem. Eng. Sci.*, 40, 799-807 (1985).
- ³⁸ Aksu Z., Kabasakal E., Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Sep. and Pur. Tech.*, 35, 223-240 (2004).
- ³⁹ Yang X., Al Duri B., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon, *J. Coll. Interf. Sci.*, 287, 25-34 (2005).
- ⁴⁰ Leyva-Ramos R., Rangel-Mendez J.R., Bernal-Jacome L.A., Berber-Mendoza M.S., Intraparticle diffusion of cadmium and zinc ions during adsorption from aqueous solution on activated carbon, *J.Chem. Tech. & Biotech.*, 80, 924-933 (2005).
- ⁴¹ Leyva-Ramos R., Geankopolis C.J., Diffusion in liquid filled pores of activated carbon I: Pore volume diffusion, *Can. J. Chem. Eng.*, 72, 262-271 (1994).
- ⁴² Reid. R.C., Prousnitz J.M., Poiling B.E., *Properties of gases and liquids* (4th Ed.), Mc.Graw-Hill, New York, (1987).
- ⁴³ Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 37, 1215-1221 (1999).
- ⁴⁴ Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry, *Carbon*, 38, 825-829 (2000).
- ⁴⁵ Barton S.S., Harrison H., Surface studies on carbon: Immersional energetics of spheron 6 in water, *Carbon*, 13, 47-50 (1975)
- ⁴⁶ Bradley R.H., Sutherland I., Sheng E., Relationship between carbon black surface chemistry and energy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 3201-3217 (1995).

⁴⁷ Barton S.S., Evans M.J.B, MacDonald J.A.F., Adsorption of water vapour on nonporous carbon, *Langmuir*, 10, 4250-4252 (1994).

⁴⁸ Peel R.G., Benedek A., Crowe C.M., A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption, *AIChE Journal*, 27, 26-32 (1981).

APÉNDICE
CAPÍTULO II

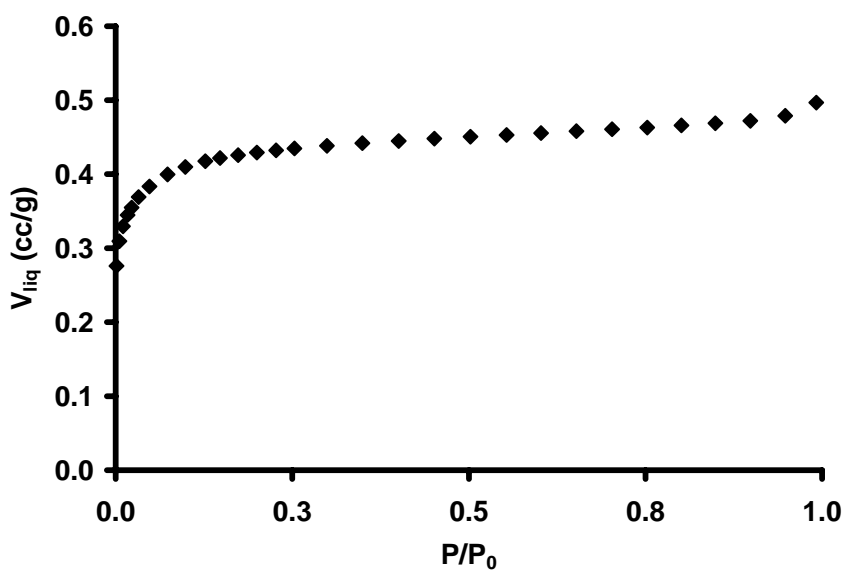


Figura A2.1. Isotherma de adsorción de nitrógeno para el carbón activado S. $P_0 = 727$ mm Hg, $T = 77$ K, [Carbón activado] = 0.1g.

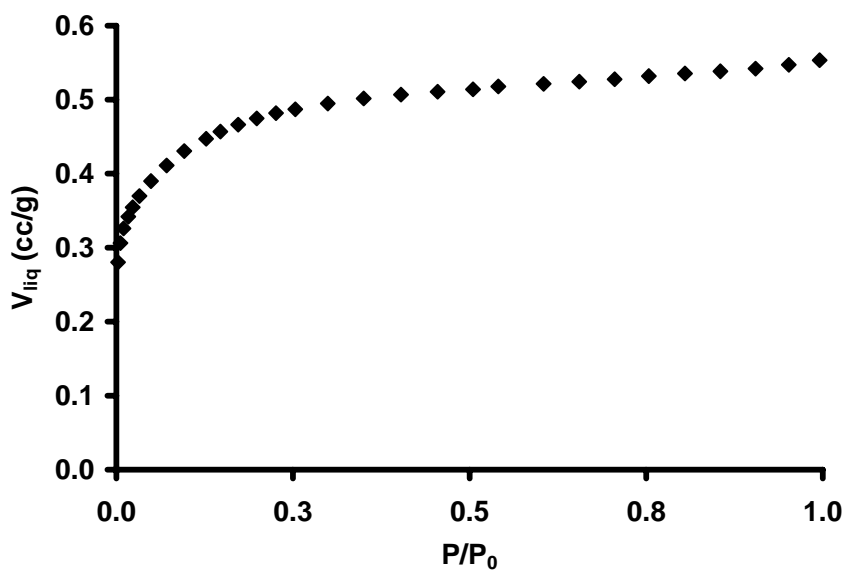


Figura A2.2. Isotherma de adsorción de nitrógeno para el carbón activado M. $P_0 = 727$ mm Hg, $T = 77$ K, [Carbón activado] = 0.1g.

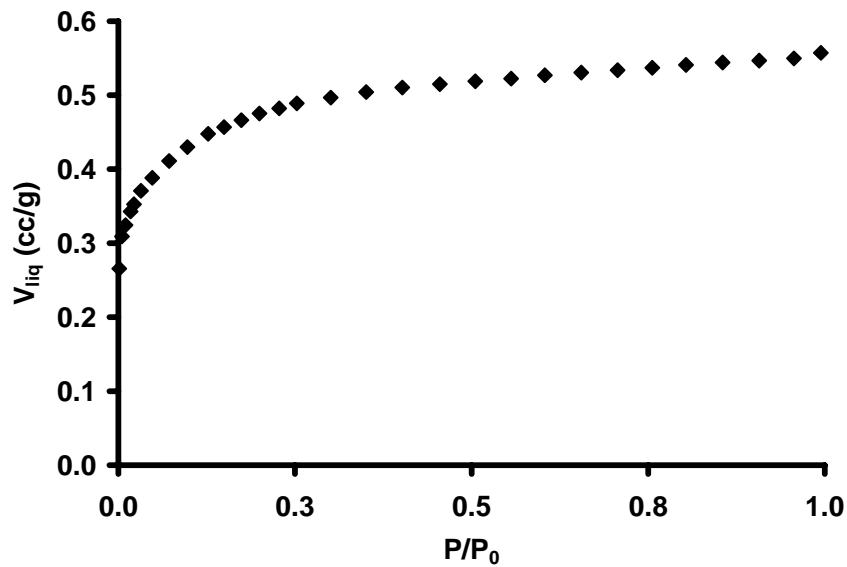


Figura A2.3. Isotherma de adsorción de nitrógeno para el carbón activado C. $P_0 = 727$ mm Hg, $T = 77$ K, [Carbón activado] = 0.1 g.

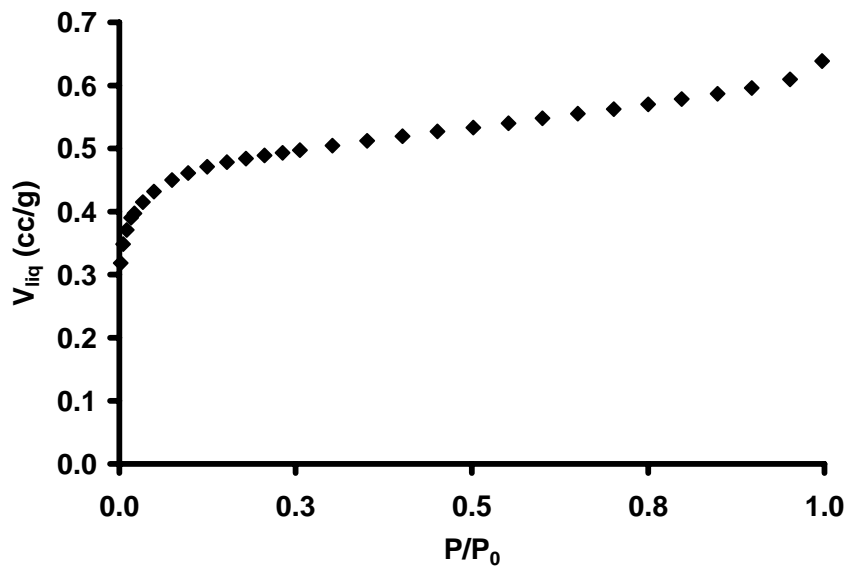


Figura A2.4. Isotherma de adsorción de nitrógeno para el carbón activado A. $P_0 = 727$ mm Hg, $T = 77$ K, [Carbón activado] = 0.1 g.

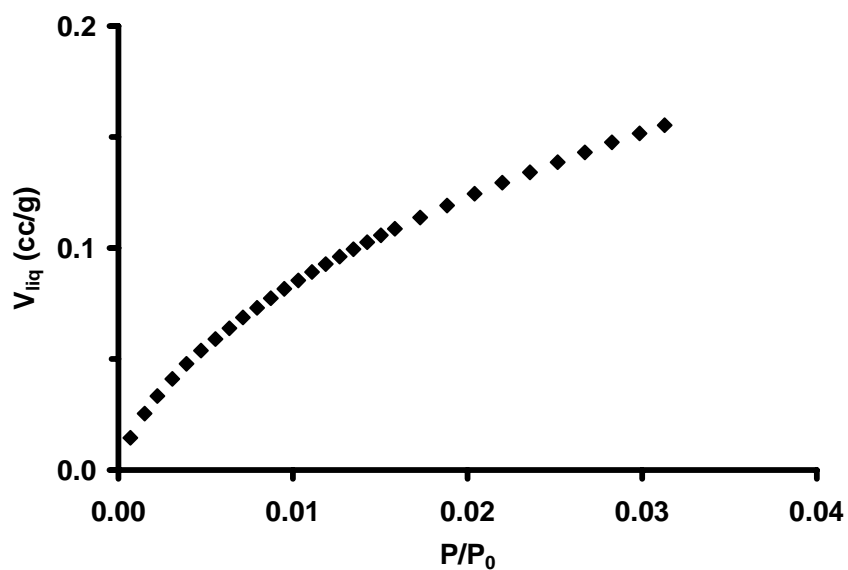


Figura A2.5. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono para el carbón activado S. $P_0 = 727$ mm Hg, $T = 273$ K, [Carbón activado] = 0.1g.

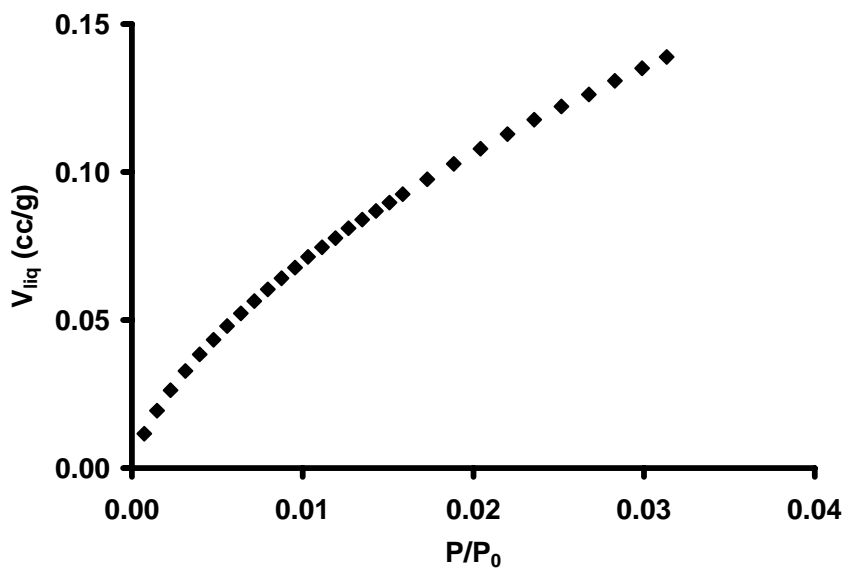


Figura A2.6. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono para el carbón activado M. $P_0 = 727$ mm Hg, $T = 273$ K, [Carbón activado] = 0.1g.

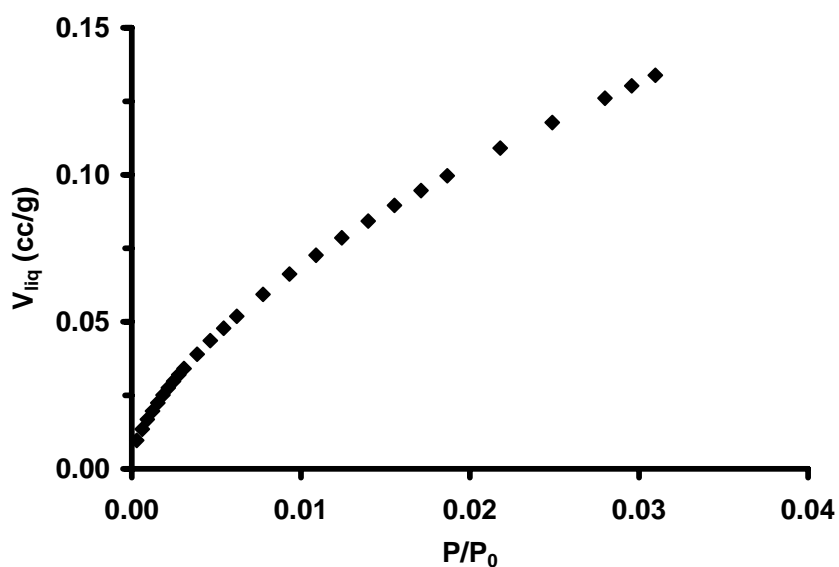


Figura A2.7. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono para el carbón activado C. $P_0 = 727$ mm Hg, $T = 273$ K, [Carbón activado] = 0.1g.

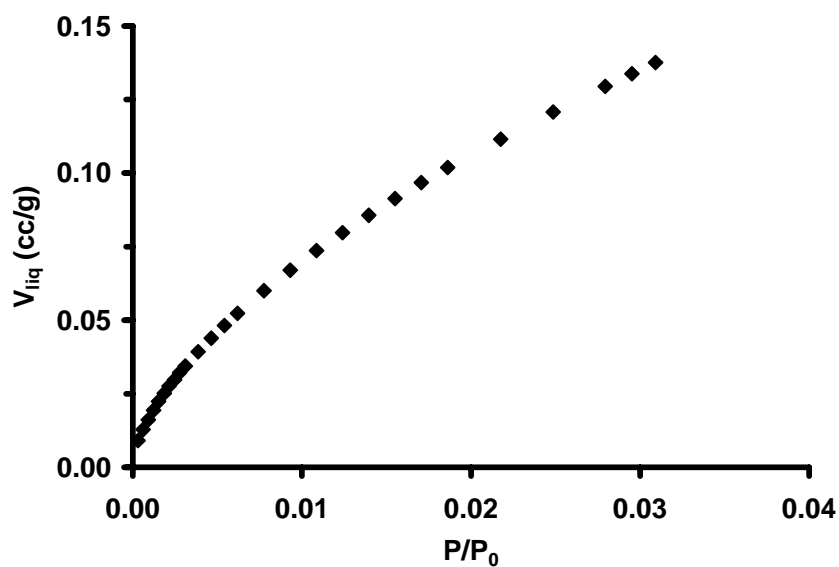


Figura A2.8. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono para el carbón activado A. $P_0 = 727$ mm Hg, $T = 273$ K, [Carbón activado] = 0.1g.

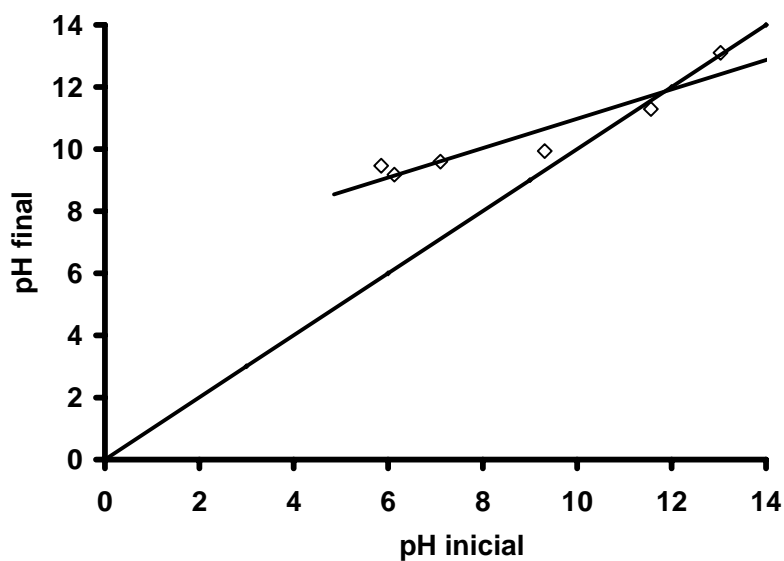


Figura A2.9. Determinación del pH_{pzc} : Variación del $pH_{inicial}$ frente al pH_{final} para el carbón activado S. $pH\ 7$, $[SDBS]_0 = 250\ mg/L$, $T\ 298\ K$, $[Carbón\ activado] = 1\ g/L$.

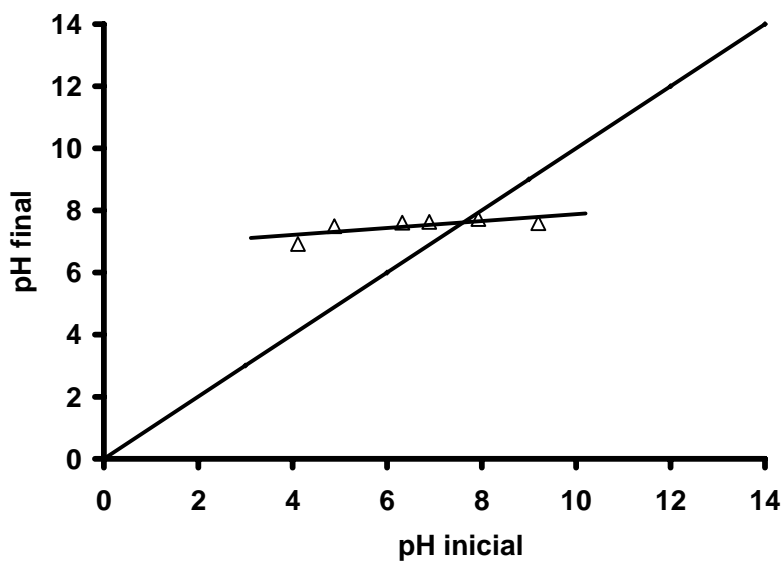


Figura A2.10. Determinación del pH_{pzc} : Variación del $pH_{inicial}$ frente al pH_{final} para el carbón activado M. $pH\ 7$, $[SDBS]_0 = 250\ mg/L$, $T\ 298\ K$, $[Carbón\ activado] = 1\ g/L$.

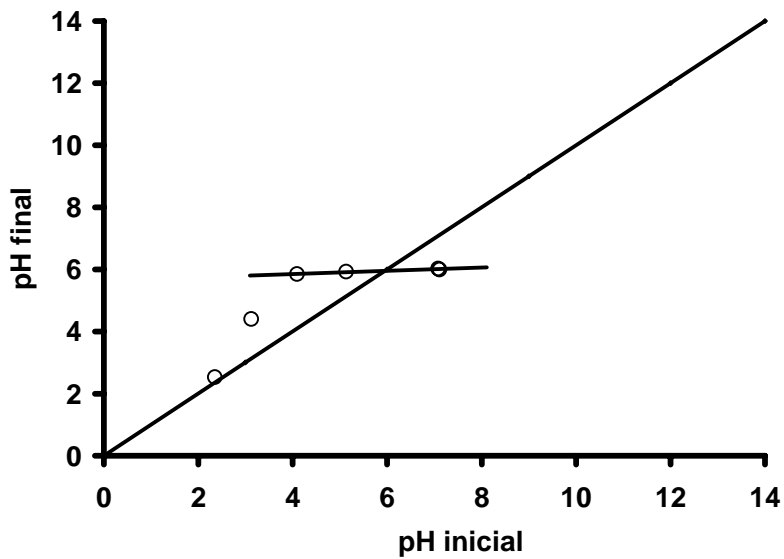


Figura A2.11. Determinación del pH_{pzc} : Variación del $\text{pH}_{\text{inicial}}$ frente al pH_{final} para el carbón activado C. $\text{pH } 7$, $[\text{SDBS}]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

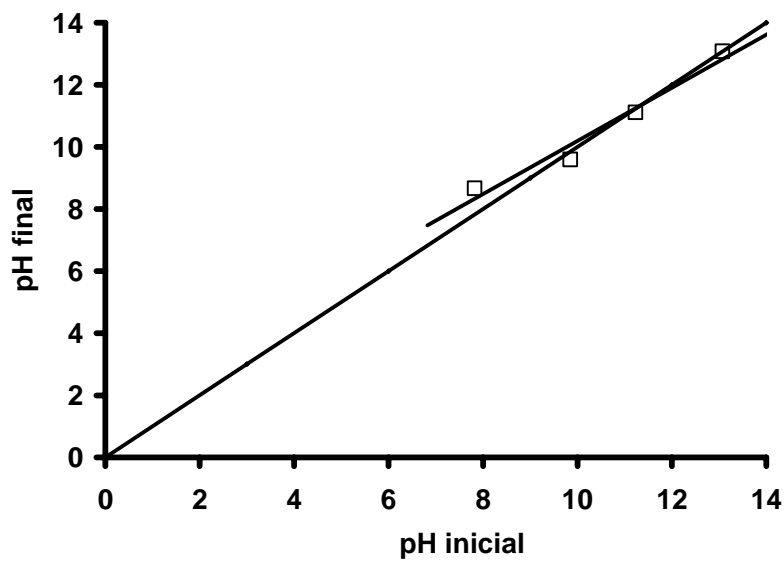


Figura A2.12. Determinación del pH_{pzc} : Variación del $\text{pH}_{\text{inicial}}$ frente al pH_{final} para el carbón activado A. $\text{pH } 7$, $[\text{SDBS}]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

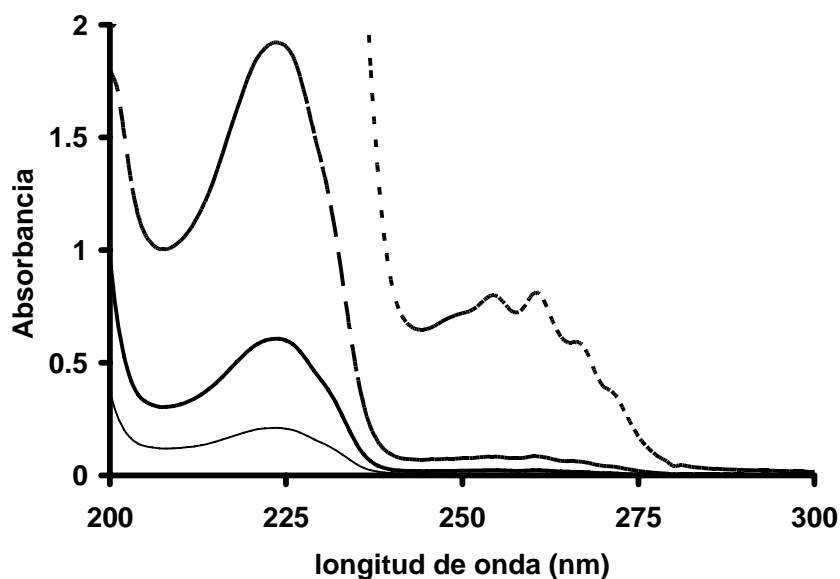


Figura A2.13. Espectros de adsorción del SDBS. pH 7. —), [SDBS] = 0.01mM, —), [SDBS] = 0.03mM, --), [SDBS] = 0.1mM, ---), [SDBS] = 1mM.

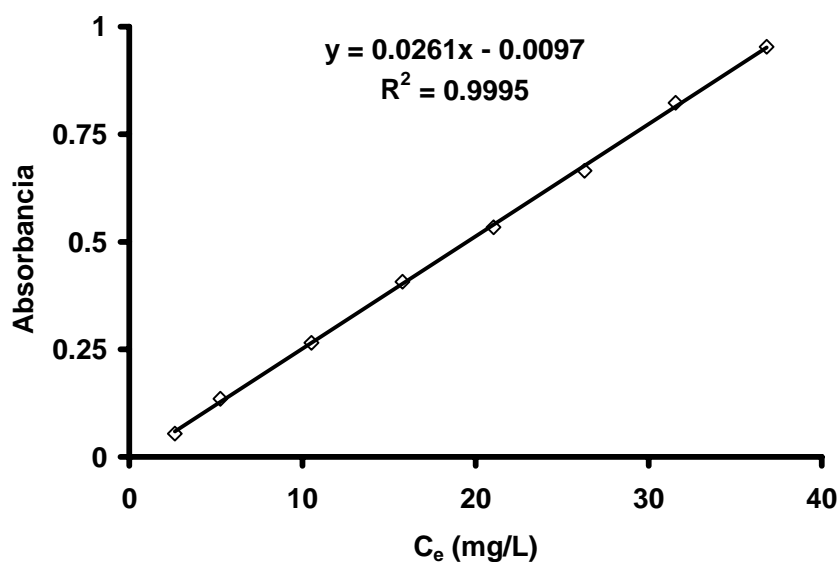


Figura A2.14. Recta de calibrado obtenida al aplicar la Ley de Lambert-Beer al espectro de absorción del SDBS. pH 7, $\lambda=223$ nm.

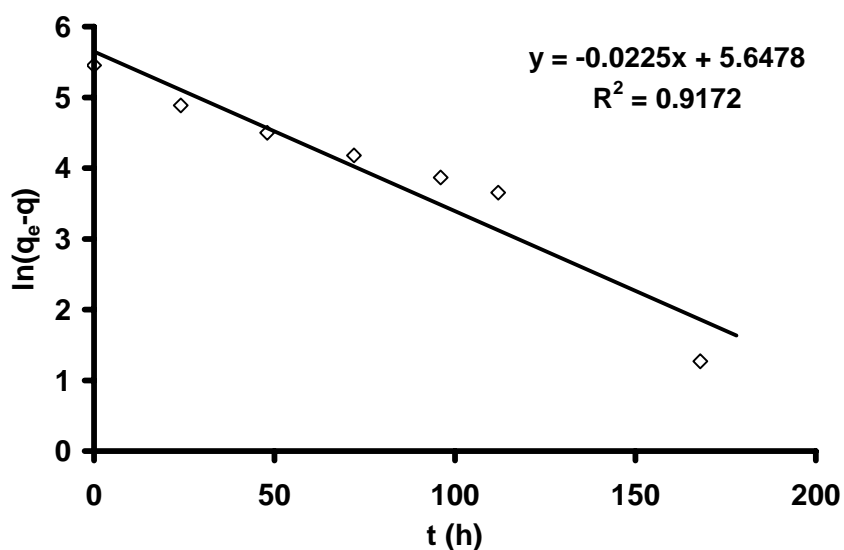


Figura A2.15. Cálculo de k_1 : Variación del parámetro $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo para el carbón activado S. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

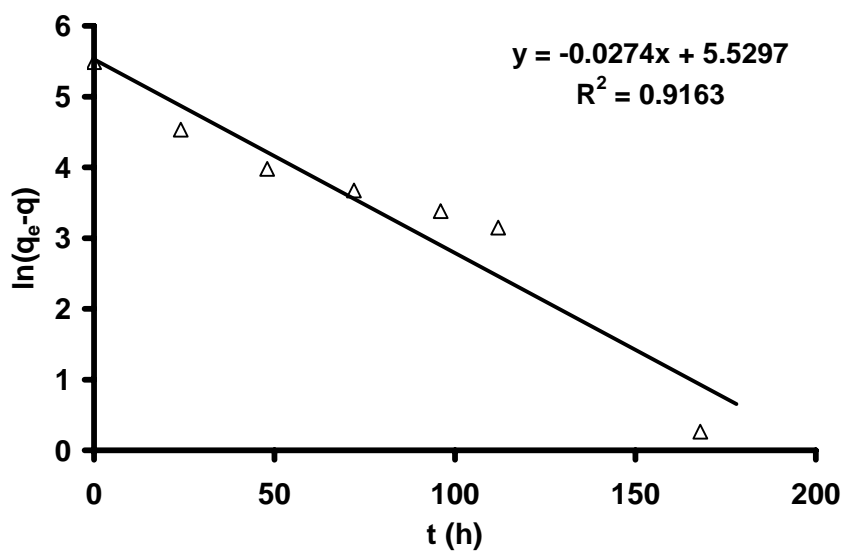


Figura A2.16 . Cálculo de k_1 : Variación del parámetro $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo para el carbón activado M. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

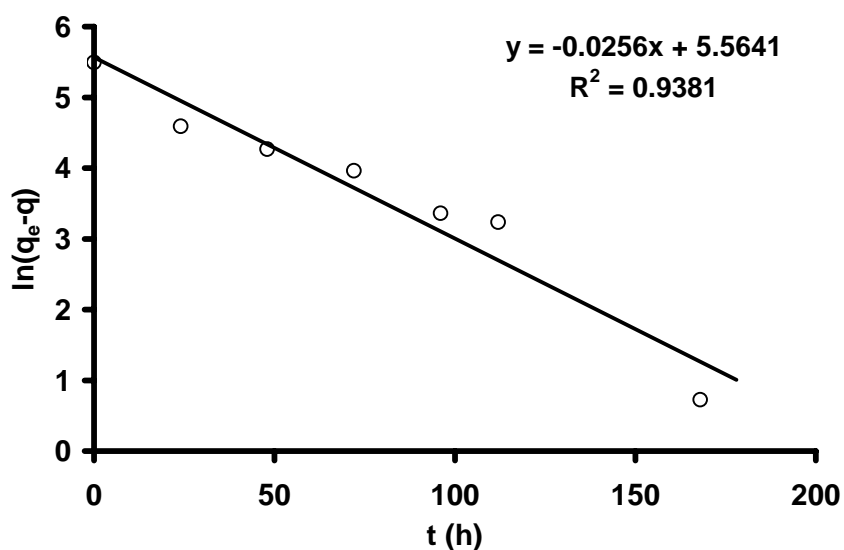


Figura A2.17. Cálculo de k_1 : Variación del parámetro $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo para el carbón activado C. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

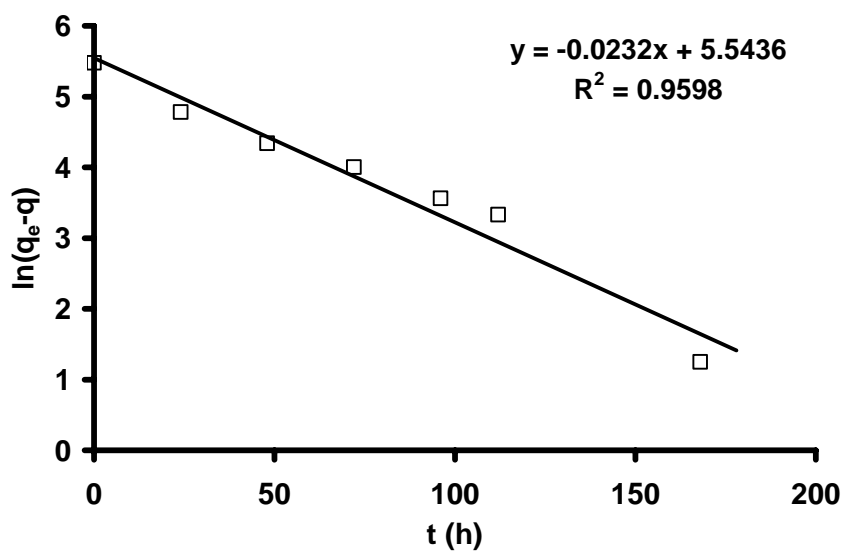


Figura A2.18. Cálculo de k_1 : Variación del parámetro $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo para el carbón activado A. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

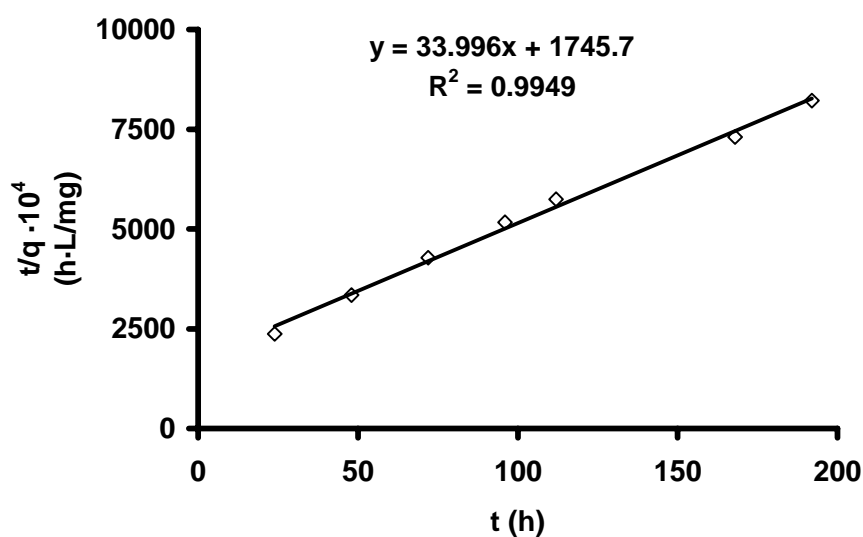


Figura A2.19. Cálculo de k_2 : Variación del parámetro t/q frente al tiempo para el carbón activado S. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

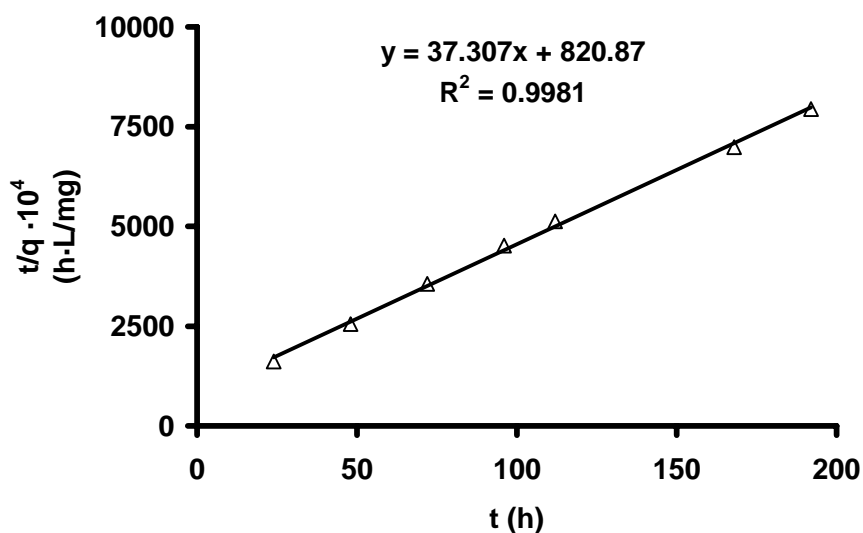


Figura A2.20. Cálculo de k_2 : Variación del parámetro t/q frente al tiempo para el carbón activado M. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

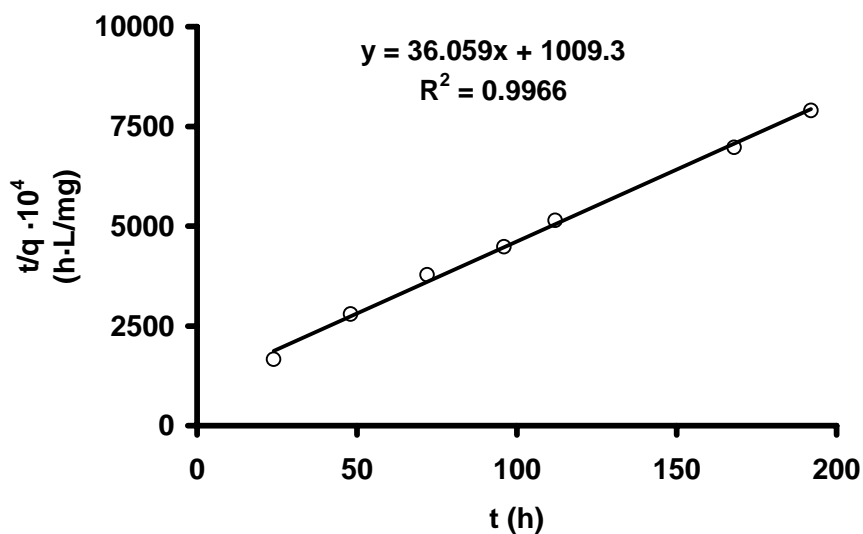


Figura A2.21. Cálculo de k_2 : Variación del parámetro t/q frente al tiempo para el carbón activado C. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

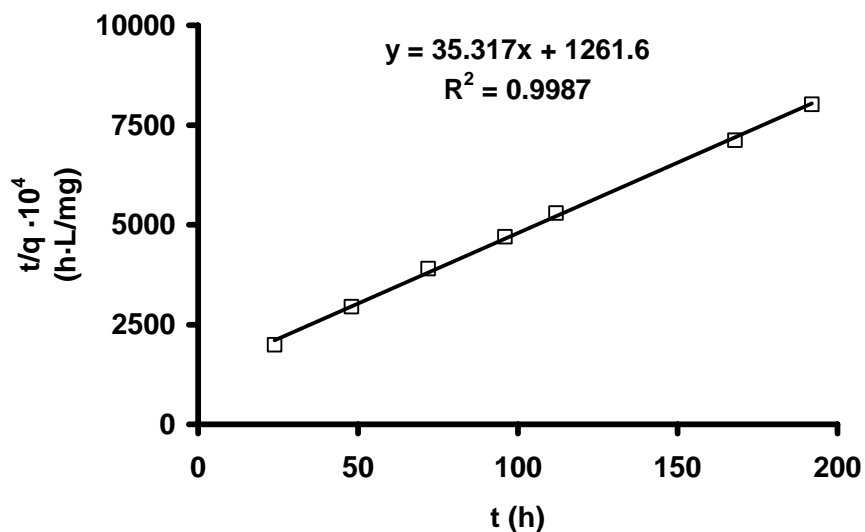


Figura A2.22. Cálculo de k_2 : Variación del parámetro t/q frente al tiempo para el carbón activado A. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

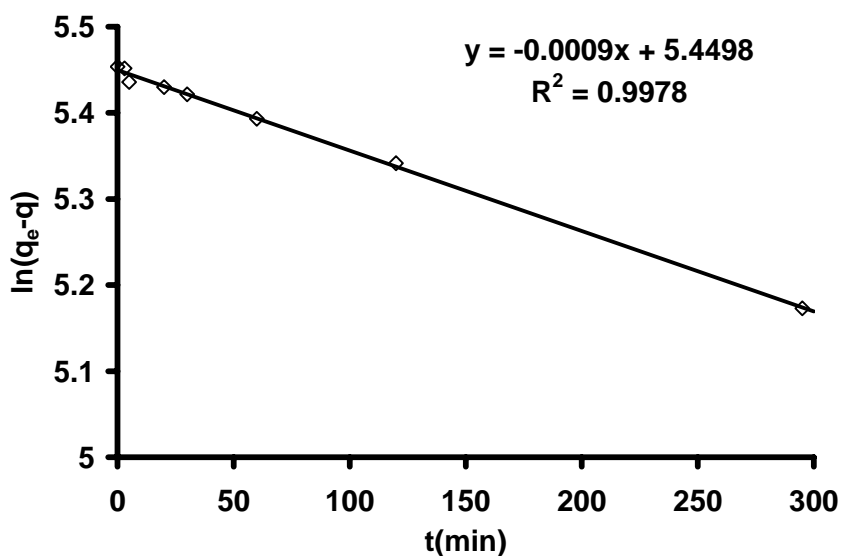


Figura A2.23. Cálculo de k_1 : Variación del parámetro $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo para el carbón activado S durante las primeras 5 horas. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

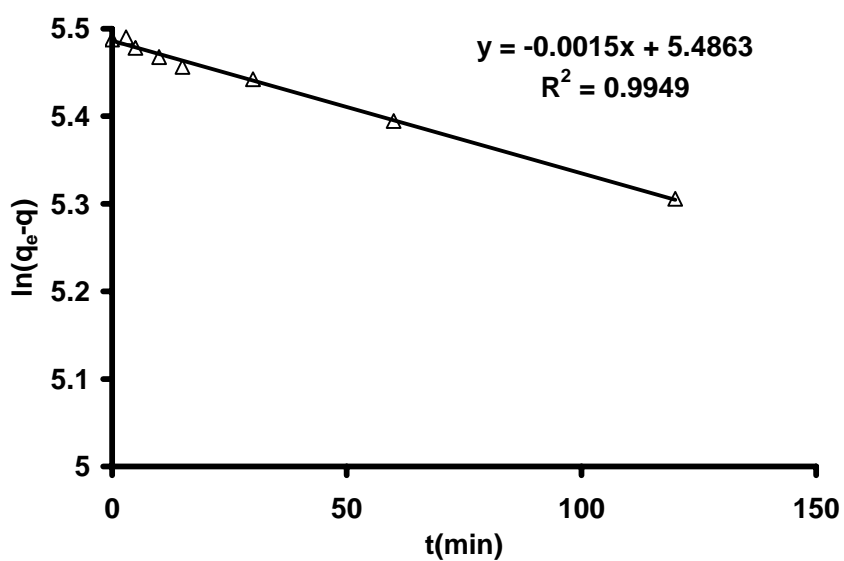


Figura A2.24. Cálculo de k_1 : Variación del parámetro $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo para el carbón activado M durante las primeras 5 horas. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

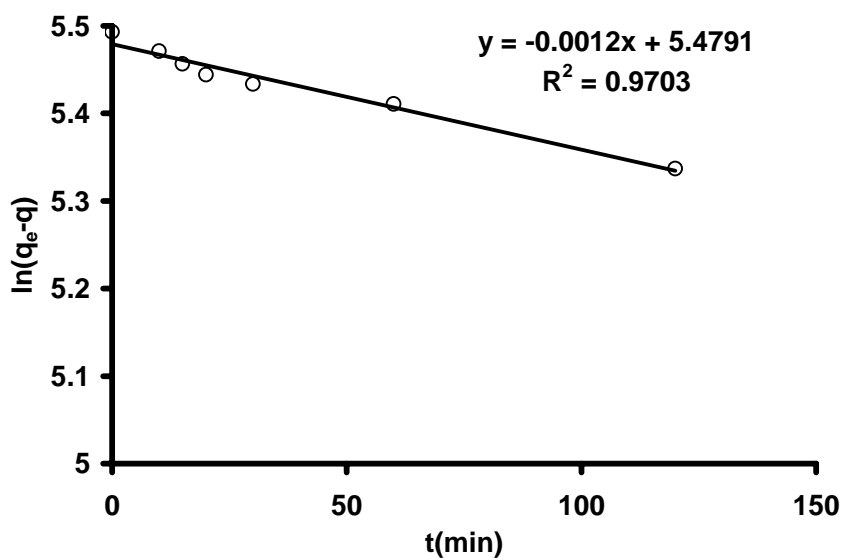


Figura A2.25 . Cálculo de k_1 : Variación del parámetro $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo para el carbón activado C durante las primeras 5 horas. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

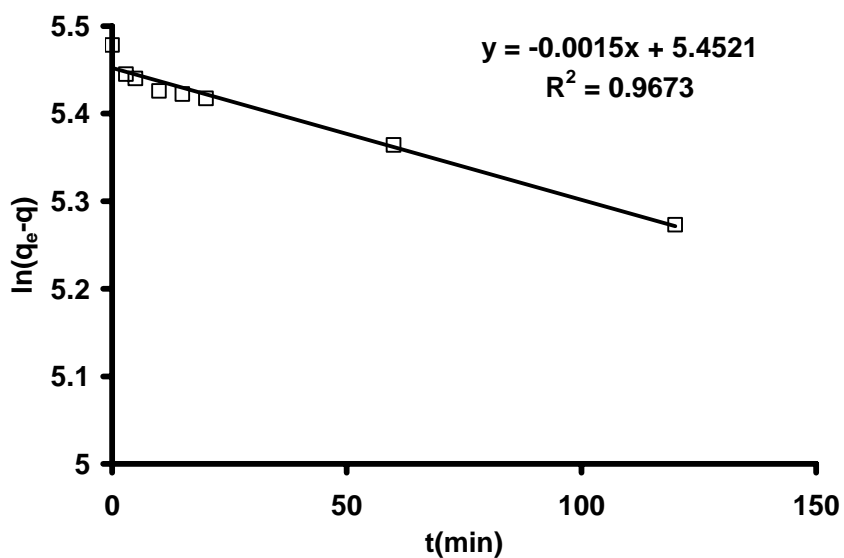


Figura A2.26. Cálculo de k_1 : Variación del parámetro $\ln(q_e - q)$ frente al tiempo para el carbón activado A durante las primeras 5 horas. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

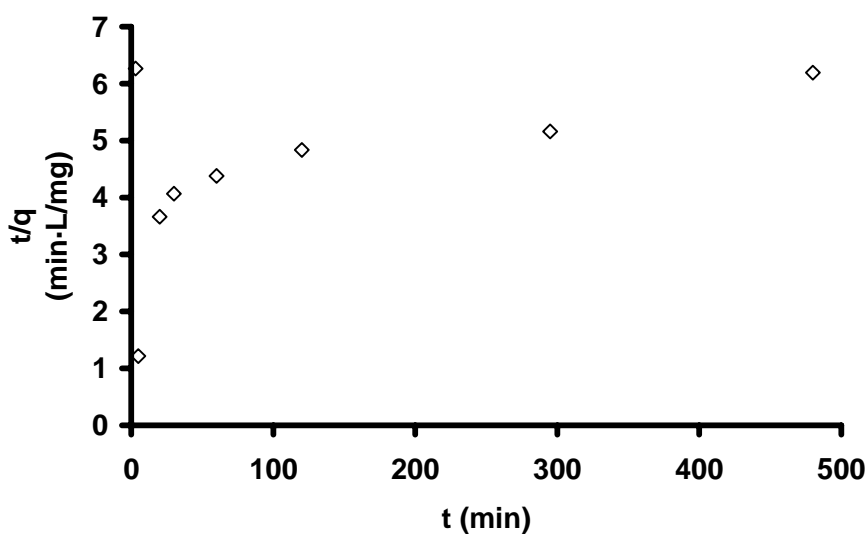


Figura A2.27. Cálculo de k_2 : Variación del parámetro t/q frente al tiempo para el carbón activado S durante las primeras 5 horas. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

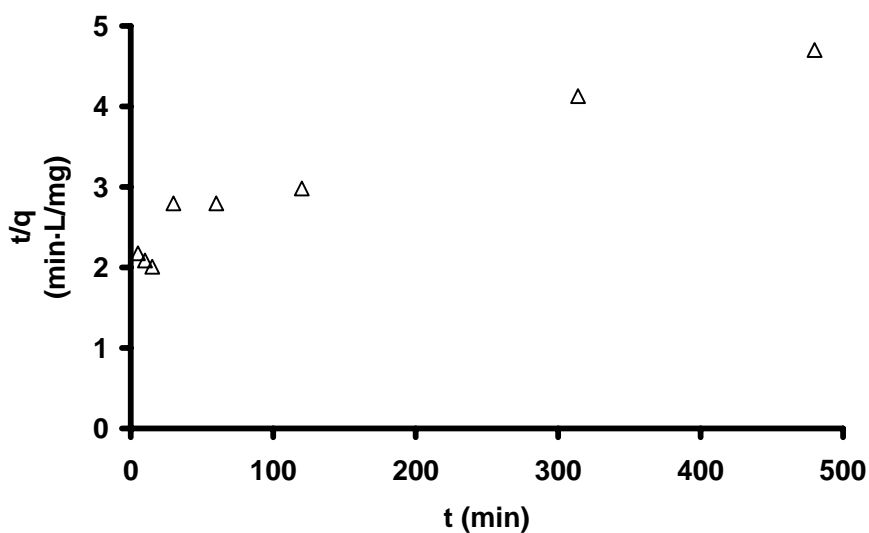


Figura A2.28. Cálculo de k_2 : Variación del parámetro t/q frente al tiempo para el carbón activado M durante las primeras 5 horas. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

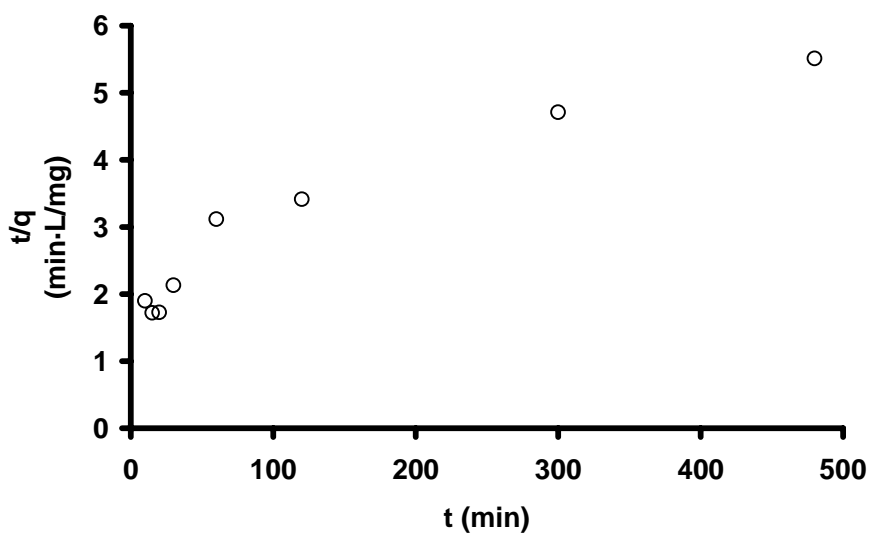


Figura A2.29. Cálculo de k_2 : Variación del parámetro t/q frente al tiempo para el carbón activado C durante las primeras 5 horas. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

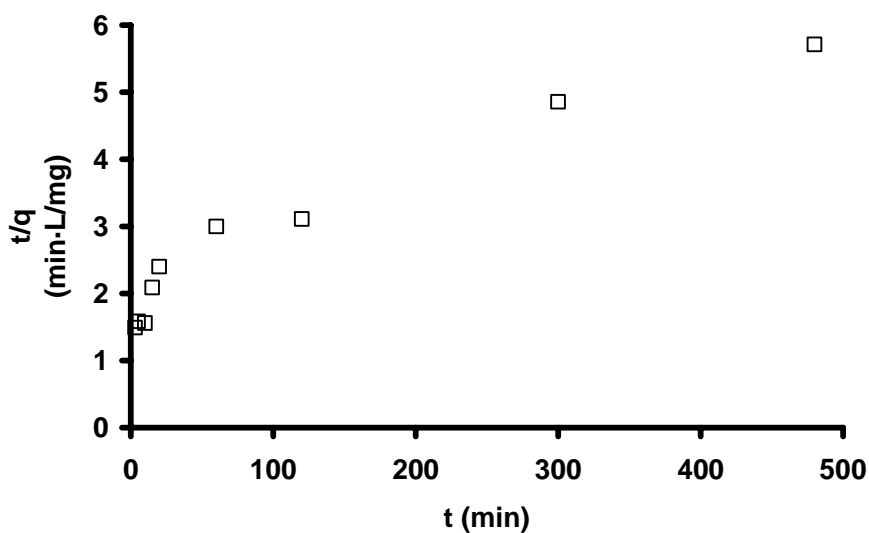


Figura A2.30. Cálculo de k_2 : Variación del parámetro t/q frente al tiempo para el carbón activado A durante las primeras 5 horas. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

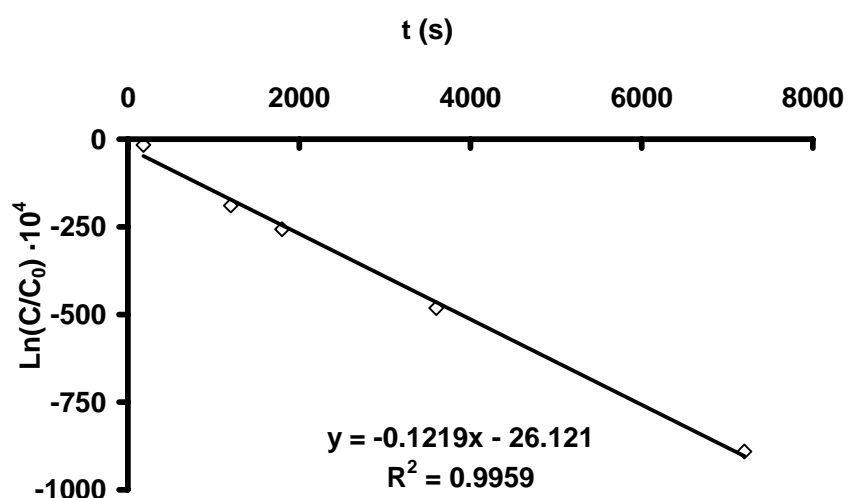


Figura A2.31. Cálculo de k_L mediante la variación del parámetro $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo para el carbón activado S. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

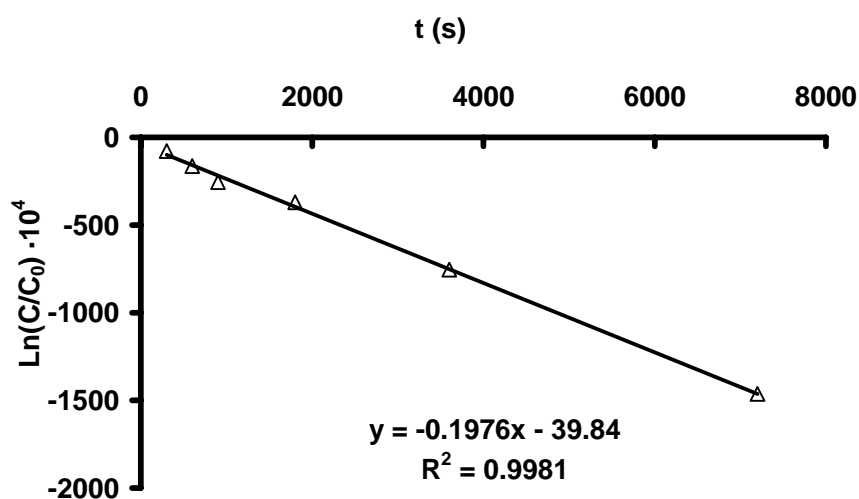


Figura A2.32. Cálculo de k_L mediante la variación del parámetro $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo para el carbón activado M. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

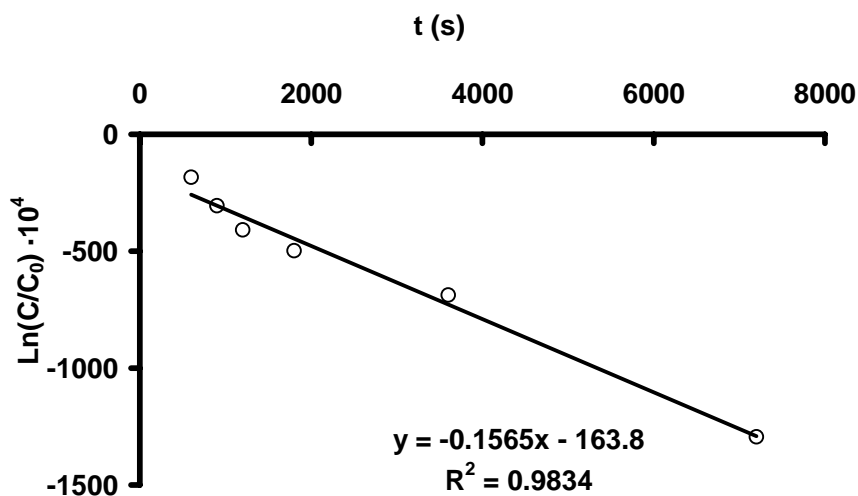


Figura A2.33. Cálculo de k_L mediante la variación del parámetro $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo para el carbón activado C. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

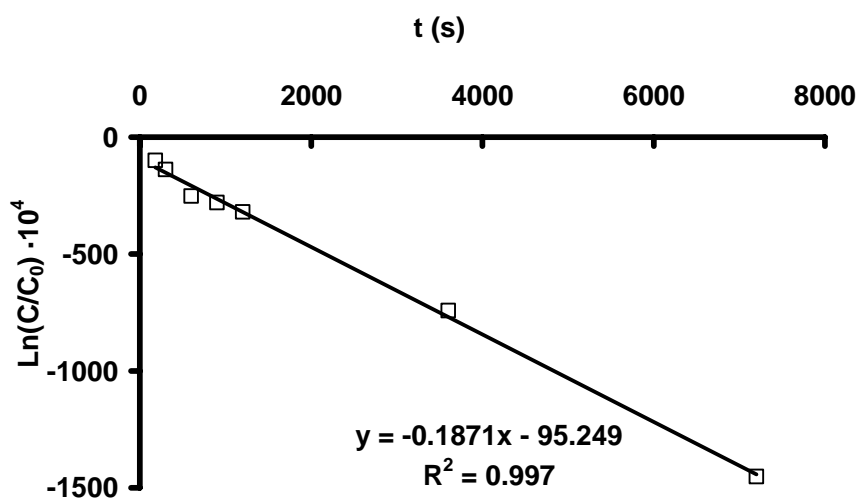


Figura A2.34. Cálculo de k_L mediante la variación del parámetro $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo para el carbón activado A. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

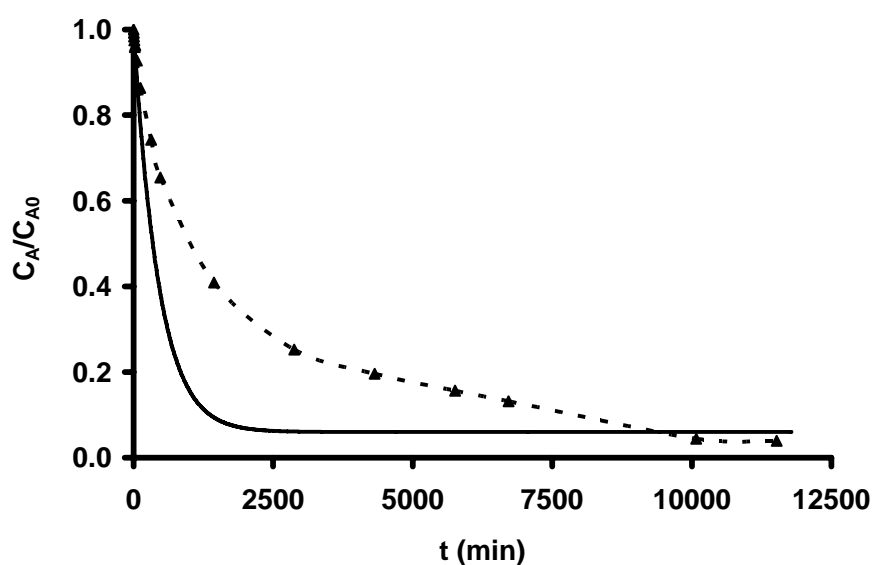


Figura A2.35. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado M. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L. (- -), Experimental; (—), Predicción del modelo de transporte externo.

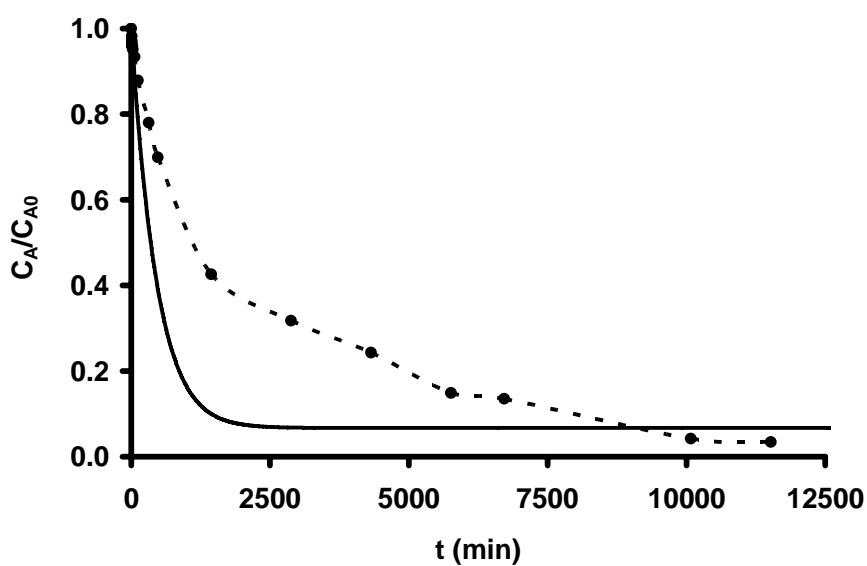


Figura A2.36. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado C. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L. (- -), Experimental; (—), Predicción del modelo de transporte externo.

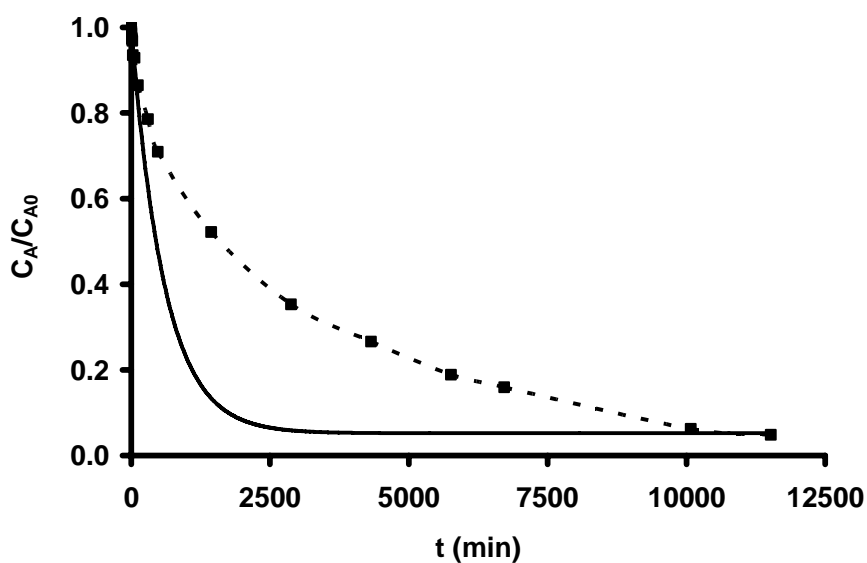


Figura A2.37. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado A. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L. (- -), Experimental; (—), Predicción del modelo de transporte externo.

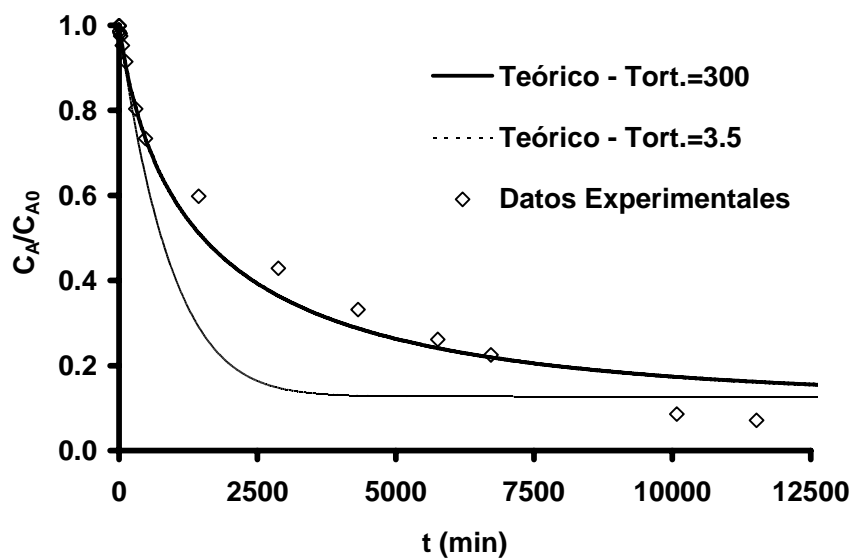


Figura A2.38. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado S. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

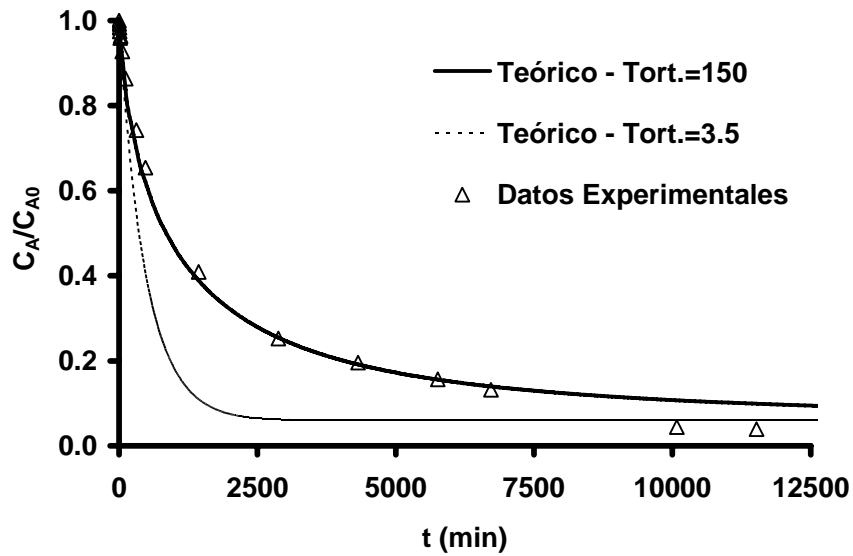


Figura A2.39. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado M. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

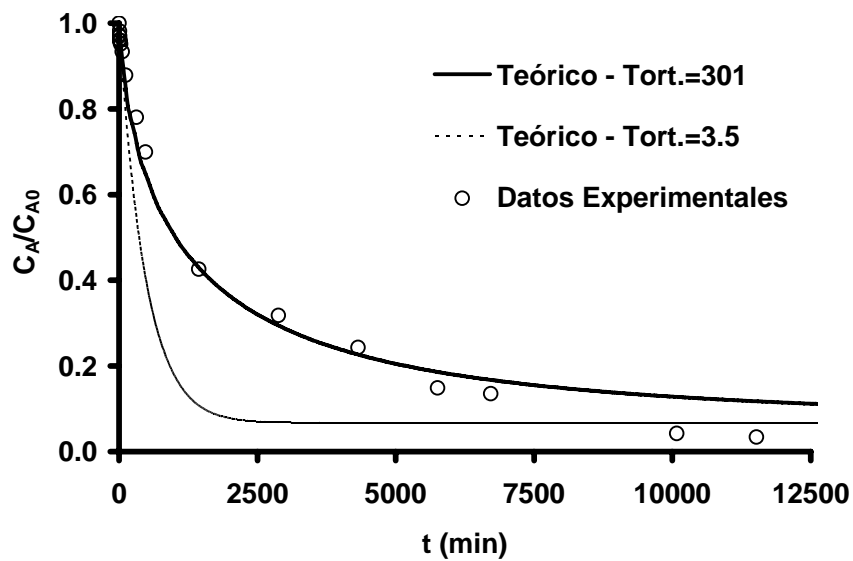


Figura A2.40. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado C. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

CAPÍTULO III

Adsorción/Bioadsorción de
dodecilsulfonato sódico en carbones
activados. Isotermas de adsorción

1. INTRODUCCIÓN

La naturaleza dual hidrofóbica/hidrofílica de las moléculas de surfactante es la responsable de su acumulación en las regiones de interfases, donde ambas partes de la molécula pueden participar de forma favorable con interacciones intermoleculares¹. Gracias a esta propiedad, los surfactantes encuentran su aplicación para su uso doméstico y en la industria: en procesos de emulsión, estabilización, espumación, mojado, técnicas separativas, formulación farmacéutica y otros usos². Este hecho ha provocado su presencia en las aguas residuales, lo que ha supuesto un problema en el posterior tratamiento físico-químico y biológico de las mismas³.

Las concentraciones de estos compuestos en las aguas residuales domésticas se sitúa entre 1 y 10 mg/L, mientras que la mayor concentración que se ha encontrado en efluentes de la industria raramente excede los 300 mg/L⁴. Así, normalmente, en la entrada de las plantas de tratamiento de aguas residuales se han detectado concentraciones que oscilan entre 1-3 mg/L; estas concentraciones pueden ser retiradas del agua eficientemente mediante tratamientos biológicos; sin embargo, en algunos casos, estos compuestos pueden permanecer durante bastante tiempo inalterados en las plantas de tratamiento, produciéndose su acumulación en los fangos activados, lo que origina un problema ambiental en potencia⁵⁻⁷.

La eliminación de los surfactantes de las aguas residuales urbanas y de las industriales se puede llevar a cabo mediante degradación biológica con lodos activados⁸. Aunque está demostrado por numerosos estudios que, a bajas concentraciones, la mayoría de los surfactantes comerciales son degradados en un ambiente aeróbico⁹, esta biodegradabilidad puede dificultarse considerablemente en ambientes anaeróbicos, o bien, si se encuentran en concentraciones elevadas, como ocurre en los efluentes de

algunos procesos industriales y de tecnologías basadas en recuperaciones con surfactantes.

La biodegradación en condiciones aeróbicas de los alquilbencensulfonatos lineales (LAS), una de las familias de surfactantes aniónicos más utilizadas, han sido objeto de numerosos estudios¹⁰, existiendo muchas evidencias de que el primer ciclo de biotransformación (biodegradación primaria) empieza con la oxidación de los grupos metilos externos², provocando la formación de ácidos sulfofenilcarboxílicos (SPACs). Posteriormente, tiene lugar la apertura del anillo bencénico y/o la desulfonación del mismo, generándose CO₂, H₂O, sales inorgánicas y biomasa como productos finales del proceso. Sin embargo, los resultados obtenidos por Nielsen y col.¹¹ han confirmado que, aunque la población microbiana en los lodos activados de efluentes industriales y domésticos es muy efectiva en la biodegradación primaria de los LAS, no fue capaz de mineralizar la mayor parte de los metabolitos relacionados.

Otra alternativa al proceso de biodegradación de los surfactantes, con vista a eliminar o disminuir su efecto contaminante, podría ser la adsorción sobre carbón activado¹², pues este proceso de adsorción ha resultado ser muy eficiente en la eliminación de un gran número de compuestos inorgánicos y orgánicos¹³. En la bibliografía se encuentran diferentes publicaciones relacionadas con el estudio de los procesos de adsorción en carbones activados de LAS, en general, y de SDBS, en particular. En estas publicaciones se pone de manifiesto la gran dificultad que entraña la interpretación de estos procesos de adsorción, lo que es debido a los diferentes tipos de interacciones que participan en el sistema (electroestáticas, de Van der Waals, hidrofóbicas, hidrofílicas, etc.). Así, actualmente existe una gran controversia acerca de las interacciones que gobiernan el proceso y el mecanismo a través del cual transcurre la adsorción.

De acuerdo con las observaciones anteriores, el objetivo de este Capítulo es estudiar el comportamiento de carbones activados de diferente naturaleza química y textural (carbones C, M, S y A) en los procesos de adsorción del surfactante aniónico dodecilsulfonato de sodio (SDBS), con vista a conocer los parámetros que determinan la extensión en la adsorción. En este estudio se evalúa, también, la participación conjunta de microorganismos y carbón activado (bioadsorción) en los procesos de eliminación de este surfactante de las aguas, así como la influencia de la naturaleza química del medio (pH, fuerza iónica y materia orgánica) en el proceso de adsorción. Este capítulo representará una importante contribución para analizar la aplicación de los diferentes carbones activados en la eliminación de SDBS de las aguas. Algunos de los resultados obtenidos en este estudio serán, también, de gran utilidad para analizar el comportamiento del sistema ozono/carbón activado en la eliminación del SDBS de las aguas (Capítulo 5).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Isotermas de adsorción

En este capítulo se estudian los procesos de adsorción del SDBS en los carbones activados C, M, S y A. Las características texturales y químicas de estos carbones se expusieron en el capítulo 2 (Tablas 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7). Las características estructurales y químicas del SBDS se recogen, también, en los capítulos 1 y 2 (Tablas 1.2 y 2.1). Las isotermas de adsorción del SDBS se obtuvieron adicionando 0.1g de carbón activado a matraces erlenmeyer que contenían 100 mL de disolución de concentraciones crecientes de SDBS (100-550mg/L). Los matraces se mantuvieron en un baño termostático a 298 K, en agitación, durante 7 días (tiempo necesario para alcanzar el equilibrio) y, entonces, se determinó la concentración de SDBS en cada matraz; de este modo, se pudo determinar la cantidad de SDBS adsorbida por el carbón

en cada matraz y la concentración del equilibrio. El valor del pH al que se obtuvieron tanto las cinéticas como las isotermas de adsorción estaba comprendido entre 6 y 7. El análisis del efecto de la presencia de electrolitos en el proceso de adsorción del SDBS sobre los carbones activados se llevó a cabo obteniendo las isotermas de adsorción, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, en presencia de NaCl 0.02M.

2.2. Modelos de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción obtenidas se estudiaron aplicándoles dos de los modelos más ampliamente utilizados como son el modelo de Langmuir¹⁴ y el de Freundlich¹⁵.

El modelo de Langmuir ha sido, generalmente, utilizado para estudiar la adsorción de un soluto desde una fase líquida. Mediante la aplicación de este modelo se puede estimar la capacidad de adsorción de los carbones y el tipo de interacciones adsorbato-adsorbente implicadas en el proceso de adsorción. En este modelo, la atracción entre el adsorbato y la superficie del material adsorbente se basa, principalmente, en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume que: i) la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del adsorbente, ii) cada molécula ocupa un lugar sin que pueda ocurrir posteriormente otra adsorción en ese lugar y sin que existan interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes y, por último, iii) la energía de adsorción es igual en cada sitio de adsorción.

La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$X = \frac{BX_m C}{1 + BC} \quad (2.1)$$

donde, X es la cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente a una concentración de equilibrio C , X_m representa la máxima capacidad de adsorción para una monocapa completa y B es una constante relacionada con la variación de la energía libre del proceso de adsorción. El producto BX_m da información acerca de la afinidad relativa del adsorbato por la superficie del adsorbente. Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{BX_m} + \frac{C}{X_m} \quad (2.2)$$

de modo que, representando C/X frente a C se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinan los valores de los parámetros X_m y B .

Además de aplicar el modelo de Langmuir, también se ha utilizado la ecuación de Freundlich, la cual, mediante una ecuación matemática de tipo exponencial, relaciona la cantidad de soluto adsorbido X y la concentración de equilibrio C . La ecuación es la siguiente:

$$X = K \cdot C^{1/n} \quad (2.3)$$

donde, K es la constante de equilibrio y n es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\log X = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (2.4)$$

de esta manera, representando $\log X$ frente a $\log C$, se obtiene una línea recta, de cuyos valores de pendiente y ordenada en el origen se obtendrán los parámetros de la isoterma de Freundlich, K y n .

Este modelo de Freundlich considera que: i) la superficie del adsorbente es heterogénea, ii) los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose en primer lugar las posiciones de mayor afinidad y, posteriormente, se va ocupando el resto y iii) al igual que en el caso del modelo de Langmuir, en su aplicación se asume que la adsorción es de tipo físico.

2.3. Adsorción a distintos valores de pH

El estudio de la influencia del pH de la disolución, en el proceso de adsorción del SDBS sobre los diferentes carbones activados, se llevó a cabo adicionando 0.1 g de carbón activado a matraces erlenmeyer que contenían 100 mL de disolución de SDBS (250 mg/L) a diferentes valores de pH (2-13) y determinando la cantidad adsorbida para cada pH. El pH de trabajo se obtuvo adicionando el volumen adecuado de HCl (0.1 N) y NaOH (0.1 N) a las disoluciones de SDBS.

2.4. Bioadsorción de SDBS

Con el fin de determinar la eficiencia de la acción combinada del carbón activado y microorganismos (bacterias) en el proceso de eliminación del SDBS, se obtuvieron las isotermas de adsorción del mismo sobre los cuatro carbones en presencia de bacterias. Para ello, se utilizó una mezcla de microorganismos obtenida de los efluentes secundarios provenientes de una planta depuradora de aguas residuales. Así, se tomaron 5 mL de este agua y se agregaron a un matraz erlenmeyer que contenía 25 mL de una disolución de TSB (Tryptic Soy Broth), esterilizada en autoclave, con tampón a pH 7, y se agitó a la temperatura de 303K hasta que se observó turbidez en la disolución. Las isotermas de bioadsorción del SDBS se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1 y adicionando a cada matraz 1 mL de la suspensión de bacterias,

obtenida como se ha descrito anteriormente, una vez que se centrifugó y se lavó varias veces con agua destilada y estéril.

El recuento de unidades formadoras de colonias de bacterias (UFC) se llevó a cabo tomando volúmenes de 50 μL de la disolución a estudiar y diluyéndola con 4950 μL de agua destilada y estéril. Entonces, se realizaron diluciones en serie de esta suspensión para, después, efectuar el recuento de las unidades formadoras de colonias, en placas Petri que contenían caldo de cultivo con Agar (Tryptone Soy Agar) (TSA). Para este recuento se utilizó un contador de colonias SBS modelo CC-1.

2.5. Adsorción de bacterias en los carbones activados

En las experiencias de bioadsorción de SDBS, parte de las bacteria presentes se podrán adsorber sobre el carbón activado, por ello, con objeto de comprobar si este proceso de adsorción tuvo lugar, se han realizado fotografías, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), del carbón S antes y después de llevar a cabo la bioadsorción del SDBS. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de alta resolución LEO (Carl Zeiss), mod. GEMINI-1530, del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

La preparación de la muestra se llevó a cabo del siguiente modo. En primer lugar, se tomaron partículas de carbón, que habían estado en contacto con la suspensión de bacterias en presencia de SDBS ($3 \cdot 10^{-5}$ M), y se agregaron a una disolución de glutaraldehído en agua al 2.5%, la cual se utiliza como fijador. A continuación, se realizó una postfijación con tetróxido de osmio al 1%, en solución acuosa, durante 1 hora, a 4°C, en oscuridad. Las muestras así preparadas se sometieron a un proceso de desecado con CO_2 (método del punto crítico) en un desecador Polaron CPD 7501, donde, previamente, se había realizado una deshidratación en un gradiente de etanol a

temperatura ambiente. Finalmente, al no tratarse de muestras conductoras, éstas se sometieron a un recubrimiento con carbono mediante un evaporador Hitachi.

2.6. Toxicidad del SDBS

La determinación de la toxicidad del SDBS, en función de su concentración, se llevó a cabo con un equipo LUMISTox 300, de la casa DR. LANGE, compuesto por una unidad que efectúa la medida de bioluminiscencia acoplada a otra de incubación (norma UNE-EN ISO 11348-2¹⁶). La medida está basada en la inhibición de la intensidad luminosa de la bacteria marina *Vibrio fischeri*, NRRL-B-11177¹⁷⁻¹⁹, tras 15 minutos de exposición con la muestra tóxica. En todas las medidas, el porcentaje de inhibición (%I) se determinó comparando la respuesta dada por una disolución salina de control con la correspondiente a la muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Eliminación del SDBS mediante carbón activado. Isotermas de adsorción

A partir de los datos obtenidos en las experiencias de adsorción, se han determinado las correspondientes isotermas de adsorción del SDBS sobre los distintos carbones activados. Así, a estas isotermas experimentales se les ha aplicado los modelos teóricos de Freundlich y Langmuir. Los datos experimentales, así como los resultados obtenidos al aplicar los modelos teóricos indicados, se presentan en las Figuras 3.1a y 3.1b. Como se puede observar en las figuras, las isotermas obtenidas, independientemente del carbón activado considerado, corresponden al tipo L de la clasificación de Giles^{20,21}. De acuerdo con esta clasificación, las isotermas de tipo L las presentan los sistemas en donde, al aumentar el número de sitios de adsorción ocupados, va incrementándose

progresivamente la dificultad de encontrar en el adsorbente sitios asequibles para la adsorción de nuevas moléculas de adsorbato. En estos sistemas de adsorción, la competición del disolvente (agua) con el adsorbato por los sitios de adsorción es escasa. Los parámetros obtenidos al aplicar las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a los datos de adsorción (Figuras A3.1-A3.8 del apéndice) se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich a las isotermas de adsorción de SDBS.

| Carbón | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------|----------|--|--|------------|-------|--|
| | r^2 | X_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | BX_m ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) | r^2 | $1/n$ | K ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) |
| C | 0.9987 | 322.4 | 46.5 | 0.9442 | 0.25 | 97.68 |
| M | 0.9964 | 348.1 | 44.6 | 0.9659 | 0.26 | 96.16 |
| S | 0.9961 | 265.4 | 33.8 | 0.9876 | 0.22 | 88.74 |
| A | 0.9904 | 468.8 | 33.2 | 0.9811 | 0.34 | 86.22 |

Los resultados presentados en la Tabla 3.1 indican que el modelo de Langmuir ajusta mejor los resultados experimentales que el modelo de Freundlich, observándose un valor de parámetro r^2 superior a 0.99 en todos los casos. Además, es interesante destacar que los valores del parámetro $1/n$ obtenidos de la ecuación de Freundlich están comprendidos entre 0.22 y 0.34; estos valores de $1/n$ inferiores a la unidad indican que el proceso de adsorción es favorable²², independientemente de la muestra de carbón activado considerado, presentando poca o ninguna competición por parte del disolvente por sitios de adsorción.

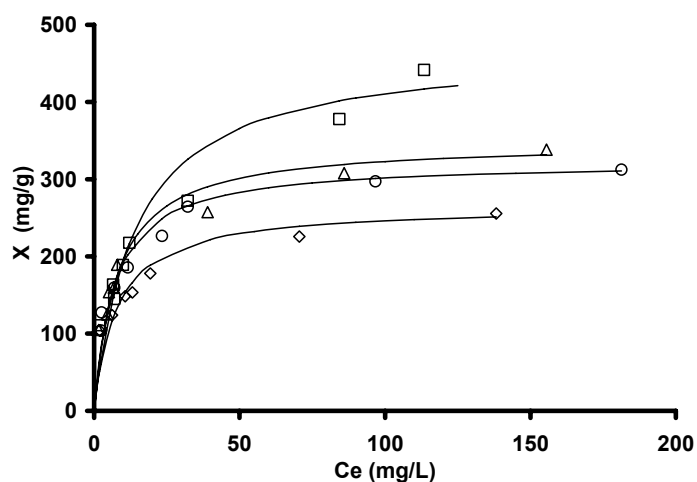


Figura 3.1a. Isotermas de adsorción del SDBS sobre los carbones activados: Ajuste por el modelo de Langmuir. pH 7, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L. (\diamond), S; (Δ), M; (\circ), C; (\square), A.

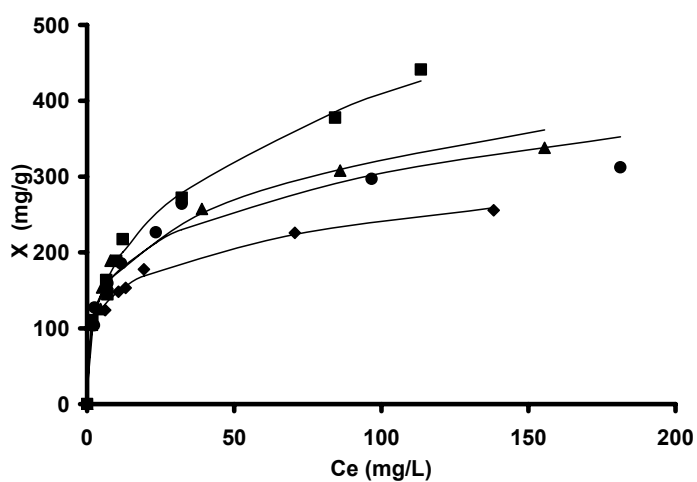


Figura 3.1b. Isotermas de adsorción del SDBS sobre los carbones activados: Ajuste por el modelo de Freundlich. pH 7, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L. (\diamond), S; (Δ), M; (\circ), C; (\square), A.

A partir de las isotermas de adsorción, y aplicando la ecuación de Langmuir, se determinó la capacidad de adsorción (X_m) y la afinidad relativa (BX_m) de cada carbón por el SDBS; los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 3.1. Se observa que la

capacidad de adsorción de los carbones activados, independientemente de sus características químicas y texturales, es muy elevada, obteniéndose valores comprendidos entre $265.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (carbón S) y $468.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (carbón A), lo que indica que este sistema de tratamiento podría ser una alternativa interesante para la eliminación del SDBS de las aguas.

De los resultados presentados en la Tabla 3.1 se deduce que la capacidad de adsorción de los carbones aumenta en el orden carbón S < C < M < A. Al relacionar estos resultados con las características químicas y texturales de los carbones activados (Tablas 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7), se puede deducir que el carbón con la mayor capacidad de adsorción (carbón A) se caracteriza por presentar valores muy elevados de área superficial (S_{BET}), superficie externa (S_{ext}), pH_{PZC} y, sobre todo, un bajo contenido en oxígeno y cenizas. Además del área superficial del carbón, el volumen de microporos (W_0) es otro parámetro importante en el proceso de adsorción. Así, los resultados presentados en la Figura 3.2, donde se relaciona la capacidad de adsorción del carbón activado con el volumen de microporos con diámetro superior a 0.8 nm ($W_0(\text{N}_2)$ - $W_0(\text{CO}_2)$), indican que la capacidad de adsorción de SDBS en los carbones activados se incrementa linealmente a medida que se incrementa su volumen de microporos a los cuales puede acceder el SDBS sin sufrir impedimentos estéricos.

Considerando las dimensiones de la molécula de SDBS, presentadas en la Tabla 2.1 y los valores de X_m (Tabla 3.1), es posible determinar la superficie y el volumen del carbón activado ocupados por el SDBS una vez alcanzado el equilibrio de adsorción. En las Tablas 3.2 y 3.3 se incluyen los porcentajes de ocupación de ambos parámetros para los diferentes carbones activados. Para el cálculo de la superficie se ha tenido en consideración las dimensiones correspondientes a la sección transversal de molécula (Tabla 2.1).

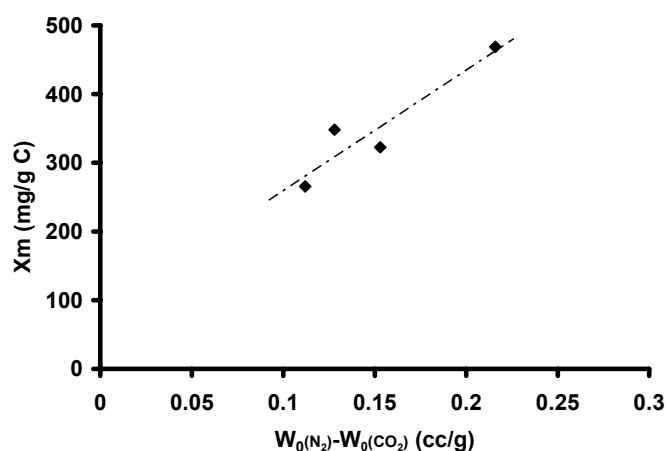


Figura 3.2. Relación entre la capacidad de adsorción de SDBS y el volumen de microporos, con diámetro superior a 0.8 nm, de los carbones activados. pH 7, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

De los resultados mostrados en la Tabla 3.2, se puede destacar que en todos los carbones activados tiene lugar un elevado porcentaje de ocupación (49-66%); la muestra S es la que presenta un valor menor debido a posibles impedimentos estéricos, puesto que es la muestra que tiene una microporosidad más estrecha (Tabla 2.2). Los resultados de la Tabla 3.3 son similares a los mostrados en la Tabla 3.2. El volumen es un parámetro más adecuado para conocer el grado de ocupación del adsorbente, ya que se trata de una magnitud que no se ve, significativamente, afectada por la forma en la que se adsorba el SDBS sobre la superficie del carbón. Los resultados de la Tabla 3.3 indican, también, que la muestra S presenta el menor porcentaje de volumen de poros accesible al H₂O ocupado. Este hecho podría ser debido, como se comentó anteriormente, a su microporosidad estrecha, que restringe el acceso de la molécula de SDBS. Estos resultados indican que las propiedades texturales del carbón activado desempeñan un papel importante en el proceso de adsorción del SDBS.

Tabla 3.2. Resultados obtenidos del cálculo de superficie del carbón ocupada (S_{oc}) en la adsorción de SDBS.

| | C | M | S | A |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| X_m (mg/g) | 322.4 | 348.1 | 265.4 | 468.8 |
| S_{oc} (m ² /g) | 724.3 | 782.0 | 596.2 | 1053.2 |
| $S_{(BET)}$ (m ² /g) | 1201 | 1301 | 1225 | 1600 |
| $S_{(BET)oc}$ (%) | 60.3 | 60.1 | 48.7 | 65.8 |

Tabla 3.3. Resultados obtenidos del cálculo del volumen ocupado en la adsorción de SDBS en los diferentes carbones activados.

| | C | M | S | A |
|--|----------|----------|----------|----------|
| X_m (mg/g) | 322.4 | 348.1 | 265.4 | 468.8 |
| Vol. ocupado (cm ³ /g) | 0.62 | 0.67 | 0.51 | 0.90 |
| $V_{(H_2O)}$ (cm ³ /g) | 0.84 | 0.73 | 0.98 | 1.22 |
| $V_{(H_2O)}$ ocupado (%) | 74.1 | 91.7 | 51.8 | 72.7 |

Una vez analizada la influencia de las propiedades texturales de los carbones activados en la adsorción del SDBS, se pasará a estudiar el efecto de las propiedades químicas, haciendo un especial hincapié en el tipo de interacciones que gobiernan este proceso. Radovic y col.¹³ han llevado a cabo una extensa revisión del estado de los estudios de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbones activados, llegando a la conclusión de que el mecanismo de este proceso es, aún en la actualidad, motivo de controversia. En esta revisión se pone de manifiesto que en el proceso de adsorción de compuestos aromáticos intervienen tanto interacciones específicas como interacciones dispersivas adsorbente-adsorbato. De acuerdo con Mattson y col.²³, el mecanismo de adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado tiene lugar a través de la formación de un

complejo donador-aceptor, donde los grupos carbonílicos superficiales del carbón activado actúan como donadores de electrones y los anillos aromáticos de los compuestos orgánicos actúan como aceptores. Sin embargo, Coughlin y col.²⁴ sugirieron que el mecanismo de adsorción en estos sistemas está basado en el establecimiento de interacciones de dispersión entre los electrones del anillo aromático del compuesto orgánico y los electrones de los planos grafénicos del carbón activado. Además, es interesante destacar que los resultados obtenidos por León y León y col.²⁵ indican que los carbones básicos ($\text{pH}_{\text{pzc}} > 7$), con bajo porcentaje en oxígeno, como es el caso del carbón A, se caracterizan por presentar un alto contenido en sitios ricos en electrones en sus planos grafénicos, y bajas concentraciones de grupos de oxígeno atrayentes de electrones superficiales, lo que potencia la adsorción de compuestos aromáticos de acuerdo con el mecanismo propuesto por Coughlin²⁴. Así, los resultados presentados en la Tabla 3.1 indican que, en general, la adsorción del SDBS sobre el carbón activado está favorecida al disminuir el porcentaje de oxígeno presente en el mismo; de hecho, al representar la capacidad de adsorción (X_m) frente al porcentaje de oxígeno de cada carbón se observa una cierta relación entre ambos parámetros (Figura 3.3).

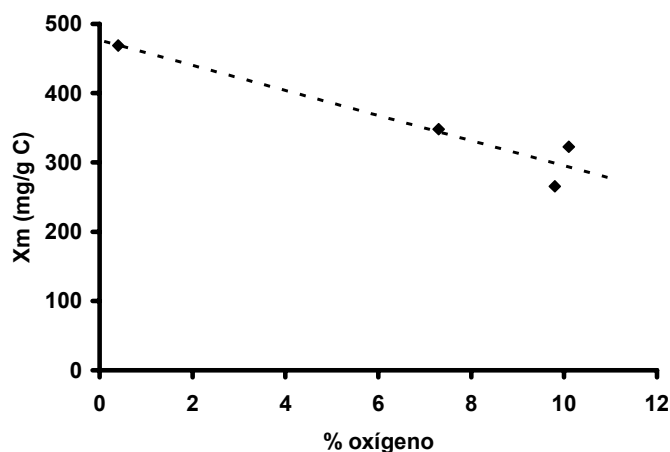


Figura 3.3. Relación entre la capacidad de adsorción de SDBS y el contenido en oxígeno de los carbones activados. pH 7, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

Otro efecto que contribuye a reducir la adsorción de SDBS relacionado con la presencia de grupos de oxígeno en la superficie del carbón, es el aumento de la competición entre las moléculas de SDBS y las de H₂O por la superficie del carbón, ya que, las moléculas de agua pueden enlazarse con los complejos superficiales de oxígeno mediante enlaces de hidrógeno, dificultando la accesibilidad de la cadena hidrófoba del surfactante hacia las partes hidrófobas del carbón²⁶. Con el fin de corroborar esta hipótesis, se representó la variación de la entalpía de inmersión de los carbones en H₂O en función del contenido en oxígeno de los mismos (Figura 3.4). Así, se puede observar un incremento en el valor de la entalpía de inmersión en agua a medida que aumenta el contenido en oxígeno del carbón activado.

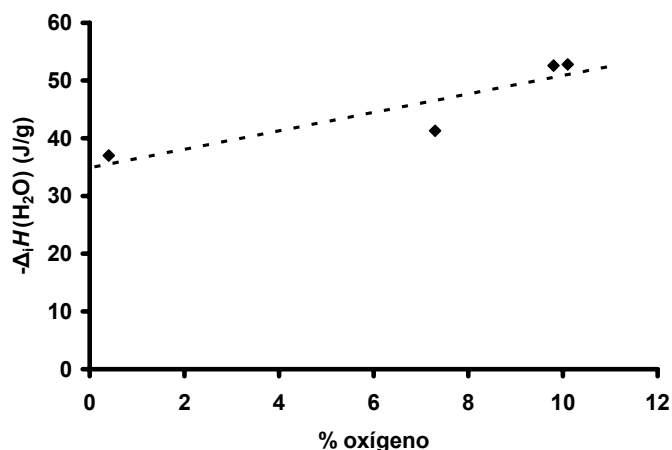


Figura 3.4. Relación entre la entalpía de inmersión en agua y el contenido en oxígeno de los carbones activados. pH 7, T 298 K, [Carbón activado] = 0.1g.

En un intento de profundizar en las interacciones responsables del proceso de adsorción, se ha representado la variación de los valores de afinidad relativa del SDBS por los carbones activados (Tabla 3.1) en función del pH_{pzc} (Figura 3.5), observándose que tiene lugar una disminución del parámetro BXm al aumentar la basicidad de los

carbones activados. Es decir, las interacciones adsorbato-adsorbente se van haciendo más débiles a medida que el carbón activado es más básico. Puesto que el pH de la disolución donde se llevaron a cabo las experiencias de adsorción estuvo comprendido entre pH 6 y 7, la densidad de carga superficial del carbón C será, prácticamente, cero, mientras que la del resto de carbones será de signo positivo; aumentando esta carga positiva en el orden $M < A < S$. Por lo tanto, las interacciones SDBS-carbón activado se van debilitando a medida que aumenta la carga positiva de la superficie del carbón. Estos resultados indican que las interacciones electrostáticas, entre el anión dodecilsulfonato y la superficie del carbón, no son las responsables del proceso de adsorción, puesto que, si estas interacciones fuesen las determinantes de la adsorción, la afinidad relativa (BX_m) aumentaría con la carga positiva del carbón, lo cual sería un resultado opuesto al detectado en la Figura 3.5.

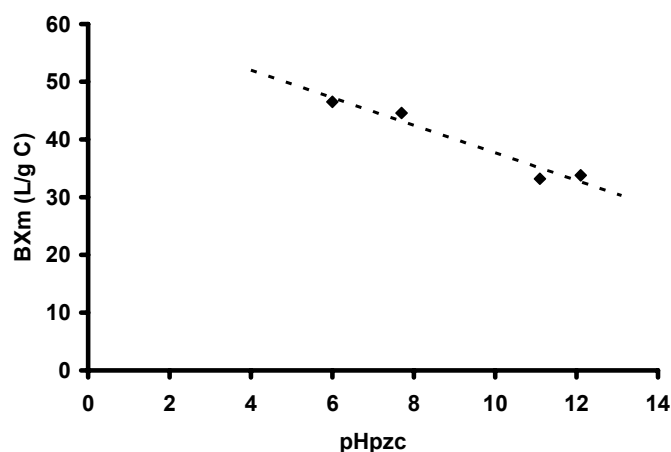


Figura 3.5. Relación entre la afinidad relativa adsorbato-adsorbente y el pH_{pzc} de los carbones activados. $\text{pH } 7$, $T \text{ } 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$.

De acuerdo con todos los resultados expuestos, se puede indicar que, independientemente del carbón activado considerado, el proceso de adsorción del SDBS sobre carbones activados transcurre, principalmente, mediante interacciones no

electrostáticas, como pueden establecerse por su naturaleza hidrófoba, entre las cadenas alifáticas del surfactante y la superficie del carbón, y/o por fuerzas dispersivas entre los electrones del anillo aromático del SDBS y los electrones de los planos grafénicos del carbón activado. Estas interacciones no electrostáticas son más intensas cuando la carga del carbón es nula (Figura 3.5).

3.2. Influencia del pH del medio en el proceso de adsorción del SDBS sobre los carbones activados

Debido a la naturaleza del adsorbato y los adsorbentes que se han utilizado, el pH del medio es un factor que puede afectar al proceso de adsorción del SDBS sobre el carbón activado. En las Figuras 3.6 y 3.7 se muestran los resultados obtenidos al representar el porcentaje de adsorción de SDBS en función del pH de la disolución. Así, se puede observar que, independientemente del carbón activado considerado, el pH de la disolución no afecta, considerablemente, al proceso de adsorción.

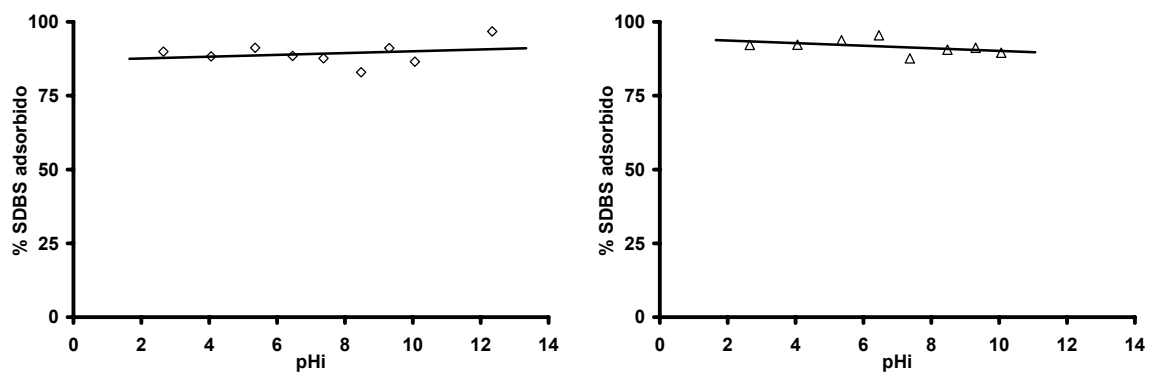


Figura 3.6. Influencia del pH del medio en los procesos de adsorción del SDBS. $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, $T = 298$ K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L. (◇), S; (△) M.

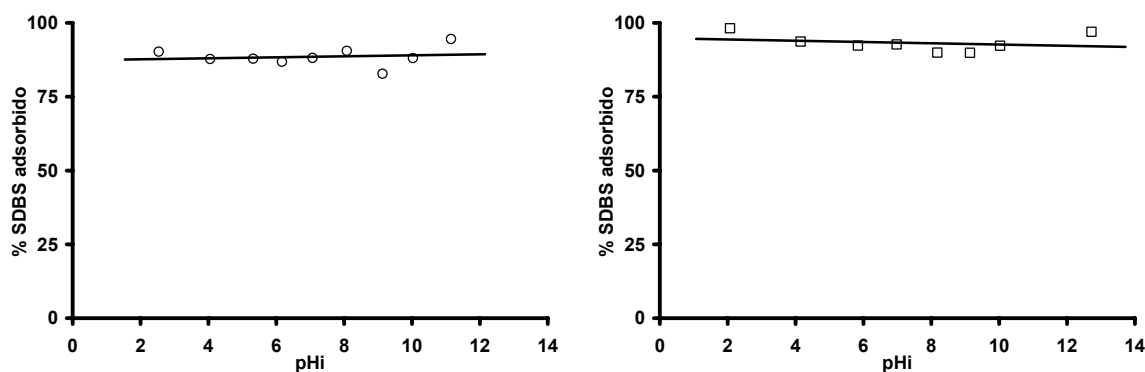


Figura 3.7. Influencia del pH del medio en los procesos de adsorción del SDBS. $[SDBS]_0 = 250 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Carbón activado}] = 1 \text{ g/L}$. (○), C; (□), A.

Estos resultados indican, una vez más, que las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato no juegan un papel importante en el proceso de adsorción, ya que la progresiva ionización de los grupos oxigenados superficiales del carbón, que se produce al aumentar el pH de trabajo, no conlleva una reducción en la adsorción del SDBS sobre el carbón activado debido al establecimiento de interacciones electrostáticas repulsivas entre la superficie del carbón (cargada negativamente a valores de pH superiores a su pH_{pzc}) y el SDBS (cargado negativamente para valores de pH superiores a 3 ($pK_a = 3$)). Estos resultados corroboran los resultados discutidos anteriormente, indicando que las interacciones de naturaleza no electrostática son las responsables del proceso de adsorción del SDBS sobre estos carbones.

3.3. Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción del SDBS sobre los carbones activados

La fuerza iónica de la disolución es un parámetro que puede afectar, en mayor o menor extensión, al proceso de adsorción de contaminantes sobre carbones activados. Así, de

acuerdo con los resultados recogidos por Radovic y col.¹³, la presencia de electrolitos en disolución puede modificar la fortaleza de las interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente. Estas interacciones, tanto si son atractivas como repulsivas, pueden ser incrementadas o reducidas variando la fuerza iónica de la disolución. Este hecho es debido a un efecto de apantallamiento de la carga superficial del carbón producido por la sal adicionada, al situarse los electrolitos entre el carbón y el SDBS. De esta forma, cuando las interacciones electrostáticas entre la superficie del carbón y el adsorbato son atractivas, un incremento de la fuerza iónica produce una disminución en la capacidad de adsorción (X_m), mientras que si las interacciones adsorbato-adsorbente son repulsivas un incremento en la fuerza iónica debería potenciar la adsorción. En la Figura 3.8 y Tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la adsorción del SDBS en presencia de NaCl (0.02M).

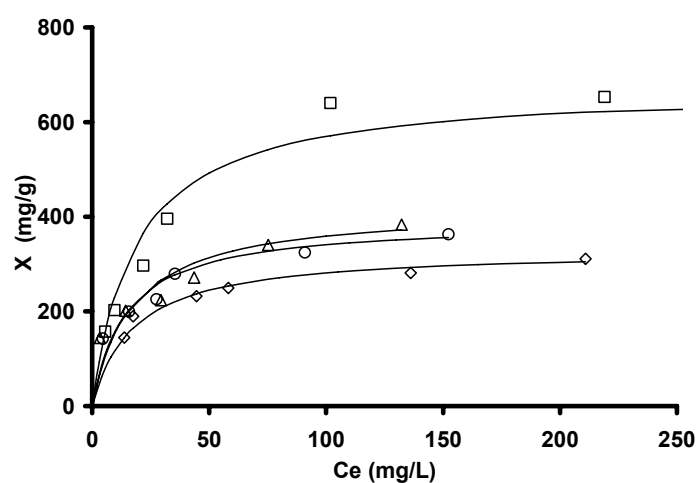


Figura 3.8. Isotermas de adsorción del SDBS en presencia de fuerza iónica. pH 7, [Carbón activado] = 1 g/L, T 298 K, [NaCl] = 0.02M. (◇), S; (△) M; (○) C; (□), A.

Al comparar los resultados obtenidos (Figuras A3.9-A3.12 del apéndice) en presencia (Tabla 3.4) y ausencia de NaCl (Tabla 3.1), se puede observar que, independientemente del carbón activado considerado, la presencia de NaCl en la disolución provoca un

incremento en su capacidad de adsorción (X_m). Este incremento está comprendido entre 21 % (carbones C y M) y 44% (carbón A); aunque, sin embargo, se produce, en general, una disminución de la afinidad relativa adsorbente-adsorbato (BX_m).

Tabla 3.4. Resultados obtenidos de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción del SDBS en presencia de NaCl 0.02M.

| Carbón | Langmuir | | |
|--------|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| | r^2 | X_m ($mg \cdot g^{-1}$) | BX_m ($L \cdot g^{-1}$) |
| C | 0.9938 | 389.9 | 27.0 |
| M | 0.9776 | 420.1 | 24.7 |
| S | 0.9972 | 330.7 | 18.7 |
| A | 0.9974 | 675.1 | 36.4 |

Los resultados mostrados en los apartados anteriores mostraron que las interacciones electrostáticas entre la superficie del carbón y el SDBS no juegan un papel importante en el proceso de adsorción; por ello, un incremento en la fuerza iónica de la disolución no debería afectar, significativamente, el proceso de adsorción del mismo. Sin embargo, los resultados experimentales presentados en la Tabla 3.4, muestran un importante incremento en la capacidad de adsorción al adicionar NaCl al sistema. Este comportamiento puede explicarse por dos hechos fundamentales:

- i) Disminución de la solubilidad del SDBS. Es ampliamente conocido que la adición de electrolitos tiende a disminuir la solubilidad de muchas sustancias en agua²⁷, como en el caso del SDBS^{28,29}. En este sentido la adición de NaCl

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.

- ii) Apantallamiento entre las moléculas de SDBS. La adición de electrolito produce una mayor concentración de iones en la vecindad de la parte hidrofílica del SDBS²⁷, cargada negativamente, y, por lo tanto, la presencia de Na⁺ produce un efecto de pantalla que disminuye las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas, cargadas negativamente, de las moléculas de SDBS, permitiendo un mayor empaquetamiento de las mismas durante el proceso de adsorción.

3.4. Influencia de la presencia de microorganismos en el proceso de adsorción del SDBS sobre los carbones activados (Bioadsorción del SDBS)

La presencia de microorganismos en las aguas naturales y residuales es una de las principales variables que pueden condicionar la eficacia del carbón activado como agente depurativo. Ello es debido al hecho de que los microorganismos se pueden adsorber en el carbón durante el tratamiento del agua. Este proceso puede dar lugar a la formación de colonias de bacterias en la superficie del carbón activado³⁰ debido a: 1) las propiedades adsorptivas del carbón, que hacen que aumente la concentración de nutrientes y oxígeno, a la vez que extrae compuestos desinfectantes, 2) la estructura porosa de las partículas del carbón, que crea un ambiente protector para las bacterias y 3) la gran variedad de grupos superficiales presentes en la superficie del carbón, los cuales potencian la adhesión de los microorganismos. Todos estos hechos hacen que, en general, las bacterias adsorbidas a las partículas de carbón sean muy resistentes a los desinfectantes.

El establecimiento de estos microorganismos en el carbón activado biológico (CAB) durante el tratamiento de agua puede tener algunos efectos beneficiosos como son: 1) la vida de los lechos de carbón se prolonga, puesto que los microorganismos pueden convertir la materia orgánica biodegradable en biomasa, dióxido de carbono y productos residuales que evitan la saturación del carbón³¹, y 2) la biopelícula, que se forma en el carbón cuando se adsorben los microorganismos, produce cambios en la textura porosa del carbón y en su carga superficial, los cuales, en algunos casos, pueden afectar la adsorción de diferentes contaminantes en el carbón³². Puesto que las dimensiones medias de las bacterias están en el rango de 0.3 - 30 μm ^{33,34}, su adsorción en el carbón activado afectará directamente a los macroporos más grandes, pero produciría cambios indirectos a través del bloqueo de la entrada de poros más pequeños.

El proceso de biodegradación del SDBS y sus subproductos ha sido estudiado ampliamente por muchos investigadores^{10,35-39}; de su trabajo se puede concluir indicando que: i) la degradación comienza por la oxidación de la cadena alquílica, lo que supone una reducción sistemática de la toxicidad, y termina con la ruptura del anillo bencénico, ii), la presencia del grupo sulfonato disminuye, significativamente, la toxicidad respecto a otros compuestos aromáticos equivalentes, y iii) su biodegradación en condiciones anaeróbicas genera subproductos tóxicos que, además, pueden inhibir ciertas etapas necesarias para lograr la completa transformación a metano.

En la Figura 3.9 se muestran las cinéticas de eliminación del SDBS mediante el uso de microorganismos en presencia y ausencia de los carbones activados. Se observa que, en las condiciones experimentales a las que se han llevado a cabo las experiencias, expuestas en el pie de figura, no tiene lugar una biodegradación apreciable del SDBS; así, la eliminación de éste del medio es exclusivamente debida al proceso de bioadsorción sobre el sistema carbón activado/bacterias.

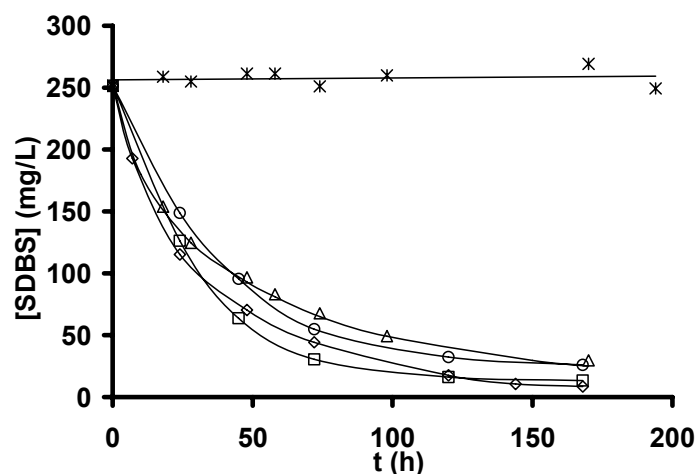


Figura 3.9. Cinéticas de biodegradación y bioadsorción del SDBS sobre los carbones activados. pH 7 en presencia de microorganismos, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, $T = 298$ K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L. (*) Sin carbón; (\diamond), S; (Δ) M; (\circ), C; (\square), A.

Con el fin de determinar el papel que desempeñan los microorganismos en el proceso de adsorción del SDBS sobre el carbón activado, se determinaron las correspondientes isotermas de adsorción; los resultados obtenidos (Figuras A3.13-A3.16 del apéndice) se presentan en la Figura 3.10 y Tabla 3.5.

Así, se puede observar que la presencia de los microorganismos durante el proceso de adsorción del SDBS incrementa considerablemente la capacidad de adsorción de los carbones activados, mientras que, sin embargo, los valores de la afinidad relativa adsorbato-adsorbente, en general, se ven disminuidos (Tablas 3.1 y 3.4). El carbón activado que aumenta en mayor extensión su capacidad de adsorción es el carbón S, con un incremento de 113%, mientras que, para el caso del carbón A, la presencia de bacterias solamente incrementa su valor de X_m en un 14%.

Tabla 3.5. Resultados obtenidos de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de bioadsorción del SDBS.

| Carbón | Langmuir | | |
|--------|----------|--|--|
| | r^2 | X_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | BX_m ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) |
| C | 0.9565 | 472.6 | 17.9 |
| M | 0.9963 | 444.4 | 50.2 |
| S | 0.9869 | 565.6 | 12.5 |
| A | 0.9879 | 534.0 | 29.9 |

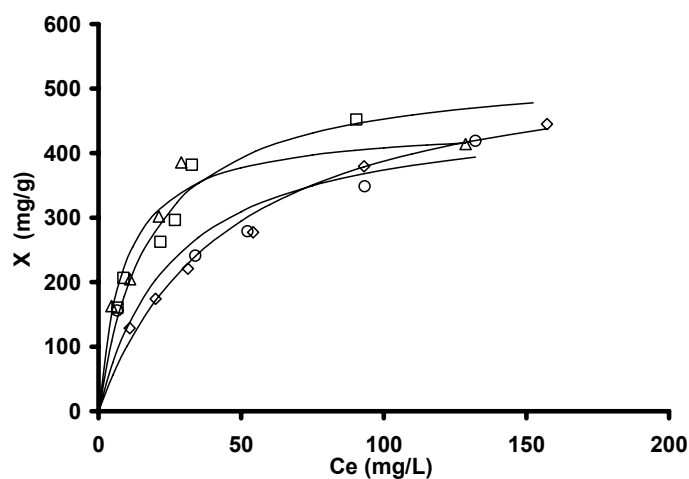


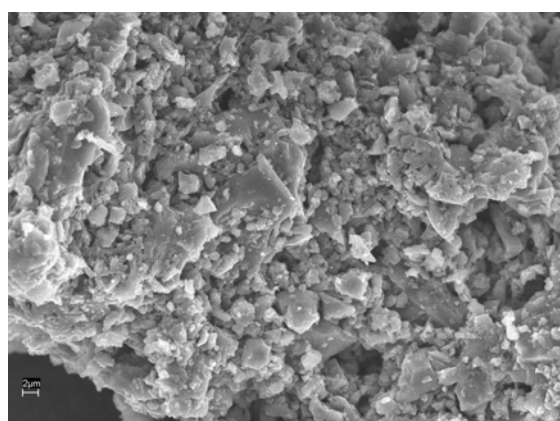
Figura 3.10. Isotermas de bioadsorción del SDBS sobre los cuatro carbones activados. pH 7, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L. (\diamond), S; (Δ) M; (\circ), C; (\square), A.

En la Figura 3.11 se presentan, a modo de ejemplo, las fotografías de SEM de los carbones S y M en presencia y ausencia de bacterias. Así, se puede detectar fácilmente que la colonización de la superficie del carbón por las bacterias fue mayor en el caso del

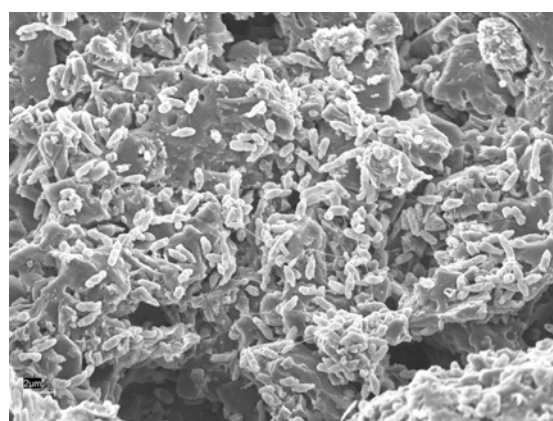
carbón S que en el caso del carbón M. El efecto que produce la adsorción de las bacterias sobre las propiedades químicas y texturales del carbón activado ha sido estudiado en algunos artículos publicados previamente^{30,32}. Así, los resultados obtenidos mostraron que la adsorción de bacterias produce i) una disminución en el valor del área superficial, debido al bloqueo de los poros, y ii) una reducción en el valor del pH_{pzc} , incrementando la densidad de carga negativa superficial del carbón activado. Además, debido a que las paredes externas de las bacterias están compuestas por fosfolípidos⁴⁰, la adsorción de las mismas sobre el carbón activado incrementa la hidrofobicidad de la superficie del carbón.

En los apartados anteriores se ha comprobado que uno de los parámetros determinantes del proceso de adsorción en el sistema SDBS/carbón activado es la hidrofobicidad de la superficie del carbón. Por ello, el aumento en la hidrofobicidad de la superficie del carbón, provocado por la adsorción de los microorganismos, podría explicar el incremento de la capacidad de adsorción de los carbones para adsorber SDBS. Sin embargo, es interesante destacar que, como se comentó anteriormente, el incremento en la capacidad de adsorción de los carbones varía, considerablemente, en función del carbón estudiado. Este hecho se debe a que la exclusión en la adsorción de microorganismos sobre la superficie del carbón depende de las características químicas y texturales del mismo; así, en un trabajo publicado previamente³⁰ se observó que, i) la adsorción de microorganismos se favorece en carbones con propiedades químicas superficiales básicas ($\text{pH}_{\text{pzc}} > 7$), ya que en estos carbones se potencian las interacciones electrostáticas atractivas entre la superficie del carbón activado (cargado positivamente al pH de trabajo) y la pared celular bacteriana (cargada negativamente), ii) el proceso de adsorción de microorganismos también se encuentra potenciado en carbones con elevada macroporosidad, y con alto contenido en materia mineral, especialmente Ca y Mg³⁰. Por lo tanto, el gran incremento en la capacidad de adsorción del carbón S (113%), cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de bacterias, podría estar

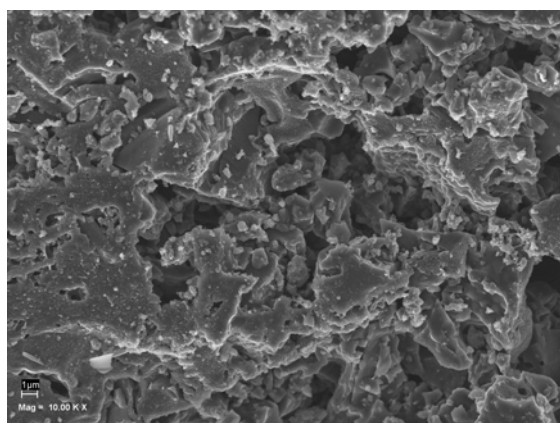
justificado por la gran capacidad de este carbón para adsorber bacterias debido a su elevado pH_{PZC} , gran volumen de macroporos (V_3) y elevado contenido en materia inorgánica.



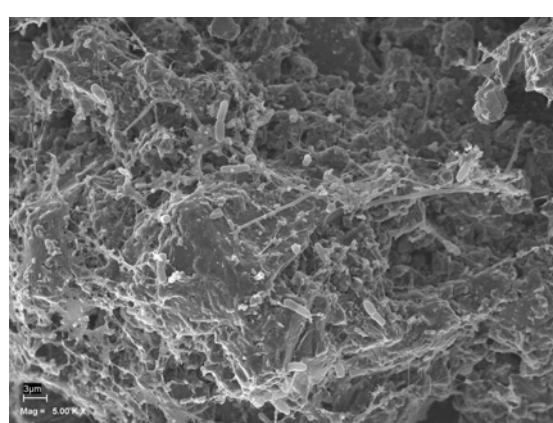
a) Carbón S sin bacteria



b) Carbón S con bacteria



a) Carbón M sin bacteria



b) Carbón M con bacteria

Figura 3.11. Fotografías de microscopia electrónica de barrido (SEM) de varias muestras de carbón activado S y M.

Según los resultados mostrados, el uso simultáneo de procesos de adsorción y bioadsorción ha demostrado ser muy eficiente en la eliminación del SDBS de la fase acuosa, ya que con este uso combinado se han obtenido mejores resultados en la

depuración del agua respecto a la adsorción en carbones activados o la biodegradación mediante microorganismos por separado. Este aumento de la capacidad depurativa hacen que el empleo simultáneo de carbón activado y microorganismos sea un sistema con grandes posibilidades para la eliminación de contaminantes en los tratamientos de aguas de aguas.

3.5. Toxicidad del SDBS

Para completar este estudio, se llevaron a cabo medidas de la toxicidad del SDBS en función de su concentración; estos ensayos se realizaron con objeto de conocer cual es el límite de concentración para el cual el surfactante resulta inocuo. Se prepararon muestras de concentraciones crecientes de SDBS y se determinó la toxicidad de las mismas siguiendo el método expuesto en el apartado 2.6 de este Capítulo.

Como puede observarse en la Figura 3.12, donde se ha representado el porcentaje de inhibición de las bacterias *Vibrio Fischeri* en función de la concentración de SDBS, cuando éste se encuentra presente en concentraciones inferiores a 5 mg/L no resulta perjudicial para las bacterias; sin embargo, para mayores concentraciones se produce la inhibición de las bacterias y, por lo tanto, existe una toxicidad apreciable en el sistema. Además, los resultados experimentales mostraron un incremento lineal de la toxicidad en función de la concentración de SDBS. De este modo, se puede afirmar que el uso del carbón activado para la eliminación del SDBS de las aguas es una tecnología totalmente eficaz, siempre que, en las condiciones de trabajo, la concentración de SDBS en el de equilibrio sea inferior a 5 mg/L.

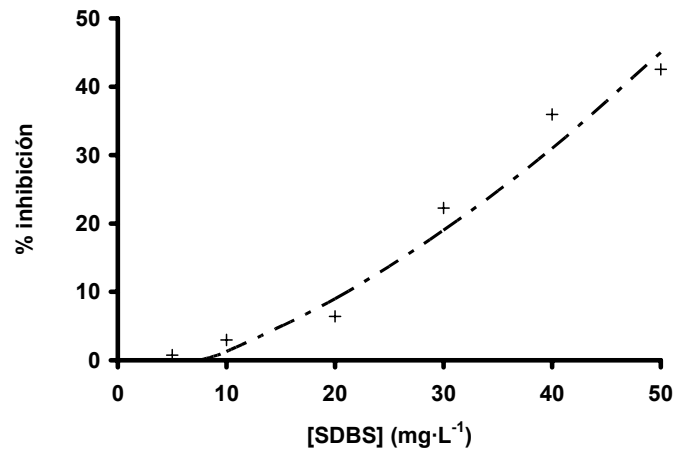


Figura 3.12. Toxicidad del SDBS en función de su concentración. pH 7, T 298 K.

4. CONCLUSIONES

Los cuatro carbones activados empleados en este estudio tienen una elevada área superficial (con valores superiores a $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), un factor que los convierte en adsorbentes adecuados para lograr eliminar una gran cantidad de SDBS.

Los carbones activados presentan una elevada capacidad de adsorción de SDBS. En general, los valores de X_m aumentan i) al incrementar el volumen de microporos de mayor tamaño (superior a 0.8 nm de diámetro) del carbón activado y ii) al disminuir la concentración de oxígeno presente en el mismo. 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 π del anillo bencénico del SDBS y por los electrones π de los planos grafénicos (Interacciones π - π).

El pH del medio no afecta, considerablemente, al proceso de adsorción del SDBS, lo que indica que las interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente no juegan un papel importante en dicho proceso. Sin embargo, 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.

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. 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.

La toxicidad del SDBS es nula cuando su concentración no supera los 5 mg/L, por lo tanto, el tratamiento con carbón activado de las aguas contaminadas con SDBS será efectivo siempre que la concentración de equilibrio no supere este límite.

5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ West C.C., Harwell J.H., Surfactants and subsurface remediation, *Env. Sci. Tech.*, 26 (12), 2324-2330 (1992).
- ² García Domínguez J.J., in: *Tensioactivos y detergencia*, Ed. Dossat, Madrid (1986).
- ³ Kuhnt G., Behaviour and fate of surfactants in soil, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1813-1820 (1993).
- ⁴ Zhang C., Valsaraj K.T., Constant W.D., Roy D., Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations (CMCs), *Water Research*, 33, 115-124 (1999).
- ⁵ Giger W., Alder A.C., Brunner P.H., Marcomimi A., Siegrist H., Behavior of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge-treated soil, *Tenside Surfactants & Detergents*, 26(2), 95-100 (1989).
- ⁶ Wild S.R., Jones K.C., The effect of sludge treatment on the organic contaminant content of sewage sludges, *Chemosphere*, 19, 1765-1777 (1989).
- ⁷ Waters J., Holt M.S., Matthijs E., Fate of LAS in sludge-amended soils, *Tenside Surfactants & Detergents*, 26, 129-135 (1989).
- ⁸ Tabor C.F., Barber L.B., Fate of Linear Alkylbenzene Sulfonate in the Mississippi River, *Env. Sci. Tech.*, 30, 161-171 (1996).
- ⁹ Field J.A., Barber L.B., Thurman E.M., Moore B.L., Lawrence D.L., Peake D.A., Fate of alkylbenzenesulfonate and dialkyltetralinsulfonates in sewage-contaminated groundwater, *Env. Sci. Tech.*, 26, 1140-1148 (1992).
- ¹⁰ Kirmele R.A., Swisher R.D., Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation, *Wat. Res.*, 11, 31-37 (1977).
- ¹¹ Nielsen A. M., Briton L.N., Beall C.E., McCormick T.P., Russel G.L. Biodegradation of coproducts of commercial linear alkylbenzene sulfonate, *Env. Sci. Tech.* 31, 3397-3404 (1997).
- ¹² Ihara Y., Adsorption of anionic surfactants and related compounds from aqueous solution onto activated carbon and synthetic adsorbent, *J. of Appl. Polymer Sci.*, 44(10), 1837-1840 (1992).

- ¹³ Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, en Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27, Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker: New York, 227-403 (2000).
- ¹⁴ Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. of the Am. Chem. Soc., 40, 1361-1402 (1918).
- ¹⁵ Freundlich H., Colloid and capillary, Methuen, London, UK (1926).
- ¹⁶ Water quality. ISO 11348-1, 2 y 3, Internacional Standardization Organization, Geneva (1998).
- ¹⁷ Ruby E.G., Nealson K.H., Symbiotic association of photobacterium fischeri with marine luminous fish monocentris japonica: a model of symbiosis based on bacterial studies, Biol. Bull., 151, 574-586 (1976).
- ¹⁸ Farre M., Martínez E., Hernando M.N., Fernández-Alba A., Fritz J., Unruh E., Mihail O., Sakkas V., Morbey A., Albanis T., Brito F., Hansen P.D., Barcelo D., European ring exercise on water toxicity using different bioluminescence inhibition test base don Vibrio fischeri, in support to the implementation of the water framework directive, Talanta, 69, 323-333 (2006).
- ¹⁹ Coleman R.N., Qureshi AA., Microtox and Spirillum volutans tests for assessing toxicity of environmental simples, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 35, 443-451 (1985).
- ²⁰ Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., Adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc., 3973-3993 (1960).
- ²¹ Giles C.H., Smith D., Huitson A., General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical., J. Coll. Interf. Science, 47, 755-765 (1974).
- ²² Khan Shahamat U., Adsorption of 2,4-D from aqueous solution by fulvic acid-clay complex, Env. Sci. & Tech., 8(3), 236-238 (1974).
- ²³ Mattson J.A., Mark H.B., Malbin M.D., Weber W.J. Jr, Crittenden J.C., Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols, J. Coll. Interf. Science, 31, 116-125 (1969).

- ²⁴ Coughlin R.W., Ezra F.S., Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Env. Sci. Tech.*, 2, 291-298 (1968).
- ²⁵ Leon y Leon C.A., Solar J.M., Calemma V., Radovic L.R., Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon* 30, 797-811 (1992).
- ²⁶ Moreno-Castilla C., Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales, Editado por Rodríguez-Reinoso F., CYTED, Madrid, Capítulo 4, 53-78 (2004).
- ²⁷ Scrinen L.E., Micellation, Solubilization and Microemulsion, K. Mitta Ed., Plenum Press, 877.
- ²⁸ West C.C., Harwell J.H., Surfactants and surface remediation, *Env. Sci. Tech.*, 26, 2324-2330 (1992).
- ²⁹ Flaming J.E., Knox R.C., Sabatini D.A., Kibbey T.C., Surfactant effects on residual water and oil saturations in porous media, *Vadose Zone J.*, 2, 168-176 (2003).
- ³⁰ Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M.A., Moreno-Castilla C., Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 76, 1209-1215 (2001).
- ³¹ Wilcox D.P., Chang E., Dickson K.L., Johansson K.R., Microbial growth associated with granular activated carbon in a pilot water treatment facility, *Appl. Environ. Microbiol.*, 46, 406-416 (1983).
- ³² Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García M. A., Moreno-Castilla, C., Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, 41, 323-330 (2003).
- ³³ Beveridge T.J., Doyle R.J., editors, *Metal ions and bacteria*, Wiley, New York (1989).
- ³⁴ Hughes M.N., Poole R.K., *Metals and micro-organisms*, Chapman and Hall, London (1989).
- ³⁵ Huddleston R.L., Nielsen A.M., Las biodegradation: the fate of the aromatic ring, *Household & Pers. Prod. Ind.*, 16, 72-74 (1979).
- ³⁶ Urano K., Saito M., Biodegradability of surfactants and inhibition of surfactants to biodegradation of other pollutants, *Chemosphere*, 14, 1333-42 (1985).

- ³⁷ Kameya T., Murayama T., Urano K., Biodegradation ranks of priority organic compounds under anaerobic conditions, *Sci. of the Total Environ.*, 170, 43-51 (1995).
- ³⁸ Moreno-Danvila A., De Ferrer-Daroca J.A., Bravo J., Berna J.L., Cavalli L., Effect of the alkyl chain and concentration of linear alkylbenzenesulfonate on biodegradation kinetics, *Tenside, Surf. & Detergents*, 35, 375-378 (1998).
- ³⁹ Shcherbakova V.A., Laurinavichius K.S., Akimenko V.K., Toxic effect of surfactants and probable products of their biodegradation on methanogenesis in an anaerobic microbial community, *Chemosphere*, 39, 1861-1870 (1999).
- ⁴⁰ Mikaido H., Vaara H., Outer membrane in *Escherichia Coli* and *Salmonella Typhimurium*. *Cellular and Molecular Biology*, Ed. By Neidhardt FC, American Society for Microbiology, Washington D.C., Vol 1, Chap. 3, pp. 3-22 (1987).

APÉNDICE
CAPÍTULO III

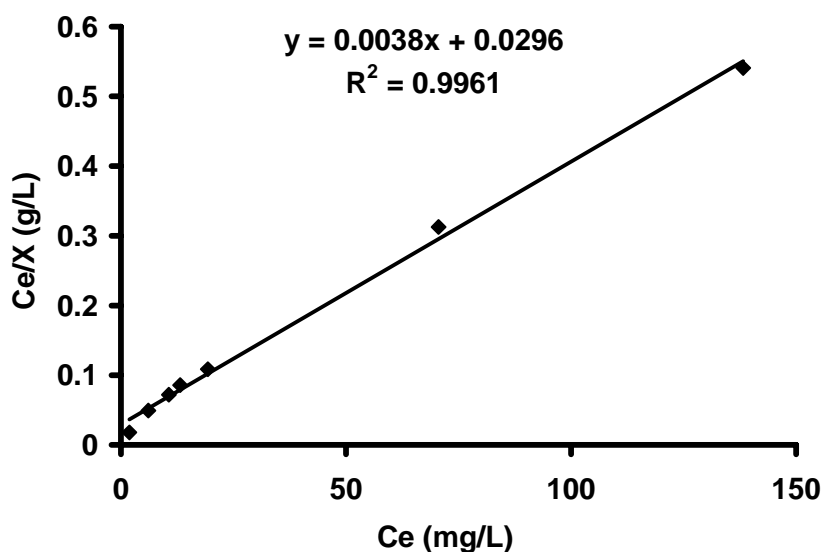


Figura A3.1. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado S. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

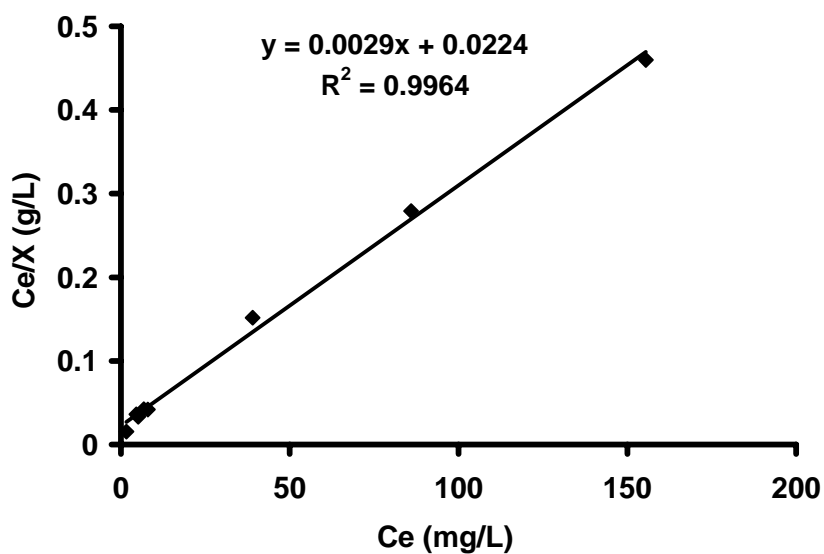


Figura A3.2. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado M. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

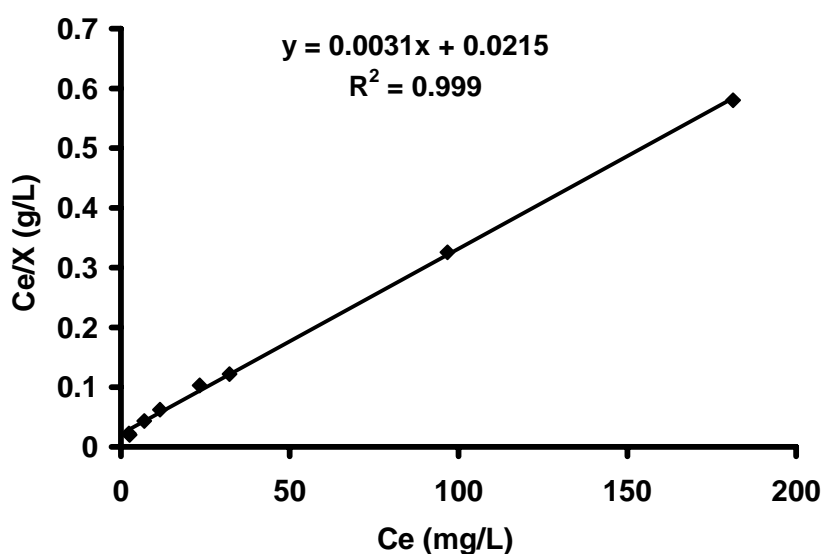


Figura A3.3. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado C. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

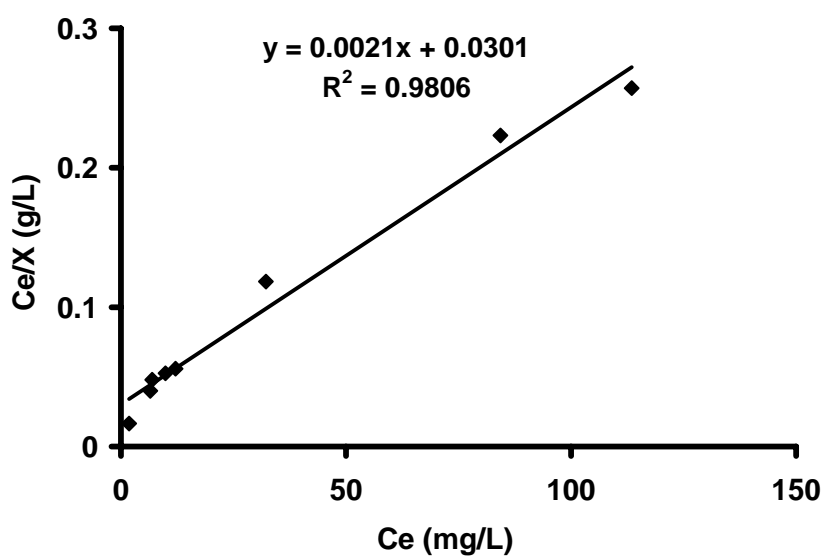


Figura A3.4. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado A. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

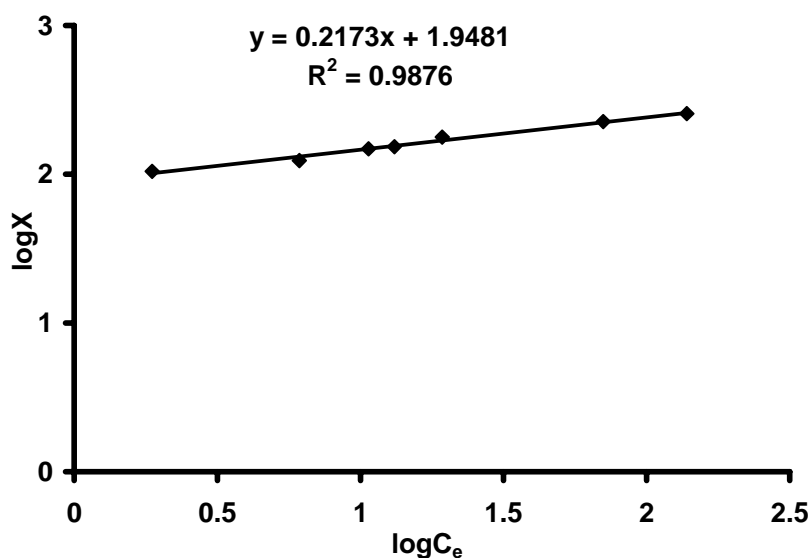


Figura A3.5. Aplicación de la ecuación de Freundlich para el cálculo de los parámetros de la constante específica de adsorción y el parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción para el carbón activado S. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

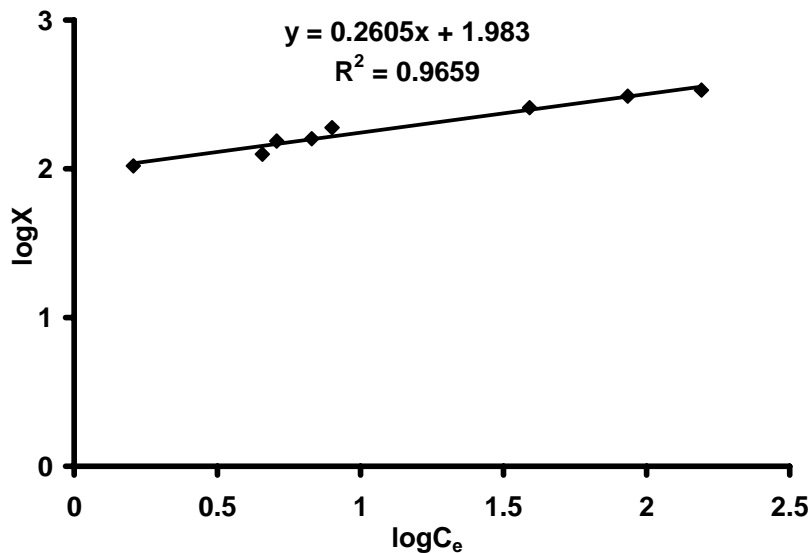


Figura A3.6. Aplicación de la ecuación de Freundlich para el cálculo de los parámetros de constante específica de adsorción y el parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción para el carbón activado M. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

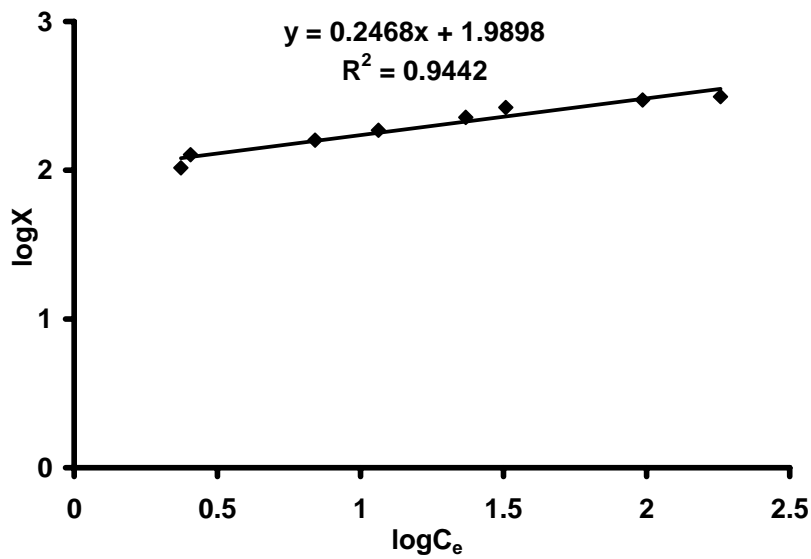


Figura A3.7. Aplicación de la ecuación de Freundlich para el cálculo de los parámetros de la constante específica de adsorción y el parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción para el carbón activado C. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

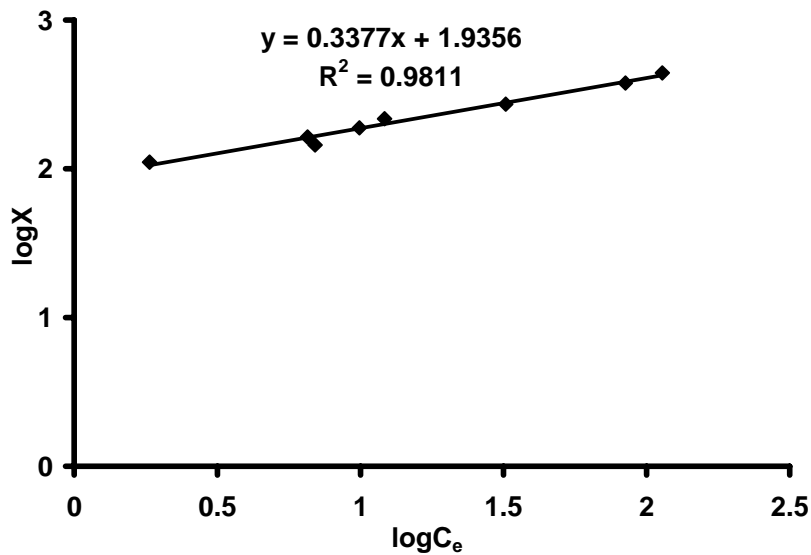


Figura A3.8. Aplicación de la ecuación de Freundlich para el cálculo de los parámetros de la constante específica de adsorción y el parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción para el carbón activado A. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

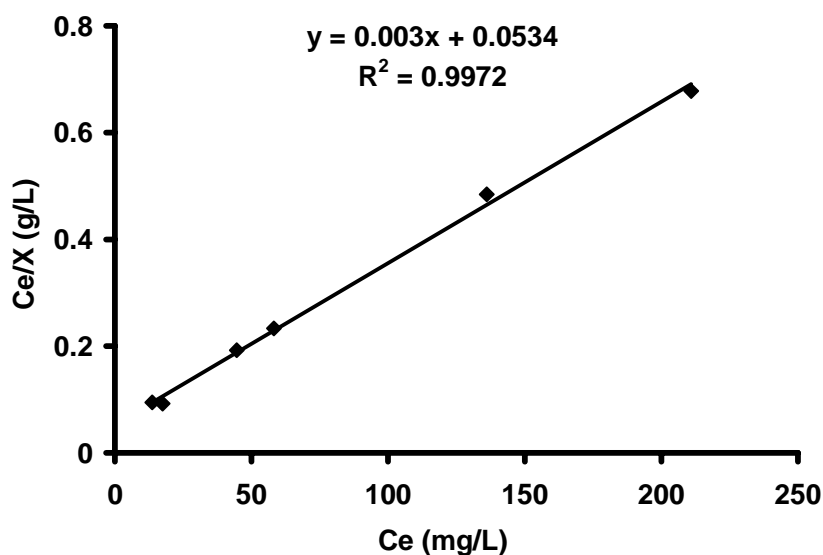


Figura A3.9. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado S en presencia de fuerza iónica NaCl 0.02M. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

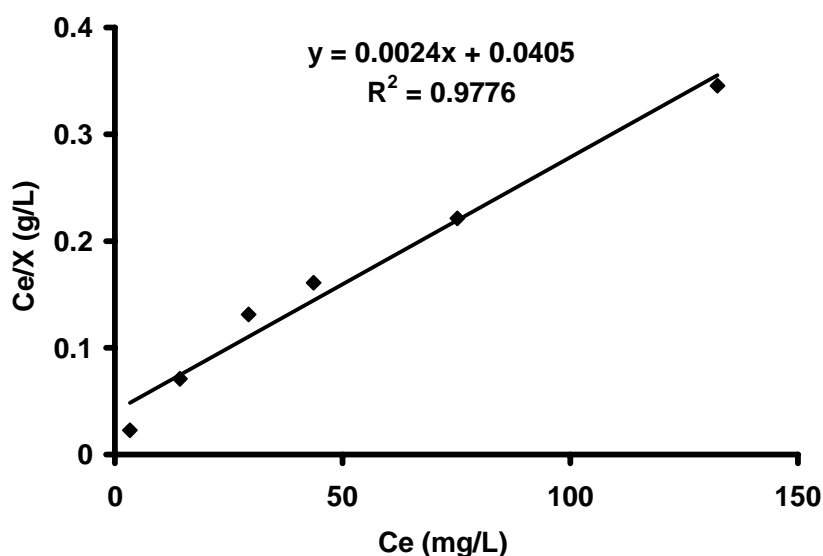


Figura A3.10. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado M en presencia de fuerza iónica NaCl 0.02M. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

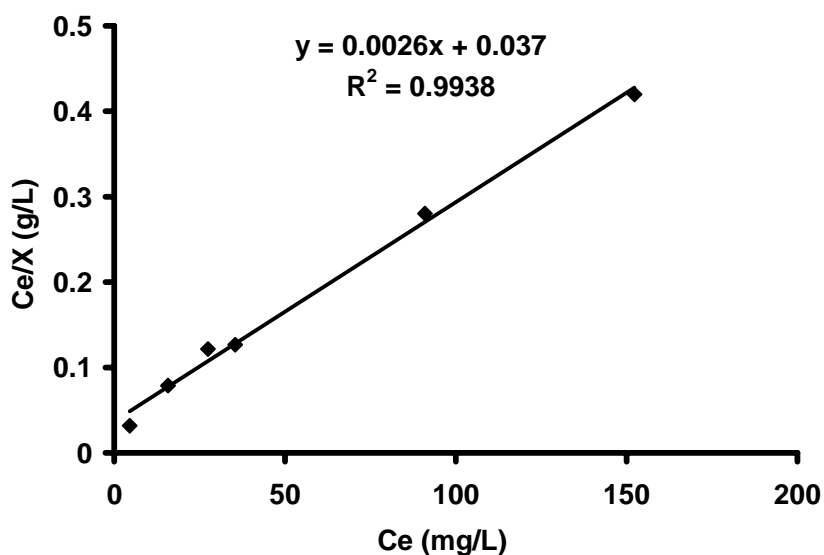


Figura A3.11. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado C en presencia de fuerza iónica NaCl 0.02M. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

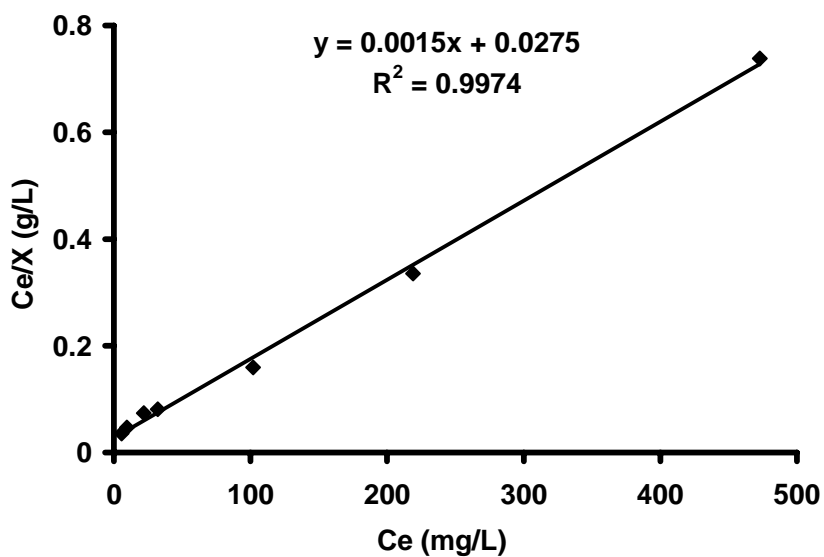


Figura A3.12. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado A en presencia de fuerza iónica NaCl 0.02M. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[Carbón\ activado] = 1$ g/L.

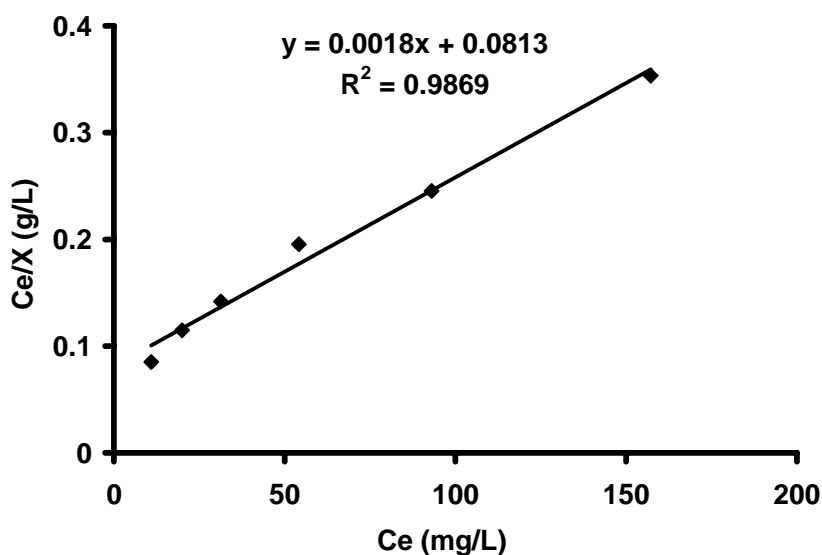


Figura A3.13. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado S en presencia de microorganismos. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

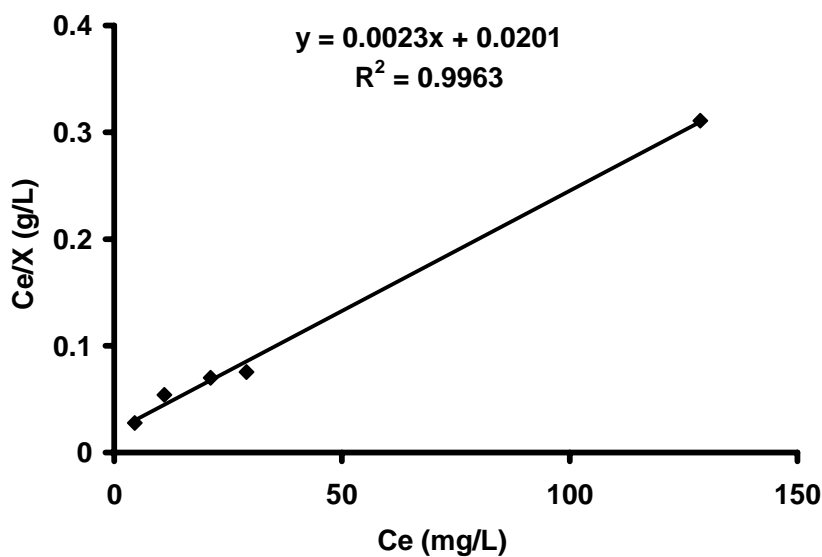


Figura A3.14. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado M en presencia de microorganismos. pH 7, $[SDBS]_0 = 250$ mg/L, T 298 K, $[\text{Carbón activado}] = 1$ g/L.

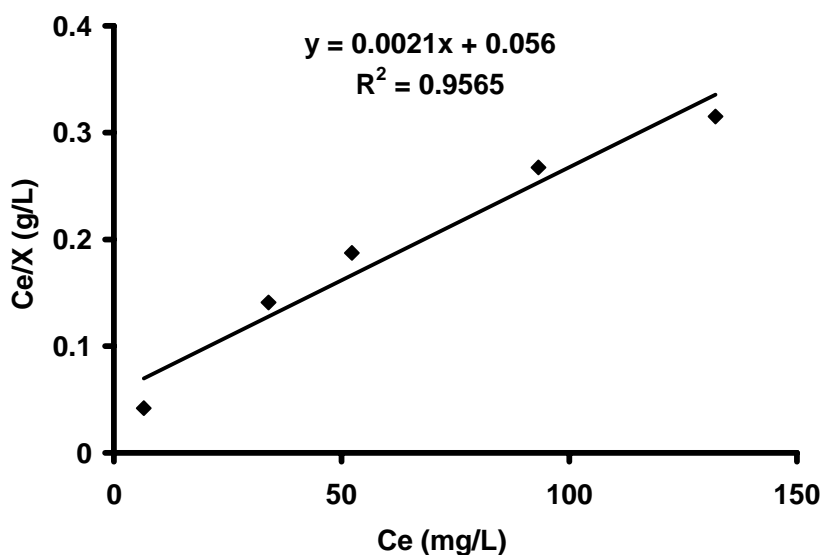


Figura A3.15. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado C en presencia de microorganismos. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

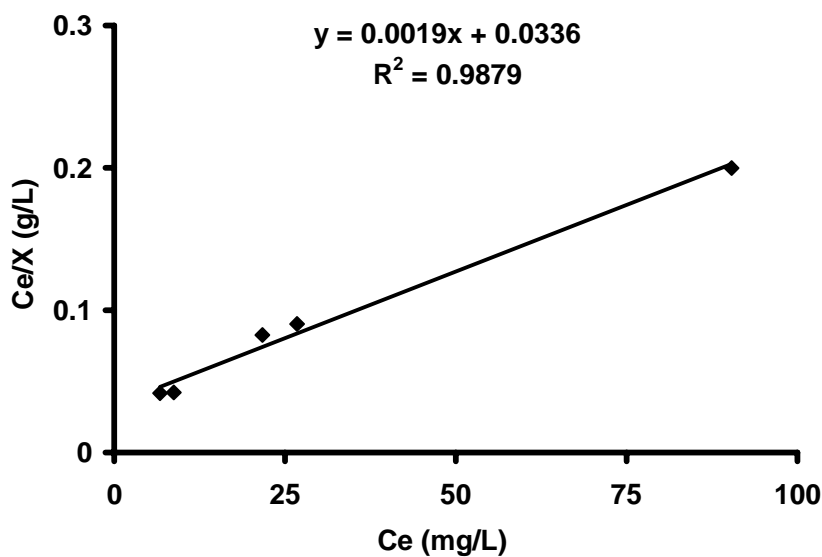


Figura A3.16. Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para el carbón activado A en presencia de microorganismos. pH 7, [SDBS]₀ = 250 mg/L, T 298 K, [Carbón activado] = 1 g/L.

CAPÍTULO IV

Eliminación de dodecylbencensulfonato
sódico mediante oxidantes tradicionales y
procesos de oxidación avanzada

1. INTRODUCCIÓN

El siglo veinte puede denominarse, de forma bastante apropiada, como el siglo de la química orgánica. Los ecosistemas acuáticos han recibido la emisión de una enorme cantidad de derivados orgánicos, naturales y sintéticos, provenientes de la actividad humana. Entre todos ellos, los detergentes son, probablemente, una de las clases de productos para uso doméstico más utilizados¹. Los detergentes están compuestos, entre otros componentes, por tensioactivos o surfactantes de diversa naturaleza química (aniónicos, catiónicos, anfotéricos y no iónicos). Por esta razón, durante las últimas dos décadas, una parte importante de la bibliografía sobre detergentes ha sido orientada a la determinación de bajas concentraciones de surfactantes en el medioambiente, su degradación y la identificación de metabolitos²⁻⁶. Debido a la preocupación existente por parte de las autoridades sobre el impacto ambiental de la actividad humana, la concentración de surfactantes presentes en las aguas residuales de muchas industrias, especialmente de detergentes y textiles, debe ser reducida al menos hasta los niveles aceptables antes de ser descargados al medioambiente; así la máxima concentración emitida en estos efluentes no suele exceder de 10 mg/L.

Los surfactantes pueden ser eficazmente eliminados de las aguas mediante tratamiento con fangos activados en condiciones aerobias; de hecho, esta es la tecnología más extendida para tratamiento de aguas residuales; sin embargo, bajo condiciones anaerobias, los surfactantes pueden permanecer inalterados y producir sus efectos negativos sobre el medio⁷⁻⁹. Además de la biodegradación, la eliminación de los surfactantes de las aguas puede lograrse por medio de extracción con adsorbentes¹⁰⁻¹¹, ya estudiada en el capítulo anterior de esta Tesis Doctoral, o mediante degradación con diversos agentes oxidantes¹²⁻¹⁴. Diversos autores han estudiado la reactividad de los alquibencensulfonatos, entre ellos el SDBS, con diversos oxidantes como dióxido de cloro¹⁵, ozono^{16,17}, reactivo Fenton^{18,19,20}, fotooxidación²¹ y foto-Fenton^{22,23}. Sin

embargo, a pesar de que estas investigaciones han abordado algunos de los aspectos más importantes de estos sistemas de tratamiento, no existe ninguna revisión en la que se evalúe de forma sistemática a todos ellos en conjunto. Por ello, debido al gran número de tecnologías de oxidación disponibles, se hace necesario llevar a cabo un estudio comparativo de la eficacia de cada uno de ellos en la eliminación del SDBS. Así, tras contrastar de forma directa las ventajas y desventajas de cada proceso, se podrán determinar cuales son los sistemas más adecuados para el tratamiento de este tipo de contaminantes.

Con objeto de comparar la eficacia de los procesos de oxidación tradicionales con los avanzados, en el presente capítulo se ha investigado el comportamiento de diversos tratamientos con agentes oxidantes, comúnmente empleados en el tratamiento de aguas (NaClO , ClO_2 , KMnO_4 , O_3), y de los procesos de oxidación avanzada (POA's), basados en la generación de radicales altamente oxidantes ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{carbón activado}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) en la eliminación del surfactante dodecibencensulfonato de sodio (SDBS), considerado como surfactante modelo, de aguas destinadas a consumo humano. La influencia de las diferentes variables operacionales (pH, concentración de agente oxidante, características de la radiación), el mecanismo de reacción implicado, así como los subproductos de degradación generados y la toxicidad de los mismos en cada tratamiento oxidante, también, han sido objeto de estudio en este Capítulo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Todos los reactivos empleados (acetonitrilo, metanol, atrazina, dodecibencensulfonato sódico (SDBS), trisulfonato potásico de índigo (índigo), ter-butanol (t-BuOH), ácido

para-clorobenzoico (pCBA), sal diamónica del ácido 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfónico (ABTS), perclorato potásico, permanganato potásico, sulfato ferroso, peróxido de hidrógeno, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno, sulfito sódico (Na_2SO_3), tiosulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), clorito sódico, ácido clorhídrico e hidróxido potásico presentan calidad reactivo o para análisis. Las disoluciones utilizadas fueron preparadas con agua desionizada.

Para los estudios de ozonización catalizada fue seleccionado el carbón activado Sorbo. El diámetro de partícula empleado para el carbón granular (GAC) estuvo comprendido entre 0.5-1mm, y para el carbón en polvo (PAC) entre 0.05–0.08mm.

2.2. Metodología experimental

Para las experiencias llevadas a cabo en presencia de ClO^- , ClO_2 , KMnO_4 y O_3 , en cada experimento, se procedió al llenado del reactor con 1L de disolución de SDBS ($2.8 \cdot 10^{-5}$ M) a pH 7. Este pH se obtuvo adicionando la cantidad adecuada de ácido fosfórico (50 mM) e hidróxido sódico a la disolución.

2.2.1. Tratamiento con hipoclorito y dióxido de cloro

En este caso, se adicionaron las dosis adecuadas de disoluciones concentradas de hipoclorito sódico (4% cloro libre) y dióxido de cloro a la disolución de SDBS. El dióxido de cloro se generó mezclando una disolución de peroxodisulfato potásico ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) con otra disolución de clorito sódico (NaClO_2)²⁴; así, se obtuvo una disolución concentrada de 3 g/L de ClO_2 . A intervalos regulares de tiempo, se tomaron muestras del reactor para determinar las concentraciones de SDBS, oxidante y carbono orgánico total (COT). El exceso de oxidante fue eliminado con 0.1 mL de sulfito sódico (0.8 M), para el ClO^- , y tiosulfito sódico (25 mM), para el caso del ClO_2 ²⁵⁻²⁶. Debido a la elevada

toxicidad de los productos de degradación generados, se realizaron ensayos para la determinación de trihalometanos (THMs), en función del tiempo de tratamiento, para todas las experiencias llevadas a cabo en presencia de ClO^- y ClO_2 .

2.2.2. Tratamiento con permanganato potásico

Se adicionó al reactor la dosis adecuada de una disolución concentrada de KMnO_4 (12.5 mM). A intervalos regulares de tiempo, se tomaron muestras para determinar las concentraciones de SDBS o KMnO_4 en función del tiempo de tratamiento. Las muestras se pusieron en un tubo de ensayo en contacto con 1 mL de disolución de tiosulfito sódico (0.5 M) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), para eliminar el exceso de oxidante residual²⁷.

2.2.3. Tratamiento con ozono

El ozono se generó, a partir de oxígeno, mediante un ozonizador OZOKAV con una capacidad máxima de 76 mg/min. El reactor utilizado es de 1 L de volumen y consta de un dispensador para llevar a cabo la toma de muestras. Con el fin de mantener la temperatura constante en el reactor durante las experiencias de ozonización (298 K), el reactor fue introducido en un baño termostaticado. En la Figura 4.1 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado en la ozonización del SDBS.

En función de la experiencia a realizar, se adicionó la cantidad apropiada de carbón activado, granular o en polvo (GAC o PAC), o de H_2O_2 , y una alícuota de una disolución concentrada de ozono a nuestro reactor. A intervalos regulares de tiempo, fueron retiradas varias muestras del reactor para evaluar la concentración de SDBS, la concentración de ozono disuelto y la concentración del carbono orgánico total (COT) en función del tiempo del tratamiento. El ozono residual fue eliminado mediante el uso de nitrito sódico (1 g/L).

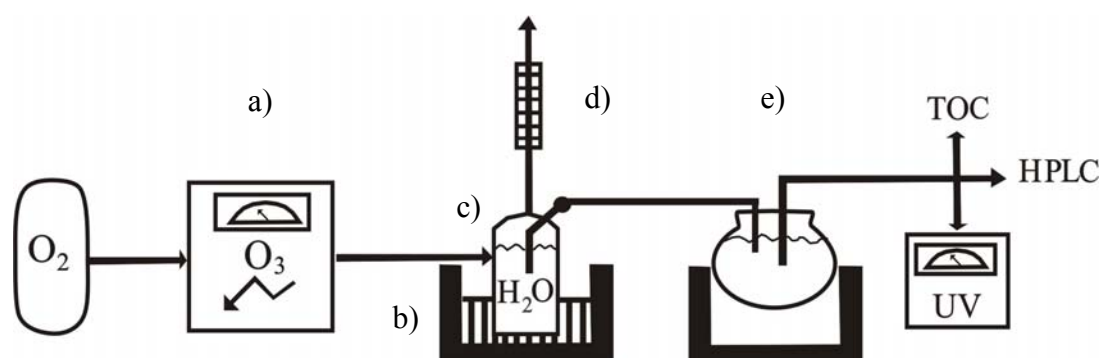


Figura 4.1. Esquema del equipo de ozonización. a) Ozonizador, b) Baño de hielo, c) Disolución concentrada de ozono, d) Trampa, e) Reactor.

2.2.4 Tratamiento con reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

En las pruebas con reactivo Fenton, se burbujeó una corriente de nitrógeno a la disolución tampón, con objeto de evitar que la presencia de oxígeno pudiera oxidar los cationes Fe (II) presentes en la disolución. Se añadió al reactor el volumen necesario de una disolución concentrada de SDBS (2 g/L) y disoluciones concentradas de H_2O_2 (3.6 g/L) y FeSO_4 (2 g/L) hasta obtener las condiciones experimentales deseadas. A intervalos regulares de tiempo, fueron retiradas varias muestras del reactor para evaluar la concentración de SDBS, la concentración del carbono orgánico total (COT) y la toxicidad de los productos de degradación en función del tiempo del tratamiento. La reacción de oxidación se interrumpió añadiendo la cantidad adecuada de una disolución de KI, Na_2SO_3 y NaOH ²⁸.

2.2.5. Tratamiento con radiación ultravioleta

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un fotoreactor rotatorio (Figura 4.2) modelo DEMA 125 (Hans Mangels, Bornheim-Roisdorf, Alemania). Se utilizaron lámparas de mercurio de media, Hanau TQ 150 (500 W), y baja presión, Heraeus

NobleLight TNN 15/32 (15 W). Las lámparas se dispusieron en una chaqueta de refrigeración de cuarzo, y el fotoreactor se llenó de agua desionizada, mantenida a la temperatura constante de 298 K. La actividad de la lámpara fue determinada utilizando una disolución de atrazina 5 μ M como actinómetro²⁹, con un rendimiento cuántico de 0.046³⁰.



Figura 4.2. Equipo de tratamiento con radiación UV.

Las cinéticas de degradación de SDBS se siguieron tomando muestras de 0.5 mL de la disolución irradiada a diferentes tiempos de tratamiento. Se usaron disoluciones de SDBS de concentración inicial 5 μ M, al pH deseado, obtenido por adición de un tampón de fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) $5 \cdot 10^{-3}$ M en agua desionizada.

Como iniciadores o inhibidores del mecanismo de generación de radicales HO^\cdot en el medio, se emplearon H_2O_2 (150, 300 μ M), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (50, 100, 300 μ M), ácido fúlvico (0-5 mg/L de concentración expresada como carbono total) y tert-butanol (200 μ M).

La determinación de la constante de reacción del SDBS con el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se realizó mediante cinética competitiva³¹ con el ácido para-clorobenzoico (pCBA), obteniéndose

un valor de $k_{SO_4}(pCBA) = 3.6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Para esta experiencia se llevó a cabo la fotooxidación de SDBS, 5 μM , a pH 7, en presencia de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 300 μM , y pCBA, 5 μM , con una lámpara de Hg de baja presión.

2.3 Métodos analíticos

2.3.1. Determinación del pH

El pH de las disoluciones fue determinado, a temperatura ambiente, utilizando un pH-metro CRISON, modelo micropH 2002, que fue calibrado con disoluciones tampón de referencia de pH 4 y 7.

2.3.2. Determinación de hipoclorito y dióxido de cloro

La determinación de la concentración de ClO_2 se llevo a cabo por medida de la absorbancia directa a 359 nm ($\epsilon = 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), o a 405 nm, del complejo formado con ABTS (sal diamónica del ácido 2,2.azino-bis(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfónico) ($\epsilon = 28500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, pH 6.5)³²; para ello, se usó un espectrofotómetro Genesys 5.

Tabla 4.1. Reactivos para la determinación de cloro total y dióxido de cloro mediante la formación de su complejo con ABTS (405 nm).

| <i>Cloro total</i> | <i>Dióxido de cloro</i> |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">• 5 ml de muestra• 0.25 ml ABTS (1g/L)• 0.15 ml KI (0.25mM)• 0.75 ml tampón NaH_2PO_4 (0.5M)• 0.1 ml NH_4NO_3 (0.05M) | <ul style="list-style-type: none">• 5 ml de muestra• 0.25 ml ABTS (1 g/L)• 0.05 ml glicina (50 g/L)• 0.05 ml HgCl_2 (3 g/L)• 0.75 ml tampón NaH_2PO_4 (0.5M)• 0.15 ml de agua desionizada |

La concentración del cloro total, para los experimentos realizados en presencia de hipoclorito sódico, también se determinó por el método del ABTS, pero, como se indica en la Tabla 4.1, con una modificación de los reactivos empleados.

2.3.3. Determinación de trihalometanos

Las experiencias realizadas para detectar la formación de halometanos en los procesos de cloración del SDBS se llevaron a cabo, en frascos de vidrio sellados de 100 mL, adicionando la cantidad adecuada de agente clorante (ClO_2 o NaClO) a una disolución de 50 mL de SDBS ($2.87 \cdot 10^{-5}$ M), ajustada a pH 7 con tampón de H_3PO_4 (50 mM). A distintos períodos de tiempo, en muestras diferentes, la reacción se interrumpió inyectando 1 mL de disolución Na_2SO_3 (0.8 M). Los frascos se sometieron a 1 hora de calentamiento a 95°C y se tomó muestra de la fase gaseosa, determinándose la composición de los compuestos volátiles en un cromatógrafo de gases CARLO ERBA, modelo 8600, acoplado a un espectrómetro de masas Micromass, modelo Platform II.

El análisis se llevó a cabo con una columna capilar, Supelco (VOCOL 105m x 0.53mm x $3\mu\text{m}$), insertada directamente a la fuente de ionización de 70 eV. El programa de temperatura seguido en el análisis fue: 1) 35°C (10 minutos), 2) $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta los 250°C y, finalmente, 3) 250°C (15 minutos). El gas portador fue helio, con un flujo de 1 mL/min.

2.3.4. Determinación de permanganato potásico

La concentración de permanganato potásico se determinó por espectrofotometría UV-vis a 526 nm. La oxidación con permanganato potásico se interrumpió añadiendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.5M) a las muestras.

2.3.5. Determinación de ozono

El ozono disuelto fue determinado por medida de la absorbancia directa a 258 nm ($\epsilon=2900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)³³, o empleando el método del índigo (trisulfonato potásico de índigo)³⁴. En disolución ácida, el ozono decolora rápidamente al índigo, lo que hace posible cuantificar su concentración al ser ésta proporcional a la disminución de la absorbancia. Para las medidas, se pusieron en contacto, en cada tubo de ensayo, 5 mL de muestra, 0.25 mL de disolución concentrada de índigo (1mM) y 0.5mL de tampón (0.5 mL H_3PO_4 y 1g NaH_2PO_4 en 100mL); la determinación de la absorbancia se llevó a cabo a 600 nm ($\epsilon=20.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2.3.6. Determinación del dodecilsulfonato sódico (SDBS)

La determinación del SDBS se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), con un equipo WATERS, modelo ALLIANCE 2690, acoplado a un detector de fotodiodos Array WATERS 996. Se empleó una columna Nova-Pak C_{18} (4 μm tamaño de poro y 150 x 3.9mm de diámetro interno).

La separación del SDBS de sus productos de degradación se llevó a cabo en gradiente (1 minuto) desde un eluyente inicial, con 20% de disolución de KClO_4 (2 g/L) y 80 % de agua desionizada, hasta una composición final con un 80% de acetonitrilo, 4% de disolución de KClO_4 (2 g/L) y 16% de agua. El flujo utilizado fue de 1 mL/min, y la detección se efectuó mediante un detector de fluorescencia WATERS, modelo M-474 ($\lambda_{\text{exc}} 225 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} 295 \text{ nm}$)³⁵.

2.3.7. Determinación del carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico total (COT) se determinó con una unidad Shimadzu 5000a.

2.3.8. Caracterización del carbón activado

Las técnicas y métodos empleados para llevar a cabo la caracterización química y textural del carbón activado utilizado se encuentran descritas en detalle en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral.

2.3.9. Medidas de toxicidad de los subproductos de degradación

La metodología experimental seguida para determinar la toxicidad del SDBS y sus subproductos de degradación se encuentra descrita en detalle en el Capítulo 3 de esta Tesis Doctoral.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Oxidación del SDBS mediante agentes oxidantes tradicionales

Como se comentó en la parte experimental, los agentes oxidantes utilizados en este apartado son: hipoclorito sódico, dióxido de cloro, permanganato potásico y ozono. A continuación se exponen los resultados obtenidos con cada uno de ellos.

3.1.1. Oxidación del SDBS con hipoclorito sódico

Entre los agentes oxidantes utilizados en el tratamiento de agua potable, el cloro, debido a sus propiedades bactericidas, es el oxidante más aplicado en todo el mundo, por lo que fue seleccionado, en primer lugar frente al resto de oxidantes. Inicialmente, para estudiar la reactividad del hipoclorito sódico frente al SDBS, se llevaron a cabo varias experiencias usando diferentes concentraciones del mismo. En la Figura 4.3 se ha representado la cinética de oxidación del SDBS para diferentes dosis de hipoclorito

aplicadas. El consumo de hipoclorito, expresado como cloro total disponible, en función del tiempo de tratamiento se muestra en la Figura 4.4.

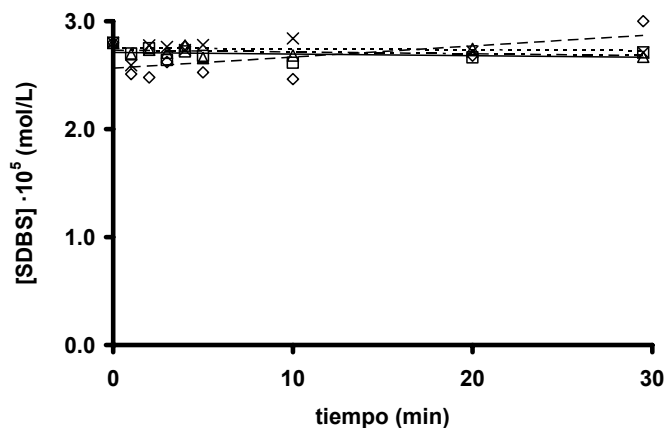


Figura 4.3. Oxidación de SDBS, para diferentes dosis de NaOCl, en función del tiempo. pH 7, T 298 K, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} M$. (X), 1mg/L; (Δ), 2mg/L; (\diamond), 3mg/L; (\square), 8mg/L.

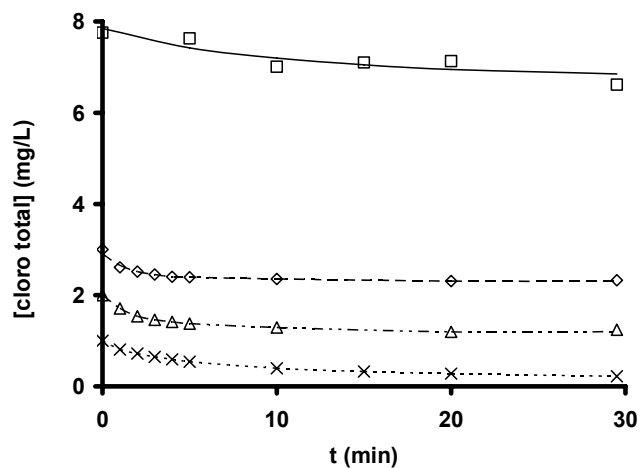


Figura 4.4. Cinética de consumo de cloro en la oxidación del SDBS en función de la dosis de NaOCl aplicada. pH 7, T 298 K, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} M$. (X), 1mg/L; (Δ), 2mg/L; (\diamond), 3mg/L; (\square), 8mg/L.

Los resultados de la Figura 4.3 muestran que la reactividad del SDBS frente al cloro es muy baja o nula, ya que, independientemente de la dosis de cloro utilizada, la concentración de SDBS permanece, prácticamente, constante después de 30 minutos de contacto. Conclusiones parecidas pueden desprenderse de los resultados presentados en la Figura 4.4, aunque, en este caso, se puede apreciar un ligero consumo del oxidante al aumentar el tiempo de contacto. Es importante destacar que, a pesar del aumento en la concentración de hipoclorito, su consumo total es, aproximadamente, el mismo (0.8 mg/L a los 30 minutos de tratamiento), independientemente de la dosis de cloro inicial aplicada.

La reactividad del cloro con los compuestos orgánicos ha sido extensamente estudiada durante el último siglo, y, gracias a ello, se ha descubierto que un gran número de compuestos, generalmente compuestos alifáticos, son relativamente inertes frente al cloro, mientras que especies aromáticas con grupos activantes (derivados del fenol y la anilina) son reactivos³⁶. El hipoclorito puede reaccionar mediante 5 formas diferentes: i) adición a dobles enlaces, ii) sustitución en compuestos aromáticos, iii) sustitución en átomos de nitrógeno, iv) oxidación por transferencia de oxígeno, y v) oxidación por transferencia electrónica³⁷. De este modo, la reactividad del SDBS frente al hipoclorito está directamente relacionada con su estructura química. La molécula de SDBS cuenta con un anillo bencénico, una cadena alifática y un sustituyente de carácter electrón-atrayente (grupo sulfonato)³⁸, por lo que, en primer lugar, el hipoclorito podría reaccionar con el anillos aromático como sustituyente. Sin embargo, en el caso del SDBS, debido a la presencia del grupo sulfonato (de marcado carácter desactivante), la reacción de sustitución del anillo aromático, aunque pueda producirse, está desfavorecida (Figura 4.5).

Además de la posibilidad de que se produzca el ataque al anillo aromático, la reacción de cloración, también, podría tener lugar sobre la cadena alifática (Figura 4.5). Según

los resultados mostrados por Lebedev y col.³⁹, el etilbenceno puede presentar una reactividad moderada frente al anión hipoclorito, en el que, posteriormente a la cloración de la cadena, se llegaría a producir la formación del grupo alcohol mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica. Esta reacción, de carácter radicalario, sólo podría tener lugar en el primer carbono de la cadena alifática unido al anillo, ya que, para esa posición, la pérdida de un hidrógeno requiere una menor energía, puesto que el radical resultante puede estabilizarse por resonancia gracias a la aromaticidad del benceno.

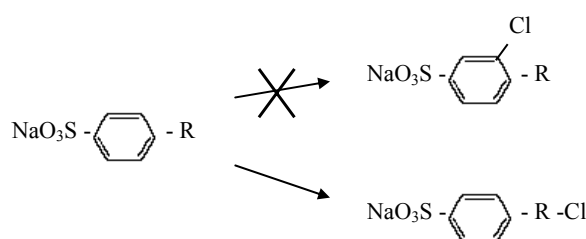


Figura 4.5. Posibles vías de cloración del SDBS.

El mayor inconveniente del uso de hipoclorito en los tratamientos de aguas es la posible formación de subproductos de reacción clorados, denominados halometanos, que presentan un grave riesgo medioambiental por su capacidad carcinogénica y/o mutagénica⁴⁰. La formación de trihalometanos puede ocurrir mediante diferentes mecanismos de reacción, pero uno de los más estudiados es la reacción del haloformo (Figura 4.6), mediante la cual se produce la sustitución de la especie enolato que puede adoptar una metilcetona. Esta clásica reacción de halogenación, catalizada en medio básico, conduce a la formación del ácido carboxílico y la liberación de cloroformo.

El cloroformo es un compuesto halogenado volátil, altamente tóxico y ampliamente conocido por su elevado poder como agente cancerígeno⁴¹. Por ello, aunque en las condiciones experimentales de trabajo (pH neutro y baja concentración de cloro) este proceso puede estar muy limitado, incluso a muy bajas concentraciones, el cloroformo

puede ser lo suficientemente perjudicial como para no permitir que un agua sea apta para su consumo. Dada la importancia de este tipo de subproductos de reacción, con el fin de confirmar si se generaron trihalometanos u otros compuestos no deseados durante el proceso de cloración del SDBS, se llevó a cabo la determinación de la toxicidad de los mismos en función del tiempo de tratamiento. Los resultados se muestran en la Figura 4.7.

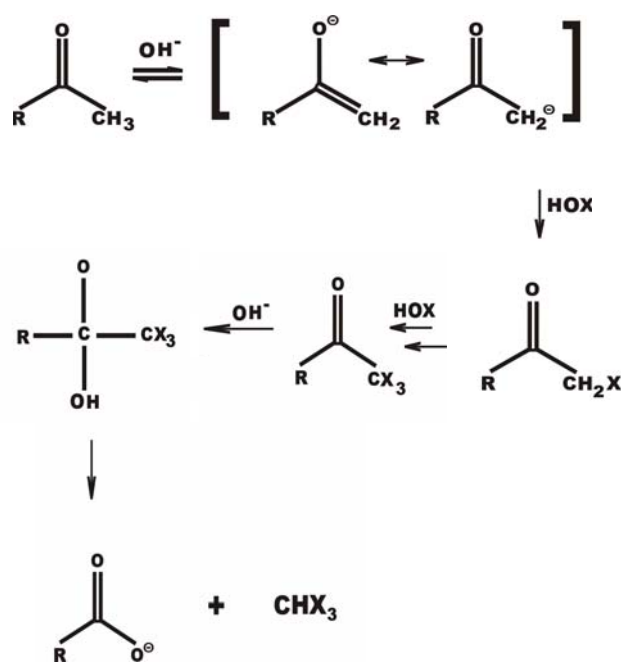


Figura 4.6. Mecanismo de formación de trihalometanos

Los resultados de la Figura 4.7 indican que: i) el SDBS no es tóxico en las concentraciones iniciales utilizadas en este experimento, y ii) se produce un notable incremento de la toxicidad a medida que aumenta el tiempo de reacción entre el surfactante y el hipoclorito. Estos resultados confirman que, aunque lentamente, existe algún tipo de reacción del hipoclorito que genera subproductos mucho más tóxicos que el propio SDBS. Con el fin de determinar los subproductos de cloración generados, se llevaron a cabo varias experiencias orientados a detectar la presencia de halometanos.

En la Figura 4.6 se muestra el cromatograma de los compuestos volátiles generados durante la cloración del SDBS después de 4.5 y 7 horas de reacción, respectivamente.

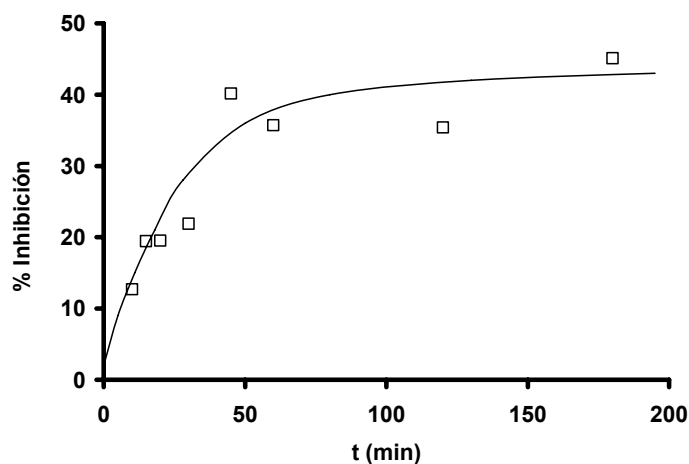


Figura 4.7. Toxicidad del SDBS y los subproductos de su degradación por oxidación con hipoclorito sódico en función del tiempo de tratamiento. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[NaOCl]_0 = 8$ mg/L, T 298 K.

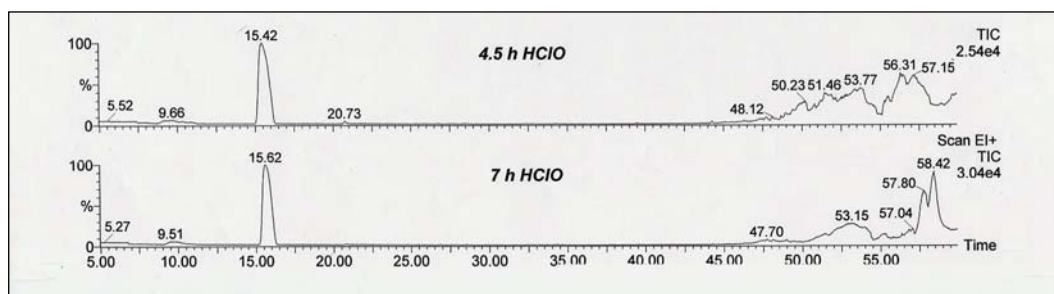


Figura 4.8. Cromatograma de gases de los compuestos volátiles generados durante la oxidación del SDBS con hipoclorito sódico. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[NaOCl]_0 = 8$ mg/L, T 298 K.

Los resultados presentados en la Figura 4.8 muestran la presencia de una señal de pequeña intensidad al inicio del proceso cromatográfico, precisamente donde se encuentran los componentes más volátiles y de menor peso molecular. Tras realizar un análisis cualitativo, contrastando el cromatograma obtenido con otros de patrones de

compuestos orgánicos clorados, se identificó el pico inicial ($t=15$ min) como perteneciente a la molécula de cloroformo (CHCl_3). Este hecho justifica, por lo tanto, el aumento de la toxicidad a medida que aumenta el tiempo de cloración del SDBS, mostrado en la Figura 4.7, a pesar de que esta reacción de formación de CHCl_3 sea un proceso lento y poco favorecido.

La justificación de un mecanismo que explique, satisfactoriamente, la formación de CHCl_3 en nuestro sistema no es tan sencilla. Tal y como se observa en la Figura 4.6, que tenga lugar la formación de haloformo, la molécula debe contar con una metilcetona. La primera vía es, tal y como ocurre con otros compuestos aromáticos más reactivos^{42,43}, la ruptura del anillo aromático y la consecuente formación de la metilcetona. Sin embargo, la presencia del grupo sulfonato y la cadena alifática impide, en gran medida, la introducción de los grupos HO^- , responsables del mecanismo de ruptura; esta observación queda confirmada al no haber apreciado una reducción en la concentración de SDBS (Figura 4.3). Una segunda alternativa sería la formación de la metilcetona en la cadena alifática del surfactante; sin embargo, como se comentó anteriormente, la entrada del cloro en la cadena tendría lugar en el primer carbono de la cadena alifática unido al anillo aromático, puesto que la cetona no puede formarse en la cadena hidrocarbonada si ésta cuenta con más de dos átomos de carbono. Por lo tanto, se podría indicar que la formación de cloroformo no es debida a la interacción SDBS-hipoclorito.

Para poder justificar la formación de la pequeña cantidad de cloroformo formada durante la cloración del SDBS, se debe considerar la pequeña fracción de impurezas que siempre acompaña al SDBS debido al procedimiento de síntesis. Éste consta de dos etapas: i) alquilación del benceno con 1-dodeceno, y ii) sulfonación del alquilbenceno con trióxido de azufre. Así, en el primer paso se obtiene una mezcla de isómeros de posición y, en ocasiones, con distinto tamaño de la cadena alifática. A pesar de las técnicas de separación empleadas para su purificación, el producto obtenido por esta vía

contiene un cierto grado de impurezas. En la industria no es necesario invertir recursos en una costosa mejora del procedimiento para aumentar su pureza, ya que la mezcla resultante conserva las propiedades deterativas. Estas impurezas podrían justificar el leve consumo de hipoclorito detectado en la Figura 4.4 y la formación de cloroformo.

Finalmente, de las Figuras 4.3, 4.4, 4.7 y 4.8 se puede concluir indicando que: i) la reactividad del SDBS frente al hipoclorito sódico es muy baja, y ii) se produce la generación de subproductos halogenados, cloroformo, de mayor toxicidad que el propio SDBS, probablemente debido a la interacción del hipoclorito con la pequeña fracción de impurezas que acompañan al compuesto. Por lo tanto, según todos estos resultados, la cloración de aguas que contengan SDBS no se presenta como una metodología efectiva para llevar a cabo su eliminación, e incluso su aplicación para otros usos como la desinfección es poco recomendable debido a la riesgo de generar trihalometanos.

3.1.2. Oxidación del SDBS con dióxido de cloro

Tras realizar los experimentos de oxidación del SDBS con hipoclorito sódico, nuestra atención se centró en otro oxidante, también derivado del cloro y ampliamente utilizado en los tratamientos de aguas destinadas a consumo humano, el dióxido de cloro. En las Figura 4.9 y 4.10 se exponen las cinéticas de degradación del SDBS y del consumo del ClO_2 en función de la dosis de ClO_2 adicionada. Los resultados de las Figuras 4.9 y 4.10 muestran que, independientemente de la dosis de ClO_2 utilizada, la adición de ClO_2 no produce una reducción apreciable de la concentración de SDBS después de 30 minutos de tratamiento. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Weinberg y Narkis¹⁵, que indican que los alquilbencensulfonatos presentan una reactividad muy baja frente al dióxido de cloro. El dióxido de cloro es un oxidante muy selectivo que tiende a reaccionar con compuestos que puedan donar fácilmente un electrón (aminas, aniones fenóxido, etc), mientras que no actúa sobre compuestos alifáticos, amoníaco o

bromuros⁴⁴. Por ello, el ClO_2 tan sólo puede oxidar al SDBS reaccionando con el anillo aromático de la molécula, reacción que está desfavorecida por la presencia del grupo sulfonato (grupo electrón-atrayente)³⁸, como ya se comentó en el apartado anterior.

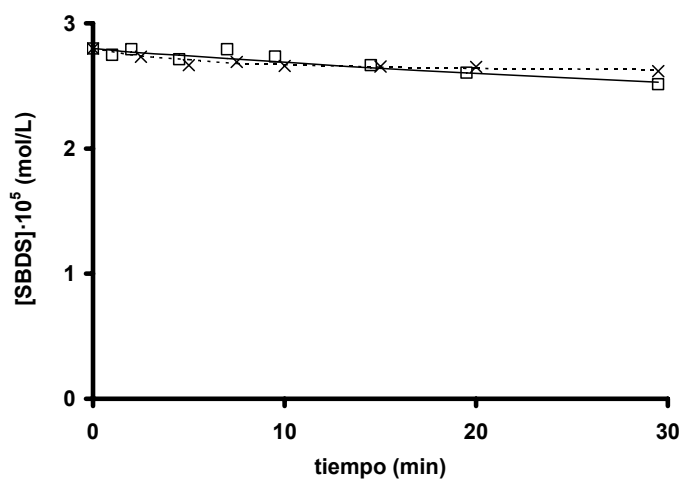


Figura 4.9. Degradación de SDBS por oxidación con ClO_2 en función de la dosis añadida. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K. (x), $[\text{ClO}_2]_0 = 1$ mg/L; (□), $[\text{ClO}_2]_0 = 10$ mg/L.

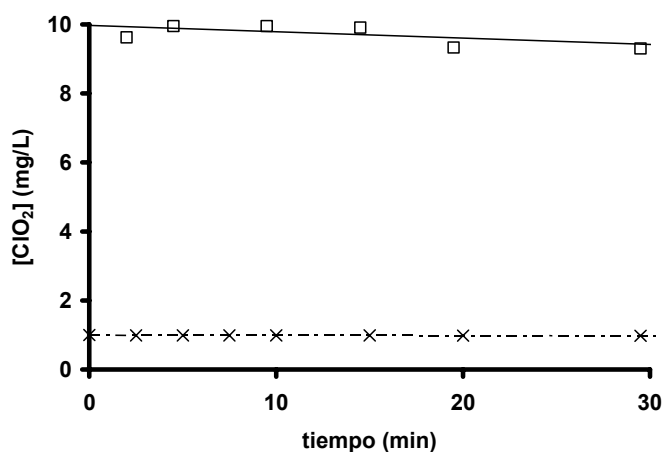


Figura 4.10. Consumo de ClO_2 en la oxidación del SDBS en función de la dosis añadida. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K. (x), $[\text{ClO}_2]_0 = 1$ mg/L; (□), $[\text{ClO}_2]_0 = 10$ mg/L.

En la Figura 4.11 se ha representado la variación de la toxicidad del sistema en función del tiempo de tratamiento para una dosis de 1 mg/L de ClO_2 , observándose que ésta no se ve afectada y es, prácticamente nula, independientemente del tiempo de tratamiento considerado. Además, las experiencias realizadas para detectar la presencia de subproductos de degradación halogenados, mostraron la ausencia de los mismos. Por lo tanto, se puede concluir diciendo que el ClO_2 no reacciona frente al SDBS, por lo que su uso no permite eliminar este contaminante de las aguas.

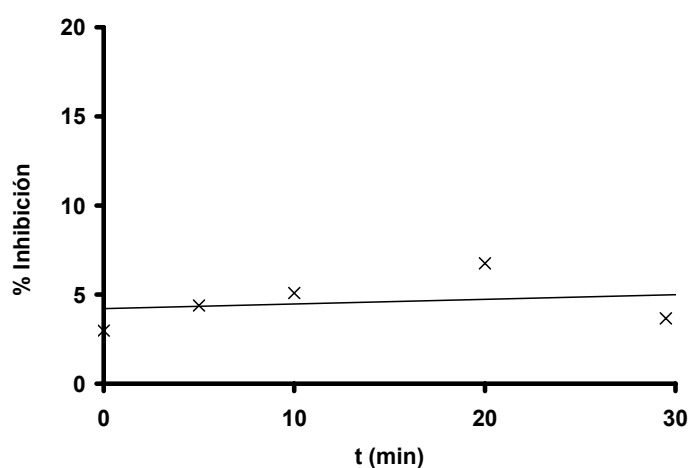


Figura 4.11. Toxicidad de los productos de degradación del SDBS por oxidación con dióxido de cloro. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2]_0 = 1 \text{ mg/L}$, T 298 K.

3.1.3. Oxidación del SDBS con permanganato potásico

El uso del permanganato potásico, debido a su gran potencial de reducción ($E^0 = 1.68 \text{ V}$), es una alternativa interesante para el tratamiento de aguas. El permanganato es un agente oxidante con una afinidad específica para la oxidación de compuestos orgánicos que contengan dobles enlaces carbono-carbono, grupos aldehídos o grupos hidroxilo. El ión permanganato, electrófilo, es fuertemente atraído por los electrones del doble enlace carbono-carbono, presente en alquenos clorados, formando compuestos oxigenados de

baja estabilidad. En las Figuras 4.12 y 4.13 se presenta la degradación del SDBS por acción de KMnO_4 y el consumo de este agente oxidante durante la reacción que tiene lugar entre ambos.

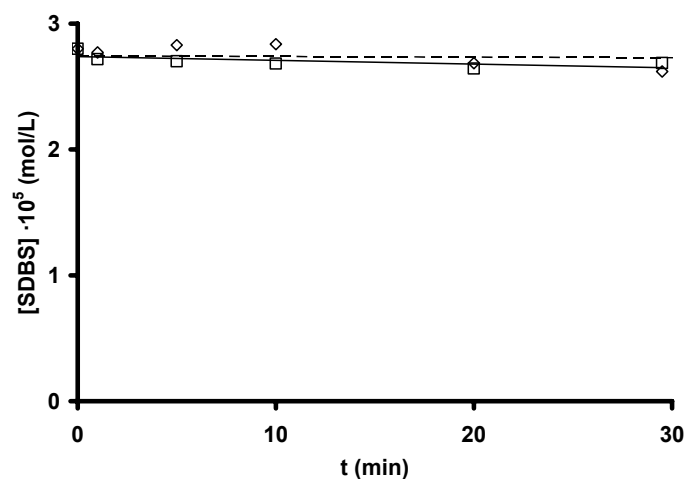


Figura 4.12. Degradación de SDBS por oxidación con KMnO_4 en función de la dosis aplicada. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K. (◇), $[\text{KMnO}_4]_0 = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (□), $[\text{KMnO}_4]_0 = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

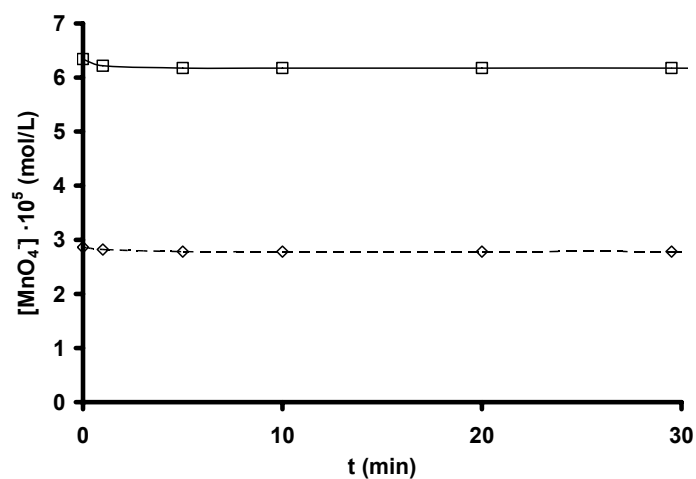
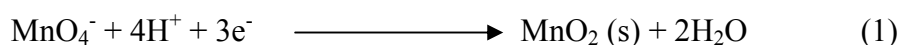


Figura 4.13. Consumo de KMnO_4 en la oxidación del SDBS. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K. (◇) $[\text{KMnO}_4]_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (□) $[\text{KMnO}_4]_0 = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Estos resultados indican que la cinética de reacción entre el SDBS y el KMnO_4 es muy lenta a pH 7. De hecho, se puede observar en la Figura 4.12 que, una vez transcurridos 30 minutos de tratamiento, únicamente se ha eliminado alrededor del 5% del SDBS inicial para concentraciones de KMnO_4 de $3 \cdot 10^{-5}$ y $6 \cdot 10^{-5}$ M.

El pH del medio es un factor importante, que puede supeditar el comportamiento de los oxidantes en los procesos de tratamiento de agua. En el caso del permanganato, si se observa la semireacción de reducción (Reacción 1) y se aplica la ecuación de Nernst⁴⁵, se puede indicar que el poder de oxidación del permanganato aumenta, considerablemente, al pasar de pH 7 ($E = 1.13$ V) a pH 2 ($E = 1.52$ V).



Con objeto de comprobar el mayor poder oxidante del MnO_4^- a pH ácido, se llevaron a cabo experiencias a pH 2. En la Figura 4.14 se representa la degradación del SDBS en función del tiempo de tratamiento para los dos valores de pH estudiados. Los resultados obtenidos muestran que, al disminuir el pH del medio, la velocidad de degradación del SDBS se incrementa, eliminándose un 14% de la concentración inicial para un valor pH = 2. Este hecho es debido a un aumento del poder oxidante del MnO_4^- al disminuir el pH de la disolución, ya que, aplicando la ecuación de Nernst a la correspondiente reacción de reducción del MnO_4^- , su potencial aumenta. Sin embargo, se puede apreciar que, aunque se reduzca el pH de la disolución considerablemente, la cantidad de SDBS eliminada después de 30 min de reacción es muy pequeña, confirmando la baja reactividad del SDBS frente al KMnO_4 .

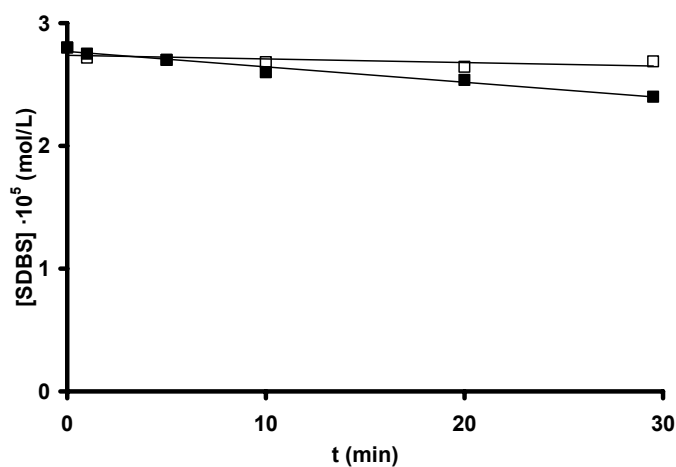


Figura 4.14. Degradación de SDBS por oxidación con KMnO_4 en función del pH de la disolución. $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{KMnO}_4]_0 = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K. (■), pH 2; (□), pH 7.

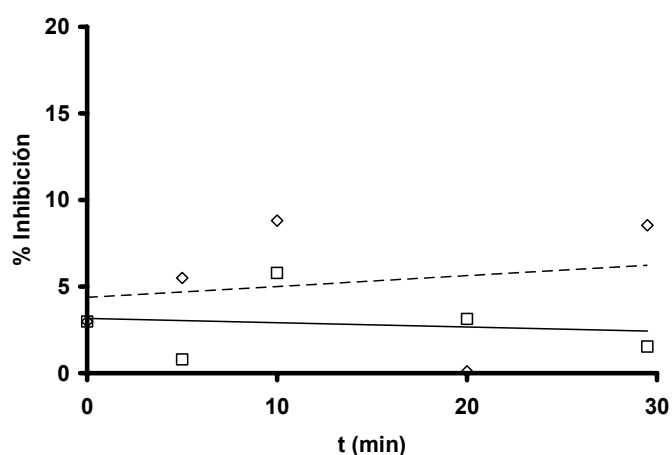


Figura 4.15. Toxicidad de los productos de degradación del SDBS por oxidación con KMnO_4 . pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K. (◇), $[\text{KMnO}_4]_0 = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (□), $[\text{KMnO}_4]_0 = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

La evolución de la toxicidad del sistema en función del tiempo de tratamiento, recogida en la Figura 4.15, no mostró un aumento significativo de la misma durante el tratamiento con permanganato, por lo que se puede indicar que este tipo de oxidación no genera subproductos de degradación más tóxicos que el producto original.

3.1.4. Oxidación del SDBS con ozono

Entre los denominados “oxidantes tradicionales”, el ozono es una alternativa muy atractiva para sustituir al resto de los sistemas de oxidación discutidos anteriormente. Gracias a su elevado potencial oxidante, superior al del resto de oxidantes normalmente empleados en el tratamiento de aguas (Tabla 4.2), el ozono reacciona rápidamente con una gran cantidad de sustancias orgánicas (pesticidas, fenoles, hidrocarburos aromáticos, etc.) e inorgánicas (nitritos, haluros, etc.)⁴⁶⁻⁴⁸, generándose subproductos de degradación de menor toxicidad que el compuesto original, por lo que, actualmente, se está potenciando, desde las administraciones públicas y privadas, su aplicación en el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano.

Tabla 4.2. Potenciales de reducción de distintos oxidantes utilizados en tratamientos de aguas.

| Oxidante | Semireacción de reducción | E^0_{red} (V) |
|-------------------|--|------------------------|
| Ozono | $O_3(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(aq) + H_2O$ | 2.08 |
| Permanganato | $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$ | 1.68 |
| Dióxido de cloro | $ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$ | 0.95 |
| Ácido hipocloroso | $HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ | 1.48 |
| Ión hipoclorito | $ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ | 1.64 |

En la Figura 4.16 y 4.17 se representan la influencia de la concentración de ozono en la velocidad de eliminación del SDBS y la evolución de la concentración de ozono disuelto en función del tiempo de tratamiento, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que, independientemente de la dosis de ozono utilizada, la

velocidad de eliminación del SDBS mediante este proceso es muy superior a la obtenida con el resto de oxidantes estudiados. Así, por ejemplo se puede observar que, para un tiempo de contacto superior a 30 minutos, se alcanza una reducción en la concentración de SDBS de un 30 % empleando únicamente una concentración de ozono de $2 \cdot 10^{-5}$ M, mientras que en el resto de los oxidantes estudiados (NaClO , ClO_2 y KMnO_4), la cantidad de SDBS eliminada era muy pequeña a los 30 min de reacción.

De los resultados presentados en la Figuras 4.16 y 4.17, es interesante destacar que al aumentar la dosis de ozono la velocidad de degradación del SDBS se incrementa sensiblemente; sin embargo, el SDBS presenta muy baja reactividad frente al ozono molecular ($k_D = 3.68 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)¹⁷, por lo que estos resultados podrían ser debidos, principalmente, a la transformación del ozono en radicales HO^\cdot , los cuales son mucho más oxidantes que el ozono. El mecanismo de ozonización, las reacciones involucradas y las variables que afectan al proceso de transformación del ozono en radicales HO^\cdot serán discutidos en mayor detalle en el Capítulo 5 de esta Tesis Doctoral.

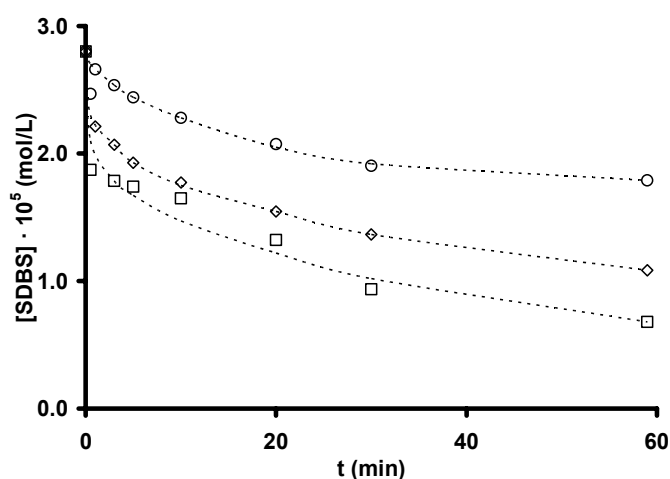


Figura 4.16. Influencia de la dosis de ozono aplicada en la velocidad de eliminación del SDBS. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K. (○), $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M; (◇), $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-5}$ M; (□), $[\text{O}_3] = 6 \cdot 10^{-5}$ M.

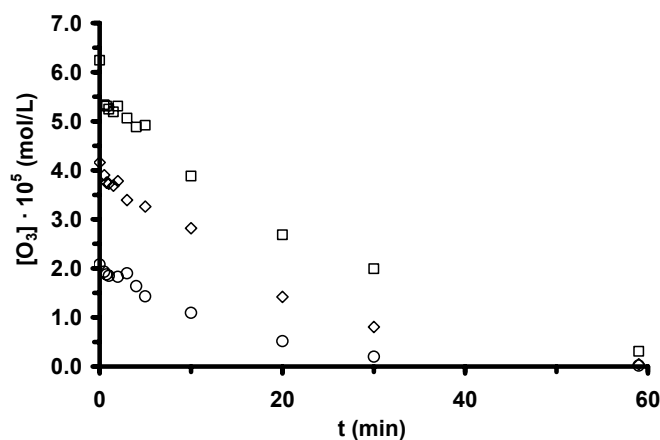


Figura 4.17. Consumo de ozono en la eliminación del SDBS. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K. (○), $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (◇), $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (□), $[\text{O}_3] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Finalmente, se ha estudiado la variación de la toxicidad de los subproductos de ozonización del SDBS en función del tiempo de tratamiento. En la Figura 4.18 se muestran los resultados, expresados en porcentaje de inhibición de la bacteria *Vibrio Fisheri*, obtenidos durante el proceso de ozonización del SDBS.

Como se comentó en el Capítulo de Introducción, según estudios realizados por Kimerle y Swisher⁴⁹, la progresiva reducción de la toxicidad en los subproductos de degradación del SDBS se debe a la degradación progresiva de la cadena lineal del surfactante. Los resultados presentados en la Figura 4.18 muestran que la toxicidad en el sistema es prácticamente nula independientemente del tiempo de ozonización considerado. Estos resultados son de gran interés ya que indican que el tratamiento del SDBS con ozono, a diferencia de lo que ocurría en el caso del hipoclorito, no produce la generación de subproductos de degradación más tóxicos que el producto original.

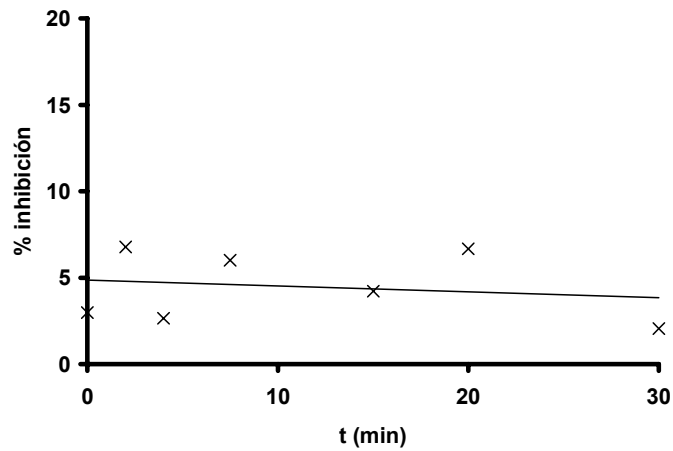


Figura 4.18. Evolución de la toxicidad del SDBS y los subproductos generados durante su ozonización. $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 7$, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

De acuerdo con los resultados obtenidos y presentados en las Figuras 4.3-4.18, se puede concluir indicando que, entre los oxidantes convencionales estudiados (NaClO , ClO_2 , KMnO_4 y O_3), el ozono es la mejor alternativa para conseguir la eliminación del SDBS de las aguas destinadas a consumo humano, ya que i) durante la ozonización se alcanza un mayor porcentaje en la eliminación del contaminante, y ii) se evita la generación de subproductos de degradación de mayor toxicidad que el producto de partida.

3.2. Oxidación del SDBS mediante procesos de oxidación avanzada (POA's)

3.2.1. Eliminación de SDBS mediante procesos de oxidación avanzada basados en el uso de ozono : O_3/H_2O_2 y $O_3/Carbón$ activado

Los procesos de oxidación avanzada (POA), como ya se ha comentado en el Capítulo 1, están basados en la generación de radicales hidroxilo (HO^\cdot) en el medio. Estas especies, de gran reactividad, son capaces de atacar con éxito a la mayor parte de las moléculas orgánicas e inorgánicas. Existen un gran número de vías para la generación de estos radicales, entre todas ellas, la descomposición de peróxido de hidrógeno es una de las más aplicadas en el tratamiento de aguas potables. Además de permitir la obtención de radicales hidroxilo HO^\cdot , una de las ventajas de este compuesto es que su descomposición genera compuestos inocuos, lo cual es muy importante para su utilización en las plantas de tratamiento de aguas. El mecanismo y las reacciones involucradas en este proceso fueron presentados en el Capítulo. Aunque estos sistemas se estudiarán extensamente en los Capítulos 5 y 6, en esta sección se exponen algunos resultados con objeto de compararlos con los obtenidos en procesos avanzados de oxidación. En la Figura 4.19 se muestran los resultados obtenidos durante la ozonización del SDBS en presencia de peróxido de hidrógeno para una relación de concentraciones $[O_3]/[H_2O_2]$ comúnmente aplicada en tratamientos de aguas.

Los resultados presentados en la Figura 4.19 indican que la presencia de H_2O_2 durante el proceso de ozonización del SDBS incrementa considerablemente la velocidad de eliminación del mismo. Así, transcurridos 30 minutos de tratamiento, el porcentaje de SDBS eliminado es de un 50% para el sistema basado en el uso de O_3/H_2O_2 , prácticamente el doble al obtenido al emplear únicamente ozono. La gran eficacia mostrada por el sistema O_3/H_2O_2 se debe a una mayor extensión del proceso de

transformación del ozono en radicales HO \cdot , que reaccionan muy rápidamente con SDBS ($k_{OH} \cong 1.16 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

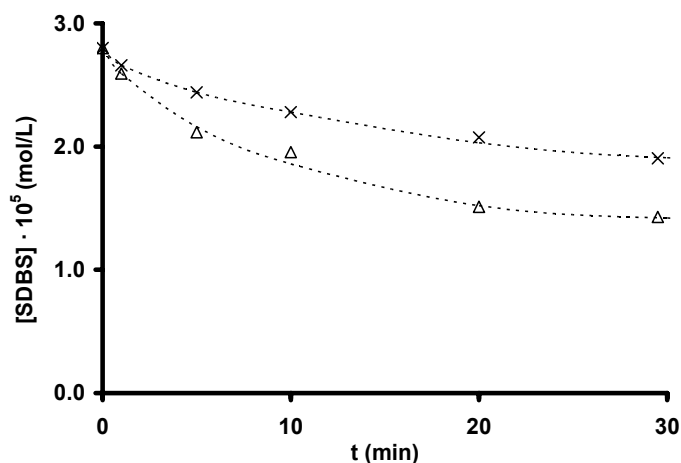


Figura 4.19. Comparación de los diferentes procesos de ozonización en la eliminación del SDBS. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. (x), O₃; (Δ), O₃/H₂O₂.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores en la eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas^{23,50-52}. Sin embargo, a pesar de esta notable mejora, el sistema O₃/H₂O₂ no contó con la suficiente capacidad oxidante como para alcanzar la mineralización de la materia orgánica (Figura 4.20). Las medidas de toxicidad (Figura 4.21) muestran, al igual que ocurriera en el sistema basado exclusivamente en el uso de O₃, que la degradación del SDBS en este proceso no genera subproductos de reacción tóxicos.

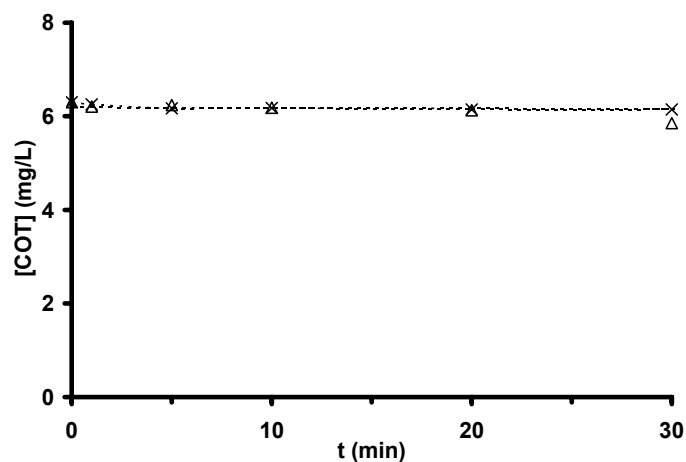


Figura 4.20. Evolución del carbono orgánico total presente en el medio durante la ozonización en los distintos sistemas de tratamiento. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. (x), O_3 ; (Δ), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

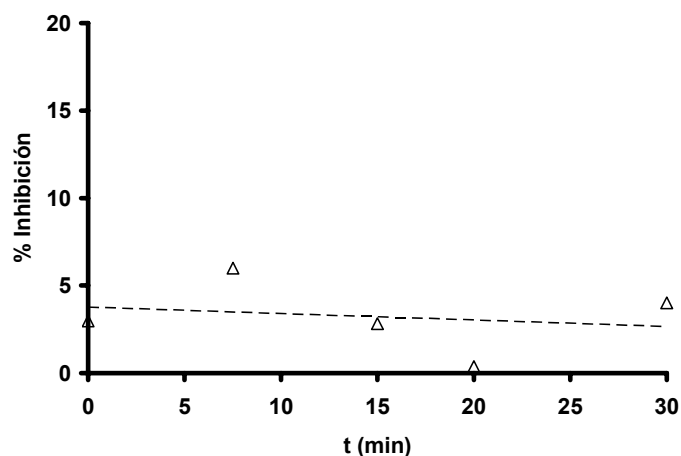


Figura 4.21. Evolución de la toxicidad del SDBS y los subproductos generados durante su ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno. $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, pH 7, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

El uso de catalizadores sólidos es una posible alternativa para lograr la generación de radicales en el medio. Aunque existe un gran número de materiales sólidos capaces de acelerar la velocidad de transformación del ozono en radicales HO^\cdot , como son metales,

óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3)⁵³⁻⁵⁵, metales u óxidos metálicos soportados ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cu/TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}-\text{CeO}_2$, $\text{V}-\text{O}/\text{TiO}_2$ y $\text{V}-\text{O}/\text{gel de sílice}$)⁵⁶⁻⁵⁹, carbón activado^{60,61} y aluminosilicatos⁶². Nuestro estudio se ha centrado, exclusivamente, en el carbón activado, ya que, además de su capacidad para acelerar el proceso de descomposición del ozono en radicales HO^\bullet ⁶³, es un sólido con una gran capacidad adsorbente⁶⁴, lo que permite una reducción de la concentración de materia orgánica disuelta en el sistema⁶⁵. Así, se llevaron a cabo las experiencias de ozonización en presencia una dosis de carbón activado de 100 mg/L, una cantidad similar a la adicionada como adsorbente en las plantas de tratamiento de agua potable (1-100 mg/L)⁶⁶. Los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización del SDBS en ausencia y presencia del carbón activado S, en su forma granular (GAC) y en polvo (PAC), se presentan en la Figura 4.22.

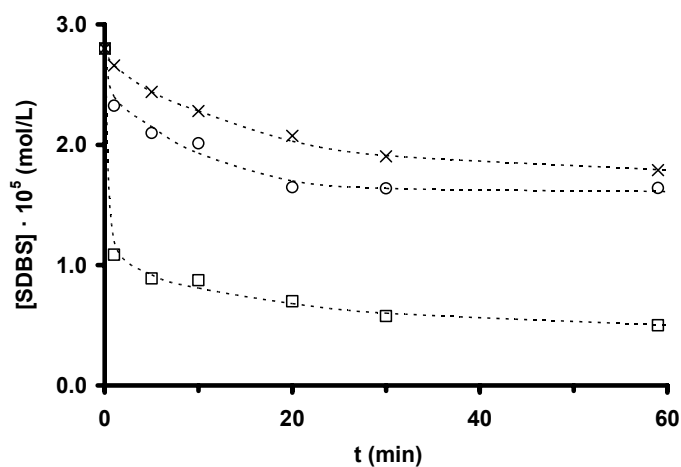


Figura 4.22. Eliminación del SDBS mediante el uso simultáneo de ozono y carbón activado. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Carbón activado}] = 100 \text{ mg/L}$. (x), O_3 ; (o), O_3/GAC ; (□), O_3/PAC .

Los resultados presentados en la Figura 4.22 muestran que la adición de 100 mg/L de carbón activado, tanto en su forma granular o en polvo, durante el proceso de ozonización del SDBS incrementa, considerablemente, la velocidad de eliminación del

SDBS respecto al sistema basado en el uso exclusivo de ozono. Es importante destacar que la adición de carbón activado en polvo (PAC) provoca hasta un 80% de eliminación del SDBS a los 30 minutos de tratamiento. Esta alta eficacia se produce gracias a: i) una mayor velocidad de adsorción del SDBS sobre la superficie del carbón activado en polvo, y ii) a una mayor homogenización del sistema, que permite la eliminación de impedimentos difusionales del ozono sobre la superficie del carbón activado, incrementándose la accesibilidad del mismo a los sitios activos del carbón activado. Los detalles y la discusión de este POA's serán tratados exhaustivamente en el Capítulo 5.

La presencia de materia orgánica en las aguas es, actualmente, un grave problema en nuestra región, ya que es la fuente de alimentación de numerosos microorganismos patógenos presentes en las mismas, provocando un rápido crecimiento de los mismos durante el proceso de distribución y, por ende, la necesidad de adicionar una elevada dosis de cloro residual. Por tanto, la eficacia de un determinado sistema de tratamiento no viene determinado, exclusivamente, por su poder o degradar a los contaminantes, sino, también, por su capacidad para eliminar los compuestos de degradación del medio. Como se ha comentado, los radicales HO[·] presentan un elevado poder oxidante, pudiendo, en algunas ocasiones, transformar la materia orgánica disuelta en dióxido de carbono (mineralización de la materia orgánica). En las Figuras 4.23 y 4.24 se presentan la evolución de la toxicidad de los subproductos de degradación del SDBS y la concentración de carbono orgánico total presente en el medio en función del tiempo de tratamiento para los sistemas O₃, O₃/GAC y O₃/PAC.

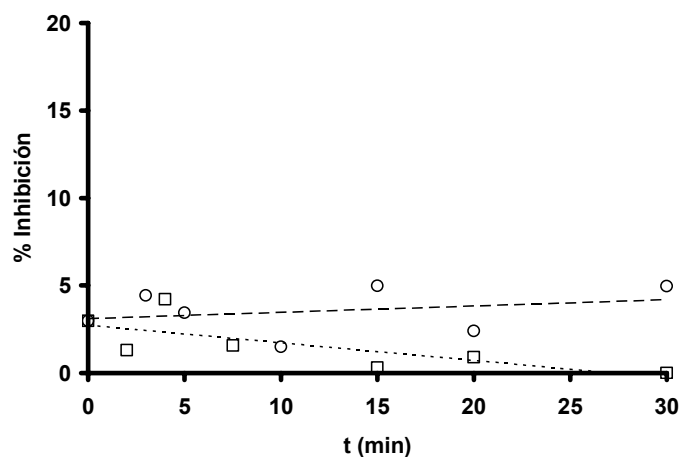


Figura 4.23. Evolución de la toxicidad del SDBS y sus subproductos generados durante la ozonización con carbón activado. $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T 298 \text{ K}$, $\text{pH } 7$, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Carbón activado}] = 100 \text{ mg/L}$. (○), O_3/GAC ; (□), O_3/PAC .

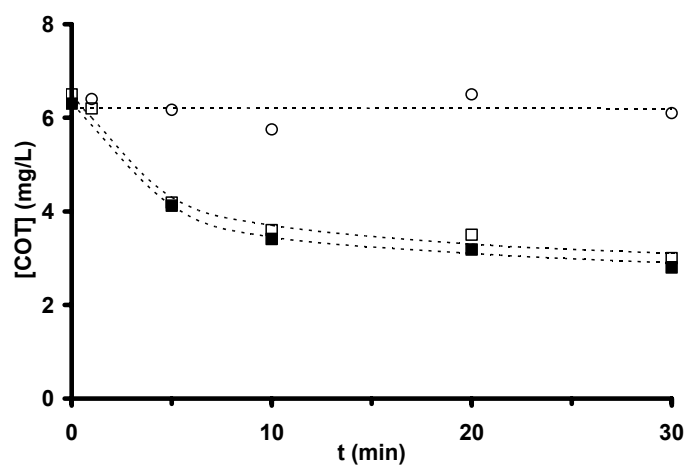


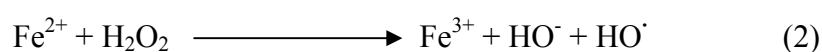
Figura 4.24. Evolución de carbono orgánico total durante los distintos sistemas de tratamiento de adsorción y/o ozonización del SDBS. $\text{pH } 7$, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T 298 \text{ K}$, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Carbón activado}] = 100 \text{ mg/L}$. (○), O_3/GAC ; (□), O_3/PAC ; (■), PAC.

Los resultados muestran que: i) independientemente del sistema considerado, los subproductos de degradación generados no presentan toxicidad apreciable, y ii) el

sistema basado en el uso simultáneo de ozono y carbón activado en polvo es capaz de producir una reducción de alrededor de un 50% en la concentración de carbono orgánico total (COT) después de 30 min de tratamiento, incrementando, con ello, la eficacia depurativa del sistema. Este hecho, como se discutirá en mayor profundidad en el Capítulo 5, es debido, principalmente, a la elevada capacidad de adsorción del carbón utilizado.

3.2.2. Oxidación del SDBS con reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Actualmente, uno de los sistemas más estudiados y usados en el proceso de tratamiento de aguas y efluentes industriales es el reactivo Fenton⁶⁷⁻⁷³. Este sistema, formado por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferroso, es capaz de generar radicales HO^\cdot de una forma muy eficiente, actuando de acuerdo con las reacciones 2-4.



En la Figura 4.24 se representa la velocidad de oxidación del SDBS mediante el reactivo Fenton para varias concentraciones del mismo, manteniendo constante la relación $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ en la proporción 1:1. Los resultados mostrados en la Figura 4.25 indican que la eliminación del SDBS mediante $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$: i) es un proceso rápido, consumiéndose la totalidad del oxidante en los primeros minutos, y ii) el proceso de generación de radicales HO^\cdot es muy eficiente, degradándose el 70% de SDBS después de 2 min de tratamiento al llevar a cabo la experiencia con una concentración de 20 mg/L.

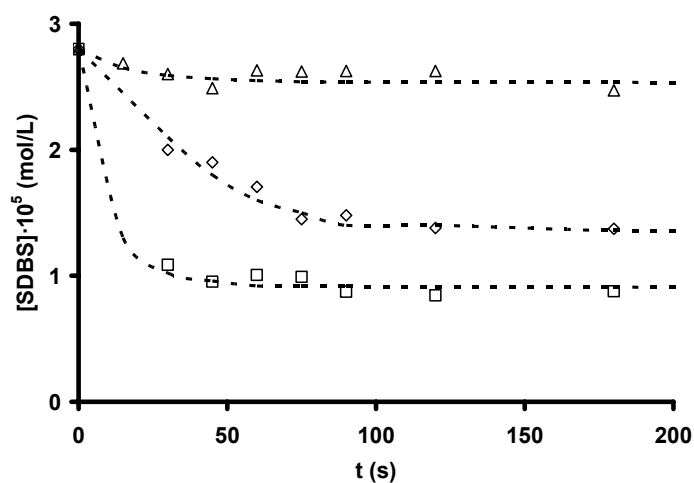


Figura 4.25. Influencia de la concentración de reactivo Fenton en la velocidad de oxidación del SDBS. pH 2, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K. (Δ), $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mg/L}$; (\diamond), $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mg/L}$; (\square), $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mg/L}$.

Al comparar estos resultados con los obtenidos para el sistema basado en el uso de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/GAC y O_3/PAC (Figuras 4.19 y 4.22), se puede observar que, considerando que las condiciones experimentales no son exactamente las mismas, el sistema más eficiente en la eliminación del SDBS es el basado en $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, aunque seguido muy de cerca por el sistema O_3/PAC . Es importante destacar, que la velocidad de eliminación del SDBS observada fue superior a la que indicaron otros investigadores¹⁹, incluso trabajando con menores concentraciones de reactivo Fenton.

Uno de los factores que debe considerarse al trabajar con el reactivo Fenton es la proporción $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ empleada. Esta relación es muy importante desde un punto de vista operacional, con el fin de optimizar, logrando la máxima eficiencia, los recursos empleados en el tratamiento de aguas. En las Figuras 4.26 y 4.27 se muestra la influencia que tiene la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la velocidad de eliminación del SDBS. En la Tabla 4.3 se recogen los porcentajes de eliminación de SDBS a los 2 minutos de

tratamiento y las correspondientes constantes de velocidad calculadas mediante un modelo cinético de primer orden.

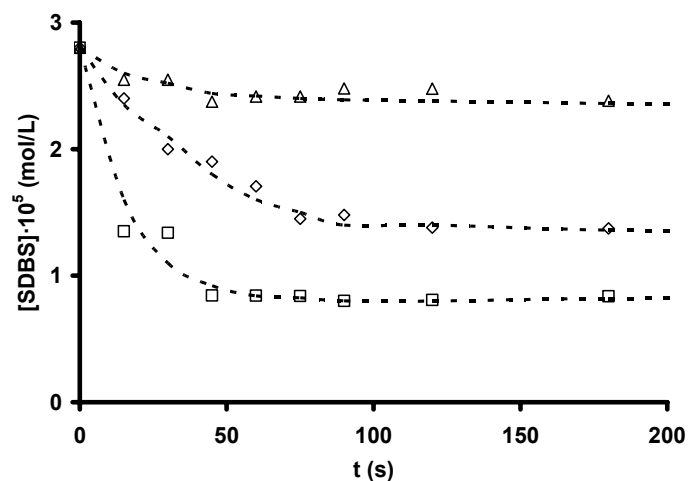


Figura 4.26. Influencia de la concentración del Fe^{2+} en la velocidad de eliminación del SDBS mediante reactivo Fenton. pH 2, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[H_2O_2] = 10$ mg/L, T 298 K. (Δ), $[Fe^{2+}] = 2$ mg/L; (\diamond), $[Fe^{2+}] = 10$ mg/L; (\square), $[Fe^{2+}] = 20$ mg/L.

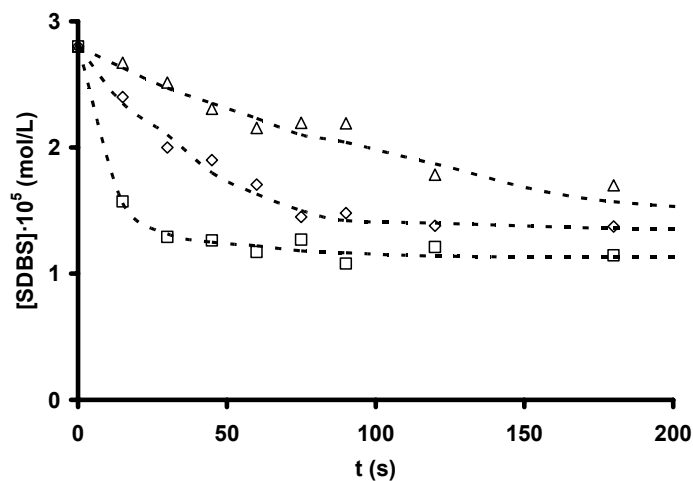


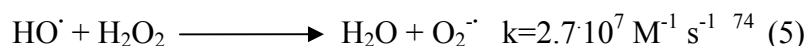
Figura 4.27. Influencia de la concentración del H_2O_2 en la velocidad de eliminación del SDBS mediante reactivo Fenton. pH 2, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[Fe^{2+}] = 10$ mg/L, T 298 K. (Δ), $[H_2O_2] = 2$ mg/L; (\diamond), $[H_2O_2] = 10$ mg/L; (\square), $[H_2O_2] = 20$ mg/L.

Tabla 4.3. Degradación del SDBS mediante el reactivo Fenton bajo diferentes condiciones experimentales.

| [Fe ²⁺] (mg/L) | [H ₂ O ₂] (mg/L) | pH | O ₂ disuelto | k _{SDBS} ·10 ³ (s ⁻¹) | % SDBS degradado a los 2' |
|-------------------------------|--|----|-------------------------|--|---------------------------------|
| 2 | 2 | 2 | No | 2.8 | 9.5 |
| 10 | 10 | 2 | No | 16.5 | 50.7 |
| 20 | 20 | 2 | No | 31.5 | 67.3 |
| 2 | 10 | 2 | No | 3.2 | 11.5 |
| 20 | 10 | 2 | No | 24.0 | 71.1 |
| 10 | 2 | 2 | No | 4.3 | 36 |
| 10 | 20 | 2 | No | 25.8 | 59.3 |
| 10 | 10 | 2 | Si | 12.0 | 47.8 |
| 10 | 10 | 7 | No | 4.3 | 23.2 |
| 10 | 10 | 7 | Si | 3 | 10.7 |

Los resultados mostrados en las Figuras anteriores y la Tabla 4.3 indican que un aumento en la concentración de Fe²⁺ o H₂O₂ en el sistema produce un incremento en la velocidad de eliminación del SDBS. Sin embargo, es interesante destacar que al aumentar la dosis de H₂O₂, manteniendo fija la concentración de Fe²⁺ en el medio la eficiencia del proceso no mejora en gran medida (Figura 4.27), pues se han obtenido porcentajes de eliminación de SDBS del 36% y 59%, una vez consumido todo el reactivo, para dosis de 2 y 20 mg/L de H₂O₂, respectivamente; así mismo, como se observa en la Tabla 4.3, al aumentar la concentración de H₂O₂ de 10 a 20 mg/L, manteniendo constante la concentración de Fe²⁺ (20mg/L), la velocidad de reacción aumenta considerablemente mientras que el porcentaje de SDBS degradado final es similar. Este hecho es debido a que, cuando existe un exceso de H₂O₂, parte de los HO·,

generados en el medio mediante la reacción 2, se consume en reacciones secundarias, principalmente en la reacción 5, y no se invierte en la oxidación del SDBS. De esta forma, a elevadas concentraciones de H_2O_2 , parte de éste actuaría como agente atrapador de radicales.



Dos parámetros operacionales que deben de ser analizados en el proceso de eliminación del SDBS mediante el reactivo Fenton son el pH del sistema y el papel que desempeña el oxígeno disuelto. El pH del sistema juega un papel fundamental en el proceso Fenton, ya que su incremento puede suponer la precipitación del hierro como hidróxido, reduciendo, considerablemente, la eficacia del tratamiento, $K_{\text{ps}}(\text{FeOH})_2= 8 \cdot 10^{-16}$, $K_{\text{ps}}(\text{FeOH})_3= 4 \cdot 10^{-38}$,⁴⁵. La presencia de oxígeno disuelto, debido a su elevado carácter oxidante, también puede alterar el rendimiento del proceso y, por lo tanto, es un parámetro que debe estudiarse. En la Figura 4.28 y en la Tabla 4.3 se recogen los resultados obtenidos en las experiencias realizadas a distintos valores de pH en presencia y ausencia de oxígeno.

Así, se puede observar que, para valores de pH ácidos, el rendimiento del proceso de eliminación del surfactante se incrementa y no se ve, considerablemente, afectado por la presencia de oxígeno disuelto. Sin embargo, un incremento del valor del pH de la disolución de 2 a 7 es un factor que reduce, significativamente, el rendimiento del proceso; además, a pH 7 la presencia de oxígeno produce un mayor efecto disminuyendo, aún más, la oxidación del SDBS.

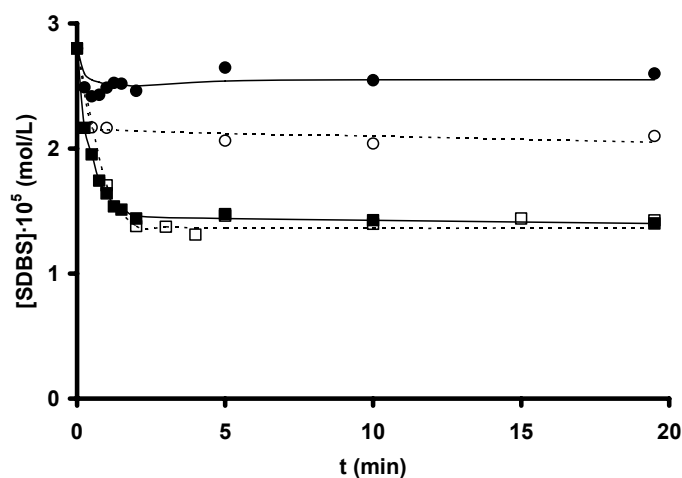
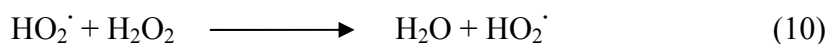
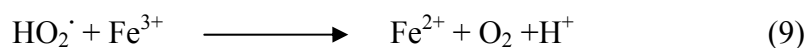
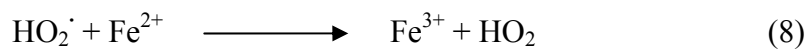
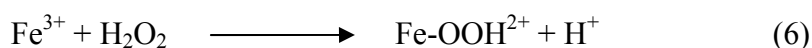


Figura 4.28. Influencia del pH y del oxígeno disuelto en la velocidad de eliminación del SDBS mediante el reactivo Fenton. $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2] = 10$ mg/L, T 298 K. (○), pH 7; (□), pH 2. *Los símbolos rellenos corresponden a las experiencias con oxígeno disuelto.

Estos resultados se pueden explicar considerando que a pH 7 el Fe^{3+} , procedente de la oxidación de Fe^{2+} con H_2O_2 , precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, con lo cual deja de participar en la reacción catalítica; este hecho se acentúa en presencia de oxígeno. Así, a valores de pH menores de 3 el proceso es autocatalítico, ya que el Fe^{3+} descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena⁷⁵, regenerándose el Fe^{2+} (Reacciones 6-10).



Con objeto de evaluar la capacidad depurativa total del proceso Fenton, se realizaron: i) medidas del carbono orgánico total (COT) (Figura 4.29), determinando de esta manera

su potencial para mineralizar al SDBS, y ii) se evaluó la toxicidad de los subproductos de degradación del SDBS al finalizar el tratamiento (Figura 4.30).

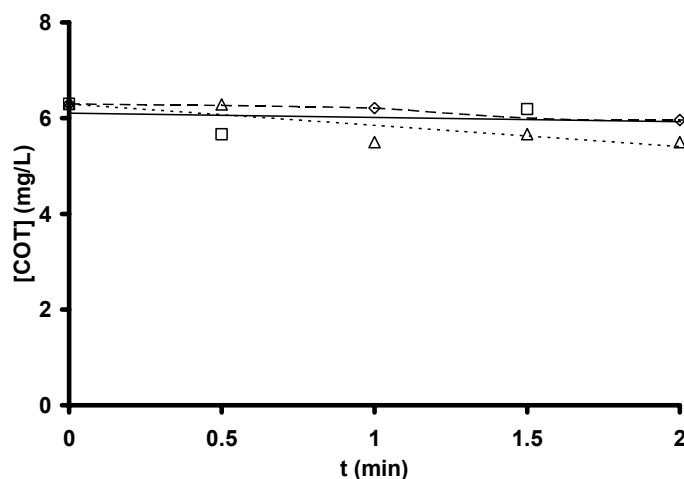


Figura 4.29. Evolución del COT en la eliminación del SDBS mediante reactivo Fenton. pH 2, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{M}$, T 298 K. Δ), $[\text{Fe}^{2+}]=[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mg/L}$; \diamond), $[\text{Fe}^{2+}]=[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mg/L}$; \square), $[\text{Fe}^{2+}]=[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mg/L}$.

Los valores de COT (Figura 4.29) no mostraron mineralización del SDBS después de 2 min de tratamiento, el intervalo en el que tiene lugar un mayor incremento de la degradación del SDBS. Con relación a la toxicidad de los subproductos de degradación, los resultados obtenidos muestran que se produce una reducción de la toxicidad del sistema a medida que se incrementa la cantidad de reactivo Fenton adicionado al sistema, potenciando, con ello, la eficacia depurativa del sistema. Resultados similares fueron obtenidos para las experiencias al aumentar la dosis de H_2O_2 o Fe^{2+} (Figuras A4.1 y A4.2 del Apéndice).

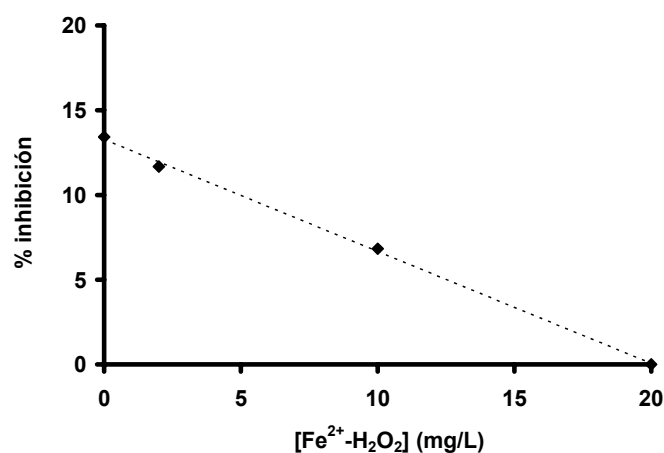


Figura 4.30. Toxicidad del SDBS y los subproductos generados al finalizar su oxidación con reactivo Fenton en función de la cantidad de reactivo. $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{M}$, T 298 K, pH 2.

3.2.3. Oxidación del SDBS mediante radiación ultravioleta

Se ha estudiado la oxidación del SDBS mediante radiación ultravioleta en tres condiciones experimentales diferentes: 1) fotooxidación directa, 2) fotooxidación con peróxido de hidrógeno, y 3) fotooxidación con peroxodisulfato potásico. A continuación se exponen los resultados obtenidos en cada caso.

3.2.3.1 Fotooxidación directa

Como se ha descrito en el Capítulo de Introducción de esta Tesis Doctoral, el uso de la radiación ultravioleta, hasta ahora utilizada únicamente como agente bactericida en los procesos de tratamientos de aguas, es una de las tecnologías más prometedoras para la eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas⁷⁶⁻⁸³. En la Figura 4.30 se muestran los resultados de fotooxidación del SDBS obtenidos mediante lámparas de radiación ultravioleta de media (200 - 400 nm) y baja presión (254 nm).

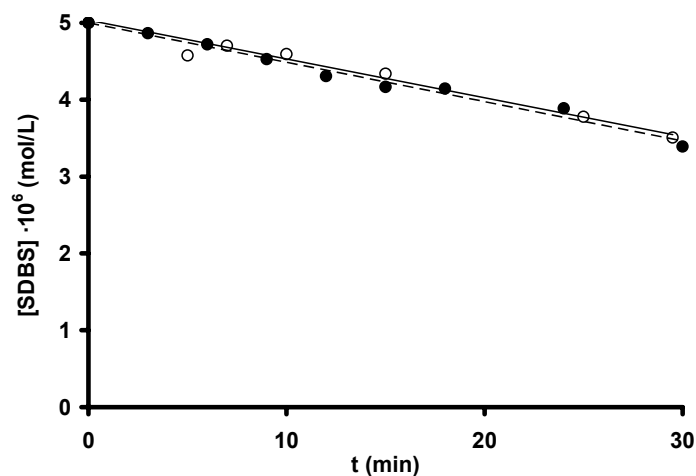


Figura 4.31. Cinética de eliminación del SDBS mediante fotooxidación con lámparas UV de media y baja presión. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, T 298 K. (○), Lámpara de Hg de media presión (240-400 nm) ; (●), Lámpara de Hg de baja presión (254 nm).

Los resultados presentados en la Figura 4.31 indican que, independientemente del tipo de lámpara utilizada (monocromática o policromática), después de 30 minutos de tratamiento, solamente se ha logrado una pequeña reducción en la concentración de nuestro contaminante ($1.6 \mu\text{M}$). Las constantes cinéticas del proceso de fotooxidación, recogidas en la Tabla 4.4, fueron determinadas aplicando un modelo cinético de primer orden. La determinación del rendimiento cuántico del SDBS en los procesos de fotooxidación se llevó a cabo utilizando las ecuaciones I y II para las lámparas de baja y media presión, respectivamente.

$$k_{\lambda} = 2.303 E_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \Phi_{\lambda} \quad (\text{I})$$

$$k_{(\lambda_1-\lambda_n)} = 2.303 \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_n} E_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \Phi_{\lambda} \quad (\text{II})$$

donde: k_λ es la constante de velocidad de degradación a la longitud de onda considerada (s^{-1}), E_λ es la energía de la radiación que emite la lámpara, ε_λ es el coeficiente de absorción molar y Φ_λ es el rendimiento cuántico.

Tabla 4.4. Constantes de velocidad y rendimientos cuánticos obtenidos de la fotólisis directa del SDBS: Influencia del tipo de lámpara empleada.

| Lámpara de Hg | k_{SDBS} $\cdot 10^4 (s^{-1})$ | Φ_λ ($M^{-1} \text{Ein}^{-1}$) |
|---------------|--|--|
| Baja presión | 2.08 | 0.046 |
| Media presión | 2.28 | 0.091 |

Los resultados presentados en la Tabla 4.4 indican una baja reactividad del SDBS, como ya se había observado en la Figura 4.32, y bajos valores de rendimiento cuántico. Este hecho es debido, principalmente, a los bajos valores de coeficiente de absorción molar (ε) que presenta el SDBS ($\varepsilon_{254} = 42 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) en las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los experimentos. Estos datos concuerdan con los expuestos en la Figura 4.32, donde se puede observar que la fotooxidación directa es insuficiente para lograr la mineralización del SDBS.

Los datos de toxicidad de estas experiencias no indicaron ningún tipo de inhibición en el crecimiento bacteriano. Este hecho es debido a las bajas concentraciones de SDBS usadas en estas experiencias; lo que permitió seguir, de forma adecuada, la degradación fotoquímica del SDBS.

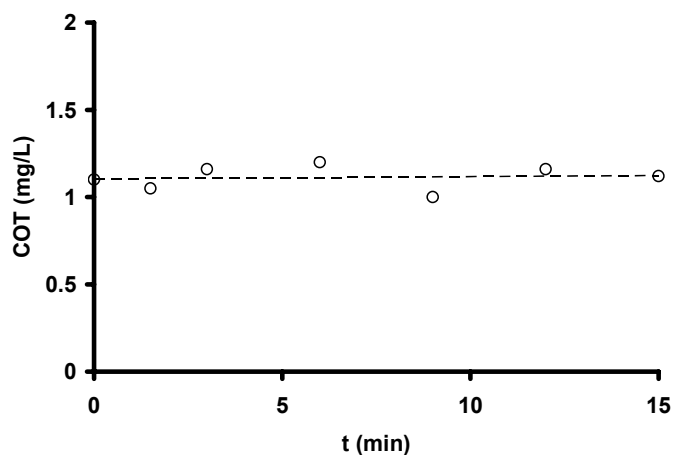


Figura 4.32. Evolución del COT durante la eliminación del SDBS mediante fotooxidación. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, T 298 K. Lámpara de Hg de baja presión (254nm).

El pH de la disolución es uno de los parámetros operacionales que modifican, considerablemente, la eficacia del proceso de fotooxidación de compuestos orgánicos⁸⁴. La influencia del pH en la cinética del proceso de fotooxidación del SDBS (Figuras A4.3 y A4.4 del apéndice) y los rendimientos cuánticos determinados según las ecuaciones I y II se recogen en la Tabla 4.5.

Los resultados presentados en la Tabla 4.5 muestran que los valores de k_{SDBS} y Φ son muy bajos y permanecen, prácticamente, constantes en el intervalo de pH considerado, para cada lámpara estudiada. Este hecho indica que la configuración química del SDBS (molecular o iónica ($\text{pK}_a = 3$)) no afecta, considerablemente, a su velocidad de fotodegradación. Además, los resultados obtenidos muestran que, independientemente del valor del pH, el valor de ϕ es siempre superior en la lámpara de media presión, y se observó una relación lineal entre los valores de k_{SDBS} observados y el valor de ϕ determinado (Figura 4.33).

Tabla 4.5. Constantes de velocidad y rendimientos cuánticos obtenidos en la fotólisis directa del SDBS.

| Lámpara de Hg | pH | $k_{\text{SDBS}} \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $\Phi_{\lambda} \text{ (mol}^{-1} \text{Ein}^{-1}\text{)}$ |
|---------------|-----|--|--|
| Baja presión | 2 | 2.39 | 0.052 |
| Baja presión | 4.5 | 1.91 | 0.042 |
| Baja presión | 7 | 2.08 | 0.046 |
| Baja presión | 9 | 1.62 | 0.035 |
| Media presión | 2 | 2.36 | 0.096 |
| Media presión | 4.5 | 3.00 | 0.120 |
| Media presión | 7 | 2.28 | 0.091 |
| Media presión | 9 | 2.49 | 0.102 |

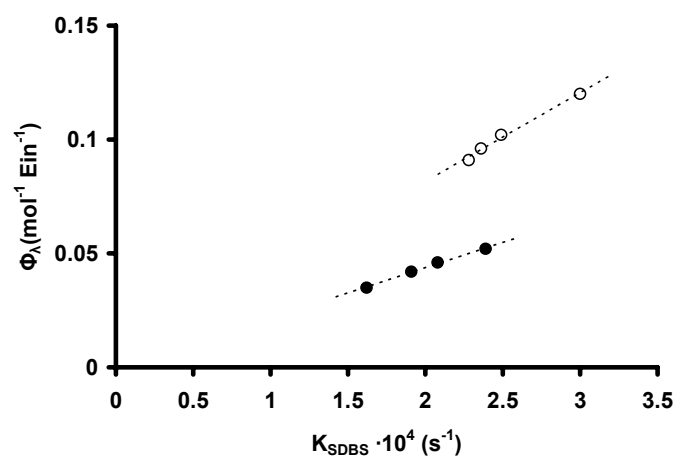


Figura 4.33. Relación entre la constante de velocidad de degradación del SDBS y el rendimiento cuántico de la fotooxidación a distinto pH con lámparas UV de media y baja presión. $[\text{SDBS}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$. (○), Lámpara de Hg de media presión (240-400 nm) ; (●), Lámpara de Hg de baja presión (254 nm).

3.2.3.2 Fotooxidación con peróxido de hidrógeno

Los resultados obtenidos en el apartado anterior indicaron que la aplicación de radiación UV es insuficiente para lograr una rápida eliminación del SDBS, por lo que es necesario recurrir a un proceso de oxidación avanzada que mejore la eficacia del tratamiento de fotooxidación. Una alternativa es el uso combinado de UV/H₂O₂, ya que la radiación provoca la ruptura de la molécula de H₂O₂ y la generación de radicales HO[•]⁸⁵. En la Figura 4.34 se representan, a modo de ejemplo, los datos obtenidos en la fotooxidación del SDBS en presencia de diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, usando una lámpara de mercurio de baja presión. Los resultados obtenidos con la lámpara de media presión se exponen en la figura A4.5 del Apéndice.

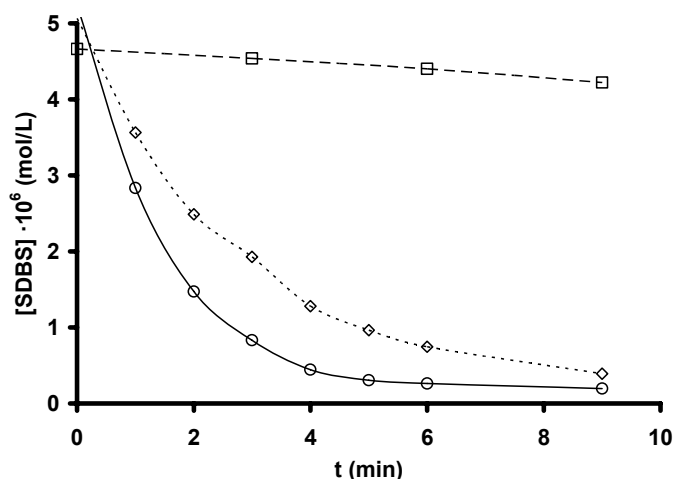
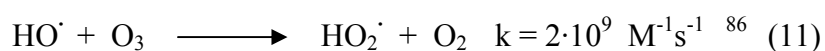


Figura 4.34. Eliminación del SDBS mediante fotooxidación en presencia de H₂O₂. pH 7, [SDBS]₀ = 5 · 10⁻⁶ M, T 298 K, Lámpara de Hg de baja presión (254 nm). (□), [H₂O₂] = 0 M ; (◇), [H₂O₂] = 150 · 10⁻⁶ M; (○), [H₂O₂] = 300 · 10⁻⁶ M.

Así, se puede observar que la adición de muy bajas concentraciones de H₂O₂ acelera, considerablemente, la velocidad de eliminación del SDBS. Esta notable mejora se debe a la generación de radicales HO[•], cuya alta reactividad con el SDBS ($k_{HO\cdot} = 1.16 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$

s⁻¹) aumenta la constante de velocidad de la descomposición del surfactante (Tabla 4.5), lo que convierte en, prácticamente, despreciable la contribución de la fotólisis directa al proceso global. Es interesante destacar que la eficiencia de la radiación UV (Figura 4.34) en el proceso de transformación del H₂O₂ en radicales HO· es superior al observado para el ozono (Figura 4.19). Este hecho es debido a que, en el caso del sistema O₃/H₂O₂, una gran parte de los radicales HO· generados son consumidos, muy rápidamente, por las reacciones 5 y 11, mientras que, en el caso del sistema UV/H₂O₂, sólo se produce consumo de radicales HO· por la reacción 5.



En la Tabla 4.6 se presentan las constantes de velocidad, determinadas mediante un modelo cinético de primer orden, para las diferentes dosis de H₂O₂ adicionadas durante el proceso de irradiación del SDBS.

Tabla 4.6. Constantes de velocidad obtenidas en la fotólisis del SDBS en presencia de H₂O₂.

| Lámpara de Hg | [H ₂ O ₂] (μM) | k _{SDBS} ·10 ⁴ (s ⁻¹) |
|---------------|--|--|
| Baja presión | 0 | 2.1 |
| Media presión | 0 | 2.3 |
| Baja presión | 150 | 52.7 |
| Media presión | 150 | 29.1 |
| Baja presión | 300 | 94.0 |
| Media presión | 300 | 62.6 |

Estos resultados indican que, con la adición al sistema de pequeñas dosis de peróxido de hidrógeno, se incrementa la velocidad de oxidación del SDBS, logrando la total eliminación del contaminante a los 10 minutos de tratamiento, al adicionar una concentración de H_2O_2 de $300 \mu\text{M}$. Sin embargo, a pesar de la gran eficiencia en la eliminación de SDBS, incluso adicionando H_2O_2 no se logra alcanzar la mineralización del mismo (Figura 4.35).

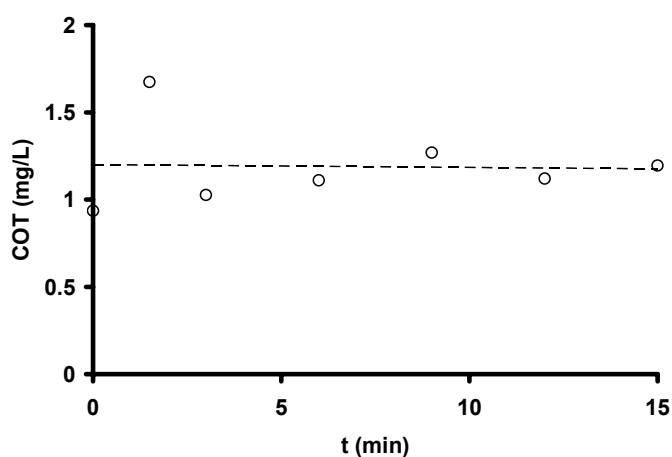


Figura 4.35. Evolución del COT en la eliminación del SDBS mediante fotooxidación en presencia de H_2O_2 . pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, T 298 K. Lámpara de Hg de baja presión (254 nm), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Los radicales HO^\cdot presentan una elevada reactividad tanto frente a compuestos orgánicos como inorgánicos; sin embargo, su selectividad suele ser muy baja, lo que condiciona su eficiencia en el tratamiento de aguas. Con objeto de estudiar el efecto que tienen diversos atrapadores de radicales HO^\cdot modelo, se adicionaron distintas concentraciones de ácido fúlvico, AFV ($k_{\text{HO}^\cdot} = 2.7 \cdot 10^4 \text{ (mg C/L)}^{-1} \text{ s}^{-1}$), y tert-butanol (tBuOH , $k_{\text{HO}^\cdot} = 6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) durante el tratamiento del SDBS mediante UV/ H_2O_2 . Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.36.

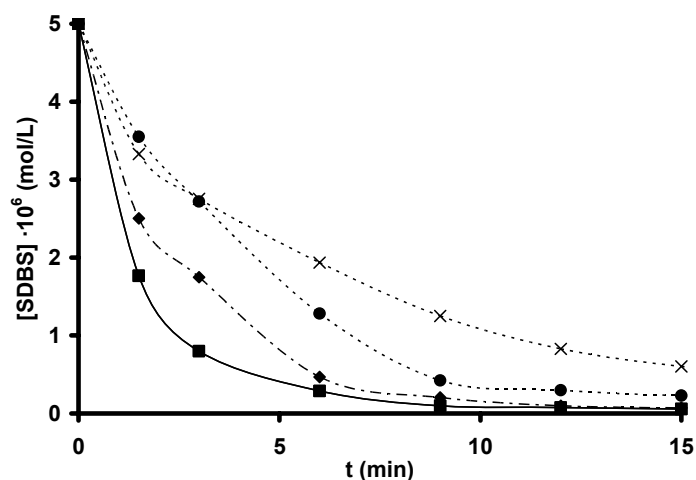


Figura 4.36. Eliminación del SDBS mediante UV/ H₂O₂ en presencia de atrapadores de radicales. pH 7, [SDBS]₀ = 5·10⁻⁶ M, T 298 K, Lámpara de Hg de media presión (240-400 nm), [H₂O₂] = 300·10⁻⁶ M. (■), UV/H₂O₂; (◆), UV/H₂O₂/AFV (2.5 mg C/L); (●), UV/H₂O₂/AFV (5 mg C/L); (x), UV/H₂O₂/tBuOH (2·10⁻⁴ M).

Los resultados mostrados en la Figura anterior indican que la adición de AFV y tBuOH reducen, considerablemente, la velocidad de eliminación del SDBS del medio. Si se consideran las constantes de velocidad de reacción radicalaria HO· para las diferentes especies presentes en el medio, es posible realizar una estimación de la cantidad de radicales disponibles en cada uno de los diferentes sistemas, ya que esta será inversamente proporcional al consumo de radicales hidroxilo por parte de cada una de las especies presentes (Ecuación III). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.7.

$$\frac{1}{C_{SDBS}k_{HO\cdot}(SDBS) + C_{H_2O_2}k_{HO\cdot}(H_2O_2) + C_{atrapador}k_{HO\cdot}(atrapador)} = \alpha C_{HO\cdot} \quad (III)$$

Así, se observa que la concentración de radicales HO· disponibles ($\alpha C_{HO\cdot}$) disminuye, considerablemente, en presencia de AFV (50-67%) y tBuOH (64%), explicando la

reducción observada en los valores de k_{SDBS} ; sin embargo, no se observa una relación lineal entre la velocidad de eliminación del SDBS y el parámetro αC_{HO} .

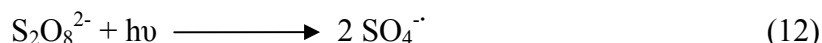
Tabla 4.7. Constantes de velocidad y parámetro αC_{HO} obtenidos en la fotólisis del SDBS en presencia de H_2O_2 $300 \cdot 10^{-6}$ M con lámpara de Hg de media presión.

| [AFV] (mg C/L) | [tBuOH] (μM) | k_{SDBS} $\cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$ | αC_{HO} $\cdot 10^6 (\text{s}^{-1})$ |
|-------------------|------------------------------|---|--|
| 0 | 0 | 62.6 | 15.10 |
| 2.5 | 0 | 46.3 | 7.48 |
| 5 | 0 | 36.6 | 4.98 |
| 0 | 200 | 21.5 | 5.38 |

3.2.3.3 Fotooxidación con peroxodisulfato potásico

El radical hidroxilo es un agente oxidante muy potente, razón por la cual muchos procesos de oxidación avanzada se basan en su generación para poder degradar los contaminantes, como ya se ha comentado. Además, durante estos tratamientos, es posible la formación de otros tipos de radicales altamente oxidantes, en función de las especies presentes en la matriz acuosa, siendo uno de los más importantes de ellos el radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot -}$).

Con el fin de determinar la reactividad del SDBS frente a estos radicales, se llevaron a cabo experiencias basadas en la adición de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ durante el tratamiento con radiación UV del SDBS. El ión peroxodisulfato, en presencia de radiación UV, puede sufrir una ruptura homolítica (Reacción 12), generando radicales sulfato $\text{SO}_4^{\cdot -}$.



La determinación de la constante de reacción del SDBS con el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se obtuvo mediante cinética competitiva⁸⁷ con el ácido para-clorobenzoico (pCBA), emplando el valor de $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}(\text{pCBA}) = 3.6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtenido previamente por otros investigadores⁸⁸. Estos experimentos se llevaron a cabo variando la relación entre las concentraciones de pCBA y SDBS, con el fin de observar la competición por el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Considerando que las reacciones transcurren por cinética de pseudo-primer orden, la constante radicalaria del surfactante puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}(\text{SDBS})}{k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}(\text{pCBA})} = \frac{\ln[M_{\text{SDBS}}]_t / [M_{\text{SDBS}}]_0}{\ln[M_{\text{pCBA}}]_t / [M_{\text{pCBA}}]_0} \quad (\text{IV})$$

El resultado obtenido fue $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}(\text{SDBS}) = 3.54 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este valor es similar al observado para otros compuestos orgánicos alifáticos⁸⁹ o aromáticos^{90,88}. Sin embargo, es mucho menor que el observado para el radical HO^{\cdot} ($k_{\text{HO}^{\cdot}}(\text{SDBS}) = 1.16 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁷, confirmando la mayor reactividad de los radicales HO^{\cdot} frente al SDBS.

Dos aspectos fundamentales que van a condicionar la velocidad de reacción del SDBS frente a los radicales sulfato son: i) la concentración de los mismos y ii) la presencia de compuestos que actúen como atrapadores de estos radicales. En la Figura 4.37 se presentan los resultados obtenidos en el proceso de fotooxidación del SDBS con diferentes concentraciones de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Las constantes de velocidad obtenidas, mediante un modelo de primer orden, se presentan en la Tabla 4.8.

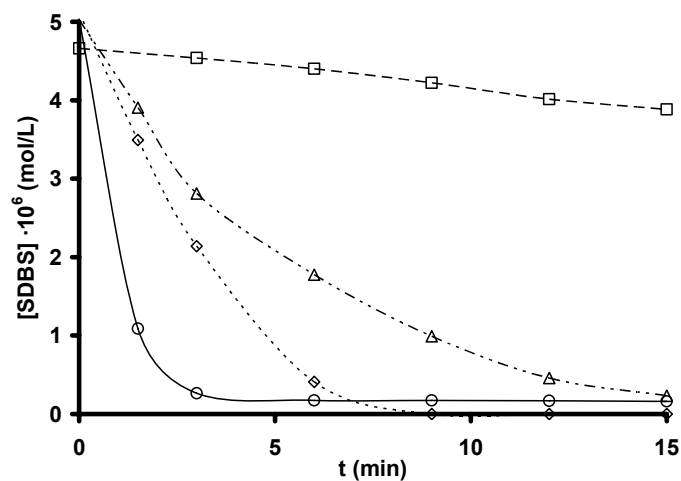


Figura 4.37. Fotooxidación de SDBS en un sistema UV/K₂S₂O₈ con lámpara de baja presión. [SDBS]₀=5·10⁻⁶ M; pH 7; 298 K. [K₂S₂O₈]= 0 M, □); 0.5·10⁻⁴ M, △); 1·10⁻⁴ M, ◇); 3·10⁻⁴ M, ○).

Tabla 4.8. Constantes de velocidad obtenidas en la fotólisis del SDBS en presencia de K₂S₂O₈.

| [K ₂ S ₂ O ₈] (μM) | [SRFA] (mg C/L) | k _{SDBS} ·10 ⁴ (s ⁻¹) |
|---|--------------------|--|
| 0 | 0 | 2.1 |
| 50 | 0 | 29.8 |
| 100 | 0 | 71.3 |
| 300 | 0 | 181.0 |
| 300 | 2.5 | 155.0 |
| 300 | 5 | 103.0 |

Los resultados obtenidos muestran que, al aumentar la concentración de K₂S₂O₈, la velocidad de eliminación del SDBS se incrementa considerablemente, observándose una relación lineal entre la concentración de K₂S₂O₈ adicionada y la k_{SDBS} determinada.

Si se comparan los resultados obtenidos en la Figura 4.37 y Tabla 4.8 con los observados para el sistema basado en el uso de UV/H₂O₂ en la Figura 4.34 y Tabla 4.6, se puede observar que la velocidad de eliminación del SDBS es mayor en el sistema UV/K₂S₂O₈, a pesar de que la reactividad del SDBS frente a los radicales SO₄^{•-} ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}}(\text{SDBS}) = 3.54 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) es menor que frente a los radicales HO[•] ($k_{\text{HO}^{\bullet}}(\text{SDBS}) = 1.16 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Este hecho es debido a que el ataque del radical SO₄^{•-} es mucho más selectivo con el SDBS que el radical HO[•], que se consume en otras reacciones secundarias, como, por ejemplo, en la reacción 5.

Con el fin de confirmar la selectividad del radical SO₄^{•-} en el ataque al SDBS, se han llevado a cabo experiencias con UV/K₂S₂O₈ en presencia de AFV (Figura A4.6 del Apéndice), compuesto que actúa como atrapador de radicales HO[•]. Los resultados se presentan en la Tabla 4.8. Se puede observar que, al igual que ocurría en el caso del sistema O₃/H₂O₂, la velocidad de eliminación del SDBS (Tabla 4.7) se ve reducida, aproximadamente, en un 50 % al adicionar 5 mg/L de AFV; sin embargo, debido a la ausencia de reacciones secundarias (reacción 5) que puedan consumir radicales SO₄^{•-}, la velocidad de eliminación del SDBS continúa siendo superior a la observada en el sistema O₃/H₂O₂. Estos resultados confirman que el SRFA no sólo actúa como atrapador de radicales HO[•] sino, también, de radicales SO₄^{•-}, aspecto hasta ahora desconocido.

Finalmente, se ha podido comprobar que el sistema combinado UV/K₂S₂O₈ tampoco es lo suficientemente oxidante como para lograr la mineralización de la materia orgánica (Figura 4.38).

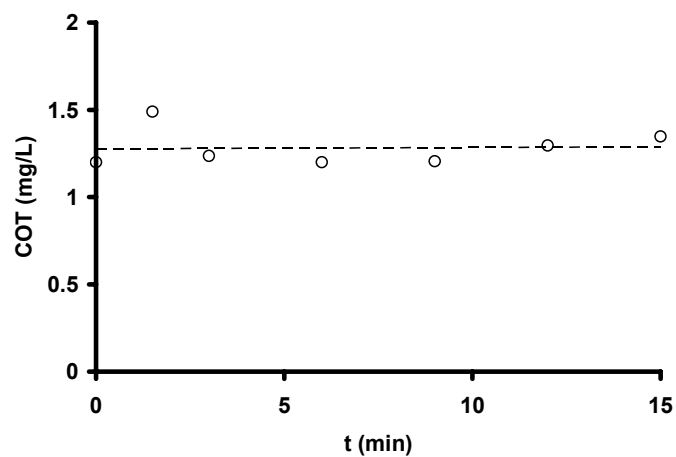


Figura 4.38. Evolución del COT en la eliminación del SDBS mediante fotooxidación con $K_2S_2O_8$. pH 7, $[SDBS]_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ M, T 298 K. Lámpara de Hg de baja presión (254 nm), $[K_2S_2O_8] = 300 \cdot 10^{-6}$ M.

4. CONCLUSIONES

A lo largo de este capítulo se ha estudiado la eficacia y viabilidad de varios procesos, desarrollados para el tratamiento de aguas potables, en la eliminación del SDBS del agua.

De este estudio se deduce que los sistemas de oxidación tradicionales, basados en el uso de derivados del cloro u oxidantes como el permanganato potásico, son incapaces de degradar, significativamente, el SDBS. Además, en el caso del hipoclorito sódico, pueden llegar a formarse subproductos clorados que representan un riesgo aún mayor que el compuesto de partida.

La comparación de los sistemas de oxidación basados en el uso de ozono (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/GAC y O_3/PAC) nos han mostrado que el sistema ozono y carbón activado en polvo resultó el más eficiente en la eliminación del SDBS. Además, gracias a las propiedades como adsorbente del PAC, la presencia de éste durante la ozonización del SDBS es capaz de producir una notable reducción de la concentración de la materia orgánica disuelta en estos sistemas, mejorando la capacidad depurativa del tratamiento.

Mediante la utilización del reactivo Fenton se han obtenido elevados rendimientos en la degradación del surfactante, aunque no se logra la mineralización del contaminante disuelto. La eficacia de este POA está controlada, principalmente, por la cantidad de Fe^{2+} empleada, mientras que el H_2O_2 afecta únicamente a la velocidad del proceso, aumentando su constante de velocidad.

Finalmente, el tratamiento de fotooxidación directa no es muy efectivo para 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 H_2O_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 HO^{\cdot} .

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 remoción del surfactante y, en la mayoría de los casos, degradar el SDBS hasta compuestos inocuos. El proceso Fenton es uno de los más eficaces, el principal inconveniente de éste es su gran dependencia con el pH del medio, lo que convierte a los sistemas donde 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.

5. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Rao P., He M., Adsorption of anionic and nonionic surfactant mixtures from synthetic detergents on soils, *Chemosphere*, 63(7), 1214-1221 (2006).
- ² Adeloju S. B., Shaw S. J., Indirect determination of surfactants by adsorptive voltammetry. Part1: determination of trace and ultratrace concentrations of sodium dodecylbenzene sulfonate, *Electroanalysis*, 6(8), 639-644 (1994).
- ³ Scullion S. D., Clench M. R., Cooke M., Ashcroft A. E., Determination of surfactants in surface water by solid-phase extraction, liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry. *J. of Chromatography, A*, 733(1 + 2), 207-216 (1996).
- ⁴ Castillo M., Riu J., Ventura F., Boleda R., Scheduling R., Schroder H.F., Nistor C., Emneus J., Eichhorn P., Knepper T.P., Jonkers C.C., deVoogt P., Gonzalez-Mazo E., Leon V.M., Barcelo D., Interlaboratory comparison of liquid chromatographic techniques and enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of surfactant in wastewaters, *J. of Chromatography A*, 889(1-2), 195-209 (2000).
- ⁵ Navrátil T., Novotny L., Detection of bioactive surfactants in aqueous solutions on the basis of H₂O₂-voltammetry, *Fresenius' Journ. of Anal. Chem.*, 366(3), 249-253 (2000).
- ⁶ Bruno F., Curini R., Di Corcia A., Fochi I., Nazzari M., Samperi R., Determination of surfactants and some of their metabolites in untreated and anaerobically digested sewage sludge by subcritical water extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry, *Env. Sci. & Tech.*, 36(19), 4156-4161 (2002).
- ⁷ Giger W., Brunner P. H., Schaffner C., 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants, *Science*, 225(4662), 623-625 (1984).
- ⁸ Field J.A., Barber L.B., Thurman E.M., Moore B.L., Lawrence D.L., Peake D.A., Fate of alkylbenzenesulfonate and dialkyltetralinsulfonates in sewage-contaminated groundwater, *Env. Sci. Tech.*, 26, 1140-1148 (1992).
- ⁹ Giger W., Alder A.C., Brunner P.H., Marcomimi A., Siegrist H., Behavior of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge-treated soil, *Tenside Surfactants & Detergents*, 26(2), 95-100 (1989).

- ¹⁰ Poirier J. E., Cases J. M., Anionic surfactant adsorption onto silicate minerals, The role of the cations, *Colloids and Surfaces*, 55, 333-44 (1991).
- ¹¹ Ihara Y., Adsorption of anionic surfactants and related compounds from aqueous solution onto activated carbon and synthetic adsorbent, *J. of Appl. Polymer Sci.*, 44(10), 1837-1840 (1992).
- ¹² Lin S. H., Lin C. M., Leu H. G., Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Wat. Res.*, 33(7), 1735-1741 (1999).
- ¹³ Gu L., Wang B., Ma H., Kong W., Catalytic oxidation of anionic surfactants by electrochemical oxidation with CuO-Co₂O₃-PO₄ modified kaolin, *J. of Hazardous Materials*, 137(2), 842-848, (2006).
- ¹⁴ Amat A. M., Arques A., Miranda M. A., Vincente R., Segui S., Degradation of Two Commercial Anionic Surfactants by Means of Ozone and/or UV Irradiation, *Env. Eng. Sci.*, 24(6), 790-794 (2007).
- ¹⁵ Weinberg H., Narkis N., Effect of chlorine dioxide on surfactants, *Tens. Surf. & Detergents*, 28(4), 282-6 (1991).
- ¹⁶ Evans F.L., Ryckman D.W., Ozonated treatment of wastes containing ABS, *Eng. Ext. Series (Purdue Univ.)*, 115, 141-157 (1963).
- ¹⁷ Beltrán F.J., García-Araya J.F., Álvarez P.M., Sodium dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater. 1. Kinetics of decomposition by ozonation, *Ind.Eng. Chem. Res.*, 39, 2214-2220 (2000).
- ¹⁸ Sato S., Kobayashi T., Sumi Y., Removal of sodium dodecylbenzene sulfonate with Fenton's reagent, *Yukagaku*, 24, 863-868 (1975).
- ¹⁹ Lin S.H., Lin C.M., Leu H.G., Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Wat. Res.*, 33, 1735-1741 (1999).
- ²⁰ Gaca J., Kowalska M., Mroz M., The effect of chloride ions on alkylbenzenesulfonate degradation in the Fenton reagent, *Polish J. of Environ. Studies*, 14, 23-27 (2005).
- ²¹ Hermann R., Gerke J., Ziechmann W., Photodegradation of the surfactants Na-dodecylbenzenesulfonate and dodecylpyridinium-chloride as affected by humic substances, *Water, Air & Soil Poll.*, 98, 43-45 (1997).

- ²² Mailhot G., Asif A., Bolte M., Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution, *Chemosphere*, 41 (3), 363-370 (2000).
- ²³ Fernández J., Riu J., García-Calvo E., Rodríguez A., Fernández-Alba A.R., Barceló D., Determination of photodegradation and ozonation by products of linear alkylbenzene sulfonates by liquid chromatography and ion chromatography under controlled laboratory experiments, *Talanta*, 64(1), 69-79 (2004).
- ²⁴ Gates D., *The chlorine dioxide handbook*, American Water Works Association, Denver, (1998).
- ²⁵ Gallard H., von Gunten U., Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation, *Wat. Res.*, 36, 65-74 (2002).
- ²⁶ Huber M. M, Korhonen S., Ternes T. A., von Gunten U., Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide, *Wat.Res.*, 39, 3607-17 (2005).
- ²⁷ Chen X., Xiao B., Liu J., Fang T., Xu X., Kinetics of the oxidation of MCRR by potassium permanganate, *Toxicon*, 45(7), 911-917 (2005).
- ²⁸ Giroto J.A., Guardani R., Teixeira A.C.S.C., Nascimento C.A.O., Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution, *Chem. Eng. and Processing*, 45(7), 523-532 (2006).
- ²⁹ Canonica S., Jans U., Stemmler K., Hoigne J., Transformation kinetics of phenols in water -photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones, *Env. Sci. Tech.*, 29 (7), 1822-1831 (1995).
- ³⁰ Hessler D.P., Gorenflo V., Frimmel F.H., Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and UV/H₂O₂-Influence of pH and herbicide concentration, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 21 (4), 209-214 (1993).
- ³¹ Hoigné J., Bader H., The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, 10, 377-386 (1976).
- ³² Pinkernell U., Nowack B., Gallard H., von Gunten U., Methods for the photometric determination of reactive bromine and chlorine species with ABTS, *Wat. Res.*, 34, 4343-4350 (2000).

- ³³ Hoigne J., Bader H., The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Wat. Res.*, 10(5), 377-86 (1976).
- ³⁴ Bader H., Hoigné J., Determination of ozone in water by the indigo method: A submitted standard method, *Ozone Sci. & Eng.*, 4, 169-176 (1982).
- ³⁵ Di Corcia A., Samperi R., Monitoring Aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw treated sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography, *Env. Sci. Tech.*, 28, 850-858 (1994).
- ³⁶ De Laat J., Merlet N., Doré M., Chlorination of organic compounds: Chlorine demand and reactivity in relationship to the trihalomethane formation, *Wat. Res.*, 16, 1437-1450 (1982).
- ³⁷ Singer P.C., Reckhow D.A., *Water quality & treatment: A handbook of community water supplies (Chemical oxidation)*, McGraw-Hill, New York (1999).
- ³⁸ Volhardt K.P.C., Schore N. E. , *Química Orgánica*, 3ª ed, Ediciones Omega S.A., 1999.
- ³⁹ Lebedev A.T., Shaydullina G.M., Sinikova N.A., Harchevnikova N.V., GC-MS comparison of the behaviour of chlorine and sodium hypochlorite towards organic compounds dissolved in water, *Wat. Res.*, 38, 3713-3718 (2004).
- ⁴⁰ Chaidou C. I., Georgakilas V. I., Stalikas C., Saraci M., Lahaniatis E. S., Formation of chloroform by aqueous chlorination of organic compounds, *Chemosphere*, 39(4), 587-594 (1999).
- ⁴¹ Hogan M.D., Chi P., Hoel D.G., Mitchell T.J., Association between chloroform levels in finished drinking water supplies and various site-specific cancer mortality rates, *Journal of Envi. Pathology and Toxicology*, 2(3), 873-87, (1979).
- ⁴² Rook J.J., Chlorination of fulvic acids in natural waters, *Env. Sci. Tech.*, 11, 478-482 (1977).
- ⁴³ Boyce S.D., Hornig J.F., Reaction Pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid, *Env. Sci. Tech.*, 17, 202-211 (1983).
- ⁴⁴ Hoigné J., Bader H., Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OClO) in water-1. Rate constants for inorganic and organic compounds, *Wat. Res.*, 28, 45-55 (1994).

- ⁴⁵ Petrucci R.H., Harwood W.S., *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, 7th Edition, Prentice-Hall Int. Inc., New Jersey (1997).
- ⁴⁶ Hoigné J. y Bader H., “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. 1. Non-dissociated organic compounds”, *Wat. Res.*, 17, 173-183 (1983).
- ⁴⁷ Hoigné J. y Bader H., “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. 2. Dissociated organic compounds”, *Wat. Res.*, 17, 185-194 (1983).
- ⁴⁸ Hoigné J. y Bader H., Haag W., Staehelin J., “Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. 3.- Inorganic compounds and radicals”, *Wat. Res.*, 19, 993-1004 (1985).
- ⁴⁹ Kimerle R.A., Swisher R.D., Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation, *Wat. Res.*, 11, 31-37 (1977).
- ⁵⁰ Brunet, R., Bourbigot, M.M., Dore, M., Oxidation of organic compounds through the combination ozone - hydrogen peroxide, *Ozone Sci. & Eng.*, 6, 163-183 (1984).
- ⁵¹ Glaze W.H., Kang J.W., Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 28, 1580-1587 (1989).
- ⁵² Kosaka K., Yamada H., Shishida K., Echigo S., Minear R.A., Tsuno H., Matsui S., Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone / hydrogen peroxide process by decomposition by-products, *Wat. Res.*, 35, 3587-3594 (2001).
- ⁵³ Andreozzi R., Insola A., Caprio V., Marotta R., Tufano V., The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic ozonation in aqueous solution, *App. Catal. A: General*, 138, 75-81 (1996).
- ⁵⁴ Beltran F.J., Rivas J., Alvarez P., Montero-de-Espinosa R., Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon, *Ozone: Sci. & Eng.*, 24, 227-237 (2002).
- ⁵⁵ Ni C.H., Chen J.N., Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst, *Wat. sci. & tech.: a journal of the Int. Assoc. on Water Poll. Res.*, 43, 213-220 (2001).

- ⁵⁶ Leitner N.K.V., Fu H., pH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts, *Topics in Catal.*, 33 (1-4), 249-256 (2005).
- ⁵⁷ Delanoë F., Acedo B., Karpel Vel Leitner N., Legube B., Relationship between the structure of Ru/CeO₂ catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 29, 315-325 (2001).
- ⁵⁸ Tong S.P., Leng W.H., Zhang J.P., Cao C.N., Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid, *Ozone Sci. & Eng.*, 24, 117-122 (2002).
- ⁵⁹ Gracia R., Cortés S., Sarasa J., Ormand P., Ovelleiro J.L., Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters, *Ozone Sci. & Eng.*, 22, 461-471 (2000).
- ⁶⁰ Zaror C.A., Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment, *J. Chem. Tech and Biotech.*, 70, 21-28 (1997).
- ⁶¹ Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ozonation of naphthalenesulphonic acid in the aqueous phase in the presence of Basic activated carbons, *Langmuir*, 20, 9217-9222 (2004).
- ⁶² Cooper C., Burch R., Mesoporous materials for water treatment processes, *Wat.Res.*, 33 (18), 3689-3694 (1999).
- ⁶³ Jans U., Hoigné J., Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals, *Ozone Sci. & Eng.*, 20, 67-90 (1998).
- ⁶⁴ Radovic L.R., Moreno-Castilla C. y Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, en *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker: New York, 227-403 (2000).
- ⁶⁵ Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ozonation of 1,3,6-naphthalenesulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase, *Appl. Catal. B: Environ.*, 39 (4), 319-329 (2002)a.
- ⁶⁶ Cook D., Newcombe G., Sztajn bok P., The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Wat. Res.*, 35, 1325-1333 (2001).

- ⁶⁷ Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910 (1894).
- ⁶⁸ Walling C., Fenton 's reagent revisited, *Accounts of Chem. Res.*, 8, 125-131 (1975)
- ⁶⁹ Watts R.J., Udell M.D., Leung S.W., Treatment of contaminated soils using catalyzed hydrogen peroxide, *Chem. Oxid., Proc. Int. Symp.*, 37-50 (1992).
- ⁷⁰ Takemura Y., Seno-o K., Mukai T., Suzuki M., Decomposing organic chlorine compounds in dry cleaning wastewater by Fenton 's reaction on reticulated iron, *Water Sci. & Tech.*, 30, 129-37 (1994).
- ⁷¹ Yoon J., Lee Y., Kim S., Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment, *Water Sci. & Tech.: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 44, 15-21 (2001).
- ⁷² Chamarro E., Marco A., Esplugas S., Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Wat. Res.*, 35, 1047-1051 (2001).
- ⁷³ Neyens E., Baeyens J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. of hazardous materials*, 98, 33-50 (2003).
- ⁷⁴ Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O) in aqueous solution, *J. of Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886 (1988).
- ⁷⁵ Pignatello J.J., "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hidrogen peroxide", *Env. Sci. Tech.*, 26 (5), 944-951 (1992).
- ⁷⁶ Smith J.M., Hancil V., Chlorine-sensitized photochemical oxidation of soluble organics in municipal waste water, *Ind. & Eng. Chem. Process Design & Develop.*, 10, 515-523 (1971).
- ⁷⁷ Matthews R.W., Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Wat. Res.*, 20, 569-578 (1986).
- ⁷⁸ Ho P. C., Evaluation of ultraviolet light/ oxidizing agent as a means for the degradation of toxic organic chemicals in aqueous solutions, *Manage. Hazard. Toxic Wastes Process Ind.*, [Int. Congr.], 563-573 (1987).

- ⁷⁹ Pelizzetti E., Pramauro E., Minero C., Serpone N., Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste Manag.*, 10, 65-71 (1990).
- ⁸⁰ Li T., Yan X., Photocatalytic oxidation for drinking water purification, *Water Treatment*, 9, 119-126 (1994).
- ⁸¹ Canonica S., Hoigne J., Enhanced oxidation of methoxy phenols at micromolar concentration photosensitized by dissolved natural organic material, *Chemosphere*, 30, 2365-2374 (1995).
- ⁸² Serrano B., De Lasa H., Photocatalytic degradation of water organic pollutants kinetic modelling, energy efficiency, and role of intermediate species, *J. of Advanced Oxidation Tech.*, 4, 153-158 (1999).
- ⁸³ Parkinson A., Roddick F.A., Hobday M.D., UV photooxidation of NOM: issues related to drinking water treatment, *J. of Water Supply: Res. and Tech.-AQUA*, 52, 577-586 (2003).
- ⁸⁴ Canonica S., Meunier L., von Gunten U., Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Wat. Res.*, 42, 121-128 (2008).
- ⁸⁵ Glaze W.H., Kang J.w., Chapin D.H., The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering*, 9, 335-342 (1987).
- ⁸⁶ von Gunten U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Wat. Res.*, 37, 1443-1467 (2003).
- ⁸⁷ Hoigné J., Bader H., The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, 10, 377-386 (1976).
- ⁸⁸ Neta P., Madhavan V., Zemel H., Fessenden R.W., Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds, *J. of the American Chem. Soc.*, 99, 163-164 (1977).
- ⁸⁹ Huie R.E., Clifton C.L., Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Alkanes and ethers, *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 611-619 (1989).
- ⁹⁰ Merga G., Aravindakumar C.T., Rao B.S.M., Mohan H., Mittal J.P., Pulse radiolysis study of the reactions of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with some substituted benzenes in aqueous solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90, 597-604 (1994).

APÉNDICE
CAPÍTULO IV

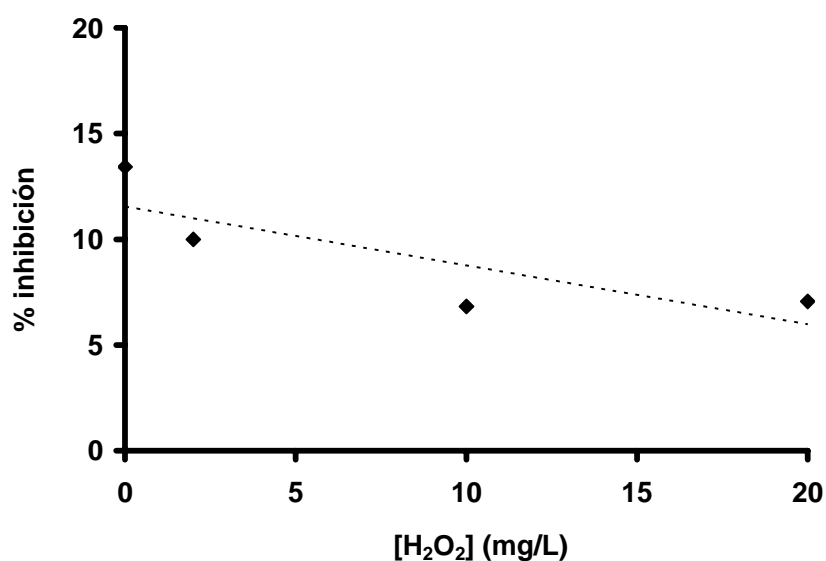


Figura A4.1. Toxicidad del SDBS y sus subproductos generados al finalizar la oxidación con reactivo Fenton: sistemas con distinta concentración de H₂O₂. [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, T 298 K, pH 2, [Fe²⁺] = 10 mg/L.

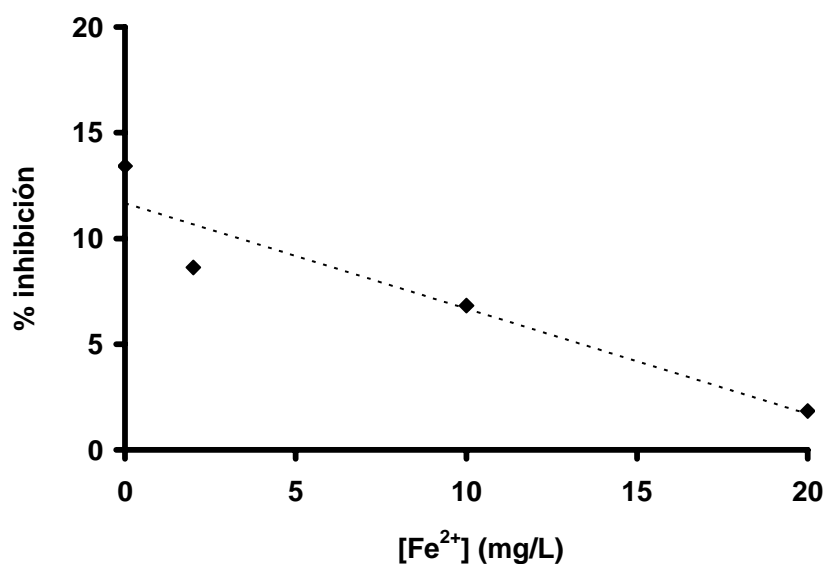


Figura A4.2. Toxicidad del SDBS y sus subproductos generados al finalizar la oxidación con reactivo Fenton: sistemas con distinta concentración de Fe²⁺. [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, T 298 K, pH 2, [H₂O₂] = 10 mg/L.

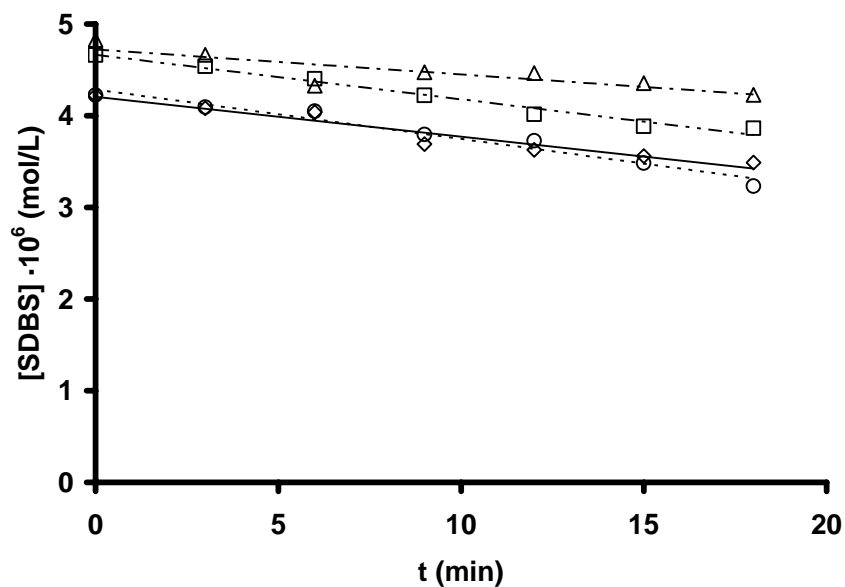


Figura A4.3. Fotooxidación directa del SDBS con lámpara de mercurio de baja presión a diferentes pH's. $[SDBS]_0=5 \cdot 10^{-6}$ M; 298 K. ○), pH 2; △), pH 4.5; □), pH 7; ◇), pH 9.

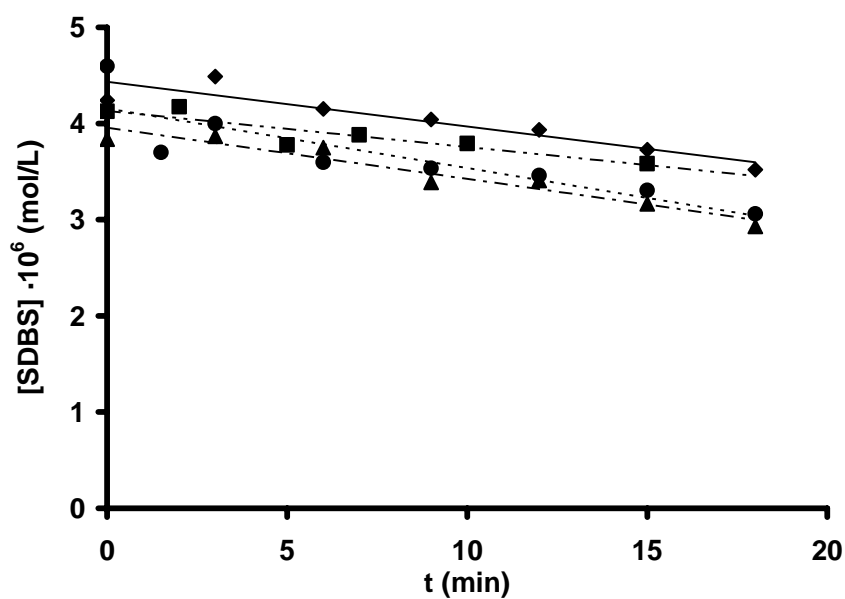


Figura A4.4. Fotooxidación directa del SDBS con lámpara de mercurio de media presión a diferentes pH's. $[SDBS]_0=5 \cdot 10^{-6}$ M; 298 K. ●), pH 2; ▲), pH 4.5; ■), pH 7; ◆), pH 9.

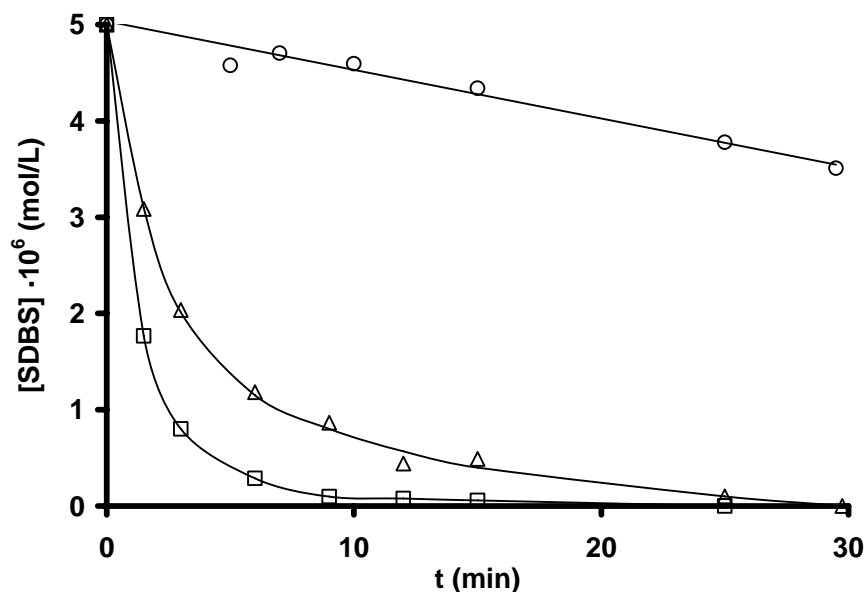


Figura A4.5. Eliminación del SDBS mediante fotoxidación con presencia de H₂O₂. pH 7, [SDBS]₀ = 5 · 10⁻⁶ M, T 298 K, Lámpara de Hg de media presión (240-400 nm). [H₂O₂] = 0 M, ○); 150 · 10⁻⁶ M, △); 300 · 10⁻⁶ M, □).

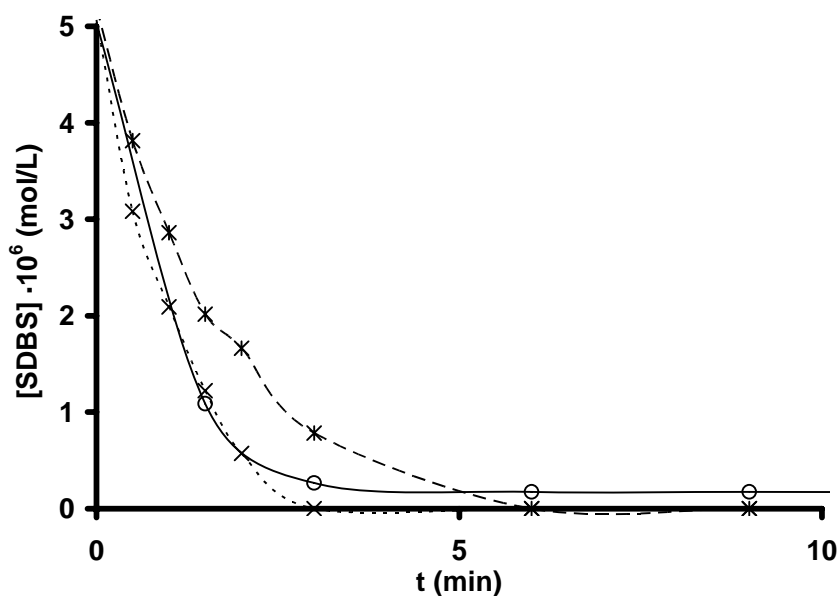


Figura A4.6. Eliminación del SDBS mediante UV / K₂S₂O₈ en presencia de atrapadores de radicales. pH 7, [SDBS]₀ = 5 · 10⁻⁶ M, T 298 K, Lámpara de Hg de baja presión (254 nm), [K₂S₂O₈] = 300 · 10⁻⁶ M. ○), UV / K₂S₂O₈; X), UV / K₂S₂O₈ / AFV (2.5 mg C/L); *), UV / K₂S₂O₈ / AFV (5 mg C/L).

CAPÍTULO V

Ozonización del dodecilbencensulfonato
sódico. Comparación de los sistemas O_3 ,
 O_3/H_2O_2 y $O_3/Carbón$ activado

1. INTRODUCCIÓN

La gran sensibilidad despertada en las últimas décadas por la calidad del agua destinada a consumo humano, es la razón por la que cada vez más se invierten gran cantidad de recursos humanos y materiales en el desarrollo de nuevos procesos de tratamiento de aguas que logren una mayor eficacia en la eliminación de microcontaminantes orgánicos de las mismas. Estos compuestos (pesticidas, herbicidas, micro-toxinas...), incluso en muy bajas concentraciones, resultan altamente nocivos para la salud humana y son, en algunas ocasiones, responsables de alterar las propiedades organolépticas del agua¹⁻³. En el caso de los microcontaminantes orgánicos, debido a su elevada capacidad para ser oxidados, se ha sugerido el uso del ozono como una alternativa depurativa interesante para su degradación³⁻⁶.

A pesar de la elevada reactividad que presenta el ozono, este proceso se encuentra limitado por la cinética química, así como por la posible generación de subproductos de degradación de mayor toxicidad que el compuesto de partida⁷⁻⁸. Por este motivo, con objeto de mejorar la eficacia depurativa del ozono, se están desarrollando diferentes procesos de oxidación avanzada (POA's). Como se ha comentado en los capítulos anteriores, estos procesos están basados en la generación de especies radicalarias, principalmente radicales HO[·], con una alta reactividad y un gran potencial oxidante⁹⁻¹⁰. Actualmente, existe una gran cantidad de procesos de oxidación avanzada desarrollados (O₃/H₂O₂, O₃/UV, UV/H₂O₂, Fe(II)/UV/H₂O₂)¹¹⁻¹³; de entre todos ellos, merece una mención especial el sistema O₃/carbón activado, puesto que la combinación de la alta capacidad oxidante del ozono y la elevada capacidad adsortiva del carbón activado, en un mismo proceso, es una alternativa muy atractiva frente a los sistemas de oxidación avanzada tradicionales¹⁴⁻¹⁷.

El carbón activado puede actuar, además, como iniciador/promotor del proceso de transformación del ozono en radicales HO[·], incrementando, así, la eficacia depurativa de este sistema. Desde el descubrimiento de la actividad catalítica del carbón activado en el proceso de transformación del ozono en radicales HO[·]¹⁴, han sido numerosos los estudios destinados a mejorar la eficacia depurativa de este sistema (O₃/carbón activado) con el fin de acelerar su implementación a escala real¹⁵⁻²².

El uso de estas técnicas de oxidación química, en muchos casos, no es económicamente factible; así, la combinación de los POA's con los procesos biológicos puede hacerlos más viables y se suelen preferir al final de las redes de distribución de las aguas. Breithaupt y col.²³ estudiaron la eliminación de los ácidos 1,2 naftalén sulfónicos y comprobaron que se podía reducir hasta un 50% el consumo de ozono utilizando la combinación de ozonización y tratamiento biológico. En un estudio sobre eliminación de pesticidas, se consiguió un consumo total de ozono de 6 mg de O₃ por mg de pesticidas, muy por debajo de los valores encontrados en bibliografía²⁴. Bernal-Martínez y col.²⁵, utilizando la combinación de ambos procesos, consiguieron un aumento (83%) en la reducción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), comparado con el uso sólo de la biodegradación. En el estudio llevado a cabo por Adams y col.²⁶, se puso de manifiesto un aumento de la biodegradabilidad, a pH 7, durante la ozonización de nitrofenoles, decreciendo la demanda química de oxígeno (DQO) hasta un 93%. Otros investigadores como Goi y col.²⁷ han justificado este aumento de la biodegradabilidad debido a que se produce la hidroxilación del anillo y la transformación de los compuestos aromáticos en alifáticos, por las reacciones de apertura del anillo aromático.

Se ha comprobado, además, que una alternativa eficaz para la eliminación de la materia orgánica natural (NOM) presente en las aguas, responsable de la formación de trihalometanos durante la desinfección con cloro, es el método combinado de

ozonización y tratamiento biológico²⁸⁻³⁰. La ozonización convierte la materia orgánica no biodegradable en carbono orgánico biodegradable, rompiendo la estructura de NOM y potenciando la transformación de compuestos de gran peso molecular en otros de menor peso, tales como ácidos carboxílicos. Yavich y col.³¹ sugieren que, mientras los procesos convencionales de biofiltración son capaces de eliminar la fracción que se biodegrada más rápidamente, la materia orgánica que se degrada más lentamente puede permanecer en los efluentes filtrados, causando un recrecimiento bacteriano en los sistemas de distribución. Así, el interés en la secuencia del tratamiento químico más tratamiento biológico ha crecido considerablemente, habiendo estudios de este campo en el tratamiento de aguas procedentes de las fábricas de aceite³², industrias textiles³³, petroquímicas³⁴ y farmacéuticas³⁵⁻³⁶, entre otras³⁷⁻⁴¹.

De acuerdo con lo expuesto, el objetivo de este capítulo es analizar la eficacia del carbón activado como catalizador, tanto en su forma granular como en polvo (GAC/PAC), durante el proceso de ozonización del surfactante aniónico dodecibencensulfonato sódico (SDBS), considerado como compuesto modelo. Además, se ha estudiado la influencia de los diferentes parámetros operacionales (tamaño de partícula, dosis y tipo de carbón activado, dosis de ozono, presencia de atrapadores de radicales) en la eficiencia depurativa de este sistema, comparando la eficacia del sistema O₃/carbón activado con la de otros sistemas de oxidación, comúnmente utilizados en el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano, basados en el uso de ozono (O₃, O₃/H₂O₂). Finalmente, se ha evaluado el uso combinado de ozono y biodegradación mediante la monitorización de tres parámetros: eliminación del SDBS, mineralización de la materia orgánica disuelta y toxicidad de los compuestos de degradación del SDBS.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Todos los reactivos empleados (dodecilsulfonato sódico (SDBS), trisulfonato potásico de índigo (índigo), ter-butanol (t-BuOH), ácido fosfórico, ácido clorhídrico, hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno) presentan calidad reactivo o para análisis. Las disoluciones utilizadas fueron preparadas con agua desionizada. La disolución madre de O₃ se obtuvo burbujeando un flujo de oxígeno gas con O₃ a través de agua desionizada enfriada en un baño de hielo (Figura 5.1). La concentración de ozono resultante fue, aproximadamente, de 0.4 mM (20 mg/L).



Figura 5.1. Montaje experimental para la ozonización.

Para llevar a cabo las experiencias de ozonización del SDBS en presencia de carbón activado, se utilizaron los carbones comerciales Sorbo (S), Merck (M) y Witco (W). Las técnicas y métodos empleados para llevar a cabo la caracterización química y textural

de los carbones activados utilizados se encuentran descritas en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral.

El carbón activado S fue seleccionado para llevar a cabo este estudio ya que se trata de un carbón de elevada área superficial, basicidad y alto contenido en cenizas. De acuerdo con los resultados obtenidos en estudios previos, estas propiedades convierten al carbón S en un buen iniciador/promotor del proceso de transformación del ozono en radicales HO \cdot . Además, debido a sus propiedades adsorbentes, se trata de un carbón activado de amplio uso, a escala real, en la depuración de aguas potables. Los carbones M y W fueron utilizados con el fin de estudiar la influencia que ejerce las propiedades químicas y texturales de los carbones activados en el proceso de ozonización del SDBS.

2.2. Metodología experimental

El ozono se generó, a partir de oxígeno, mediante un ozonizador OZOKAV con una capacidad máxima de 76 mg/min. El reactor utilizado es de 1 L de volumen y consta de un dispensador para llevar a cabo la toma de muestras. Con el fin de mantener la temperatura constante en el reactor durante las experiencias de ozonización (298 K), el reactor fue introducido en un baño termostatzado.

En cada experimento, el reactor se llena con un 1 L de disolución reguladora de pH 7 con una concentración de SDBS de $2.87 \cdot 10^{-5}$ M. Este pH se consigue adicionando la cantidad adecuada de ácido fosfórico (50 mM) e hidróxido sódico a la disolución acuosa. Posteriormente, se adiciona una alícuota de la disolución stock de ozono y, cuando son utilizados, la dosis adecuada de carbón activado granular (GAC), en polvo (PAC) o H $_2$ O $_2$. A intervalos regulares de tiempo, son retiradas varias muestras del reactor para evaluar la concentración de SDBS, la concentración de ozono disuelto y el

carbono orgánico disuelto en función del tiempo del tratamiento. El ozono residual fue eliminado mediante el uso de nitrito sódico (1 g/L).

Experiencias similares fueron realizadas usando aguas naturales, suministradas por la empresa Aguas y Servicios de Motril. Las muestras seleccionadas, provenientes de la presa de Rules (Motril, España), fueron filtradas a través de un filtro de vidrio (0.45 μm) y mantenidas a 4 °C hasta su empleo.

Para llevar a cabo el estudio secuencial de los procesos de ozonización y biodegradación, se llevaron a cabo las experiencias con una concentración inicial de $5.7 \cdot 10^{-5}$ M de SDBS; a diferentes períodos de tiempo, se tomaron muestras y se interrumpió la ozonización mediante la aplicación de una corriente de N_2 . A estas muestras ozonizadas se les agregó 1 mL de una suspensión de bacterias, manteniéndose en agitación, a 25 °C, durante 3 días. Entonces, una vez separadas las bacterias por centrifugación, las muestras volvieron a ser analizadas para determinar la concentración del SDBS, el COT y la toxicidad.

2.3. Métodos analíticos

2.3.1. Determinación del pH

El pH de las disoluciones fue determinado, a temperatura ambiente, utilizando un pH-metro CRISON, modelo micropH 2002, que fue calibrado con disoluciones tampón de referencia de pH 4 y 7.

2.3.2. Determinación de la concentración de ozono

El ozono disuelto fue analizado empleando el método del índigo (trisulfonato potásico de índigo)⁴². En medio ácido, el ozono decolora rápidamente al índigo, lo que hace posible cuantificar su concentración al ser ésta proporcional a la disminución de la absorbancia. La determinación de la absorbancia se llevó a cabo midiendo a 600 nm ($\epsilon=20.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) con un espectrofotómetro Genesys 5.

2.3.3. Determinación del dodecilsulfonato sódico

La determinación del SDBS se realizó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo WATERS, modelo ALLIANCE 2690. Se empleó una columna Nova-Pak C₁₈ (4 μm tamaño de poro y 150 \cdot 3.9 mm de diámetro interno).

Las separaciones se llevaron a cabo en gradiente (1 minuto) desde un eluyente inicial, con 20% de disolución de KClO₄ (2 g/L) y un 80 % de agua desionizada, hasta una composición final con un 80% de acetonitrilo, 4% de disolución de KClO₄ (2 g/L) y 16% de agua. El flujo utilizado fue de 1 mL/min, y la detección se efectuó mediante un detector de fluorescencia WATERS, modelo M-474 (λ_{exc} 225 nm, λ_{em} 295 nm).

2.3.4. Determinación del carbono orgánico total

El carbono orgánico total (COT) se determinó con una unidad Shimadzu 5000a.

2.4. Determinación de la toxicidad

Las técnicas y métodos empleados para llevar a cabo la medida de la toxicidad del SDBS y sus subproductos de degradación se encuentran descritas en detalle en el Capítulo 3 de esta Tesis Doctoral. La eliminación del ozono residual se efectuó burbujeando una corriente de N₂ gas, durante un minuto, a cada muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ozonización del SDBS en presencia de carbón activado granular (GAC) y en polvo (PAC)

Se ha estudiado el proceso de ozonización del SDBS en presencia de carbón activado analizando la influencia de diferentes variables operacionales como son: 1) tamaño de partícula del carbón activado, 2) dosis de carbón activado, 3) concentración de ozono y 4) propiedades químicas y texturales del carbón activado. A continuación se exponen los resultados obtenidos en cada uno de estos apartados.

3.1.1. Influencia de tamaño de partícula del carbón activado

Los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización del SDBS en ausencia y presencia del carbón activado S en forma granular (GAC) y en polvo (PAC), así como las cinéticas de adsorción del SDBS sobre dichas muestras de carbón, se presentan en las Figuras 5.2 y 5.3.

En la Figura 5.2 se puede observar la baja reactividad del SDBS frente al ozono, y como la presencia de carbón activado, especialmente PAC, acelera, notablemente, la velocidad de eliminación del SDBS del medio. En la Figura 5.3 se observa que la adición de carbón activado, especialmente si este se encuentra en polvo, incrementa la velocidad con que se consume el ozono en la disolución. Para explicar correctamente los resultados presentados en la Figura 5.2 es necesario analizar, previamente, la cinética de todas las reacciones involucradas en este sistema (Reacciones 1-6). Excepto

en el caso de las reacciones 1 y 4, las constantes de velocidad de las reacciones han sido determinadas a partir de los datos de las Figuras 5.2, 5.3, A5.1, A5.2 y A5.3.

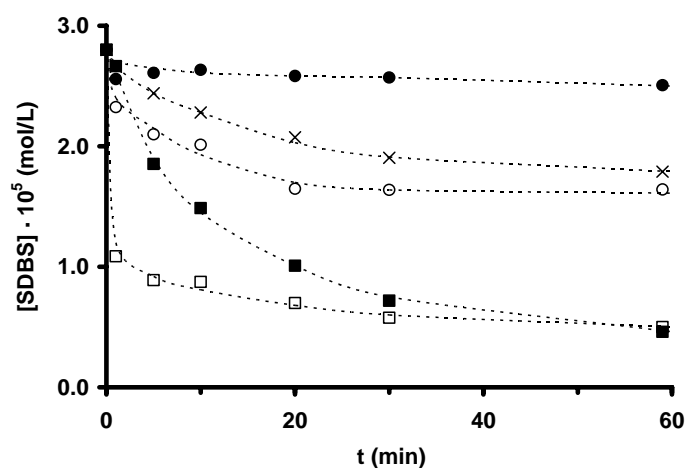


Figura 5.2. Eliminación del SDBS mediante los distintos sistemas estudiados. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M, [Carbón activado S] = 100 mg/L. (x), O₃; (○), O₃/GAC; (□), O₃/PAC; (■), PAC; (●), GAC.

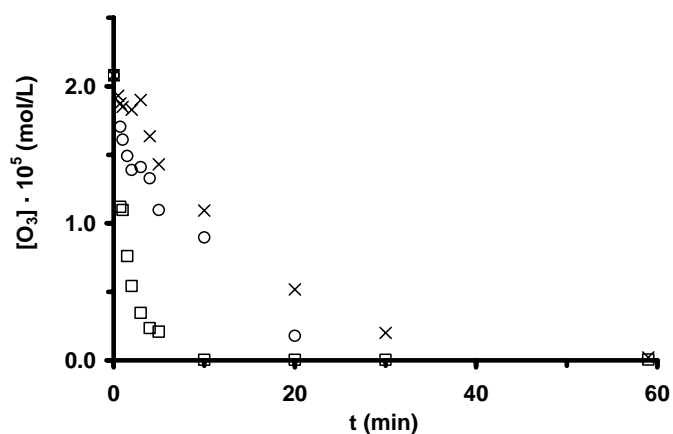
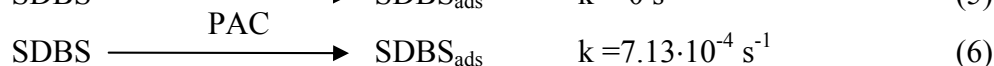
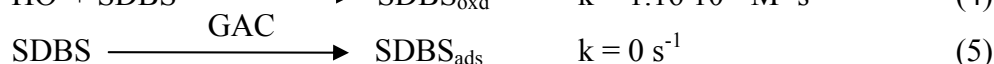
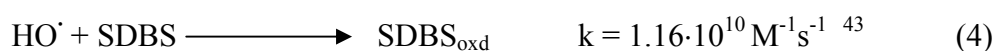
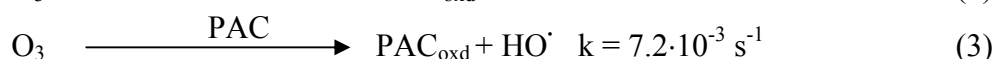
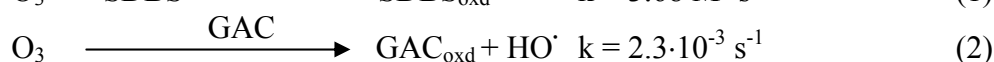
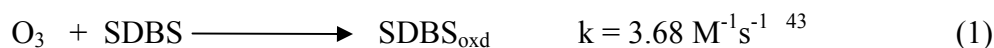


Figura 5.3. Consumo de ozono durante la eliminación de SDBS en los distintos sistemas estudiados. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K,

$[O_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Carbón activado S}] = 100 \text{ mg/L}$. (x), O_3 ; (○), O_3/GAC ;
(□), O_3/PAC .



La adsorción del SDBS sobre el GAC es, prácticamente, nula después de los primeros 60 minutos de contacto, mientras que, sin embargo, la cinética de adsorción del SDBS sobre el PAC es muy rápida (Figura 5.2), eliminándose un 42.4 % de este contaminante a los 5 minutos de contacto. La mayor velocidad de adsorción de contaminantes orgánicos por parte del PAC frente al GAC es ampliamente conocida, y se debe, principalmente, a una reducción de los fenómenos difusionales del SDBS en la superficie del carbón activado y a una mayor homogenización del sistema, que favorece el contacto entre el SDBS y la superficie del carbón activado.

Las constantes de velocidad de reacción presentadas indican que la reacción del SDBS con el ozono es muy lenta (Reacción 1), pero que su afinidad hacia los radicales $\text{HO} \cdot$ es muy elevada (Reacción 4). Por lo tanto, de acuerdo con estas reacciones, el incremento en la velocidad de eliminación del SDBS producido en presencia de GAC se debe, exclusivamente, a la generación de radicales $\text{HO} \cdot$ debido a la interacción O_3 -carbón activado (Reacción 2), contribución catalítica al proceso global. Así, conocida la cantidad de SDBS eliminado del sistema durante los procesos que emplean exclusivamente ozono o carbón activado, procesos de ozonización y adsorción por

separado, se puede estimar, de forma aproximada, la cantidad de SDBS que ha sido eliminada gracias a la generación de radicales HO \cdot en el sistema debido, exclusivamente, a la presencia del carbón activado durante el proceso de ozonización del SDBS, lo que se denominará contribución catalítica del carbón activado. De este modo, tras aplicar una reducción del 15% a la contribución adsorptiva debido a la pérdida de la capacidad de adsorción del carbón al ser ozonizado (Ver Figura A5.4 del Apéndice), se determinó que en el sistema O $_3$ /GAC se produjo la oxidación de $0.15 \cdot 10^{-5}$ moles del mismo, a los 5 minutos de tratamiento, debido únicamente a la contribución catalítica.

Al observar la Figura 5.2, se puede detectar que, aunque en el sistema O $_3$ /PAC existe una gran contribución del proceso adsorptivo (Reacción 6) al proceso global de eliminación del SDBS, sin embargo, la contribución catalítica determinada a los primeros 5 minutos de tratamiento fue de $0.54 \cdot 10^{-5}$ moles de SDBS, una cantidad muy superior a la obtenida para el sistema O $_3$ /GAC. Estos resultados indican una mayor eficacia por parte del carbón activado en polvo para acelerar el proceso de transformación del ozono en radicales HO \cdot .

La actividad catalítica del carbón activado (GAC y PAC), durante el proceso de ozonización, fue cuantificada, también, determinando el incremento en la velocidad de eliminación de SDBS debido a la presencia de carbón activado en el sistema. Así, la velocidad de eliminación del SDBS en presencia de carbón activado, denominada como velocidad global del proceso ($-r_{total}$), puede definirse como la suma de la contribución debida a la adsorción ($-r_{adsorb}$), calculada en ausencia de ozono, el valor de la contribución por reacción homogénea con el ozono disuelto ($-r_{homo}$), calculada en ausencia de carbón activado, y la contribución heterogénea ($-r_{hetero}$), debida, exclusivamente, a la capacidad del carbón activado para provocar la generación de radicales HO \cdot en el sistema (Ecuación I):

$$(-r_{total}) = (-r_{adsorb}) + (-r_{homo}) + (-r_{hetero}) = \left(-\frac{dC_M}{dt}\right)_{adsorb} + \left(-\frac{dC_M}{dt}\right)_{homo} + \left(-\frac{dC_M}{dt}\right)_{hetero} \quad (I)$$

Así, según la ecuación I, la velocidad de degradación del SDBS debido a la componente de reacción heterogénea ($-r_{hetero}$) puede calcularse como la diferencia entre la velocidad total ($-r_{total}$) y las contribuciones de la componente homogénea ($-r_{homo}$) y el proceso de adsorción ($-r_{adsorb}$) (Ecuación I).

La contribución debida a la reacción heterogénea puede representarse matemáticamente mediante la Ecuación II :

$$(-r_{hetero}) = \left(-\frac{dC_M}{dt}\right)_{hetero} = k_{hetero} C_M C_{O_3} \quad (II)$$

donde, k_{hetero} representa la constante de reacción heterogénea cuando el carbón activado (PAC o GAC) produce la transformación del ozono en radicales HO \cdot , C_{O_3} y C_M representan las concentraciones, durante el proceso de ozonización, de ozono y SDBS, respectivamente. El valor de k_{hetero} se puede determinar a partir de la ecuación II. En el sistema estudiado la concentración de ozono no es constante, por ello, para poder aplicar la ecuación II, se ha integrado la variación de la concentración de ozono en función del tiempo. De esta forma, los valores obtenidos para k_{hetero} fueron 11 y 416 $M^{-1}s^{-1}$ para GAC y PAC, respectivamente. Estos resultados indican que la capacidad del PAC para potenciar el proceso de transformación del ozono en radicales HO \cdot es muy superior a la capacidad que presenta el GAC. Este hecho fue corroborado al llevar a cabo la determinación de la constante cinética de descomposición del ozono mediante un modelo cinético de primer orden (k_D)⁴⁴. Así, el valor de k_D obtenido para el sistema O $_3$ /PAC ($k_D = 7.2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) fue 3 veces superior al valor determinado para el sistema

O_3/GAC ($k_D = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), tal y como se observa en la Figura 5.3 por el aumento del consumo de ozono en estos sistemas. 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, podrían ser las causas principales de la mayor eficiencia del PAC en el proceso de transformación del ozono en radicales HO^\bullet .

De los resultados presentados en la Figura 5.2 se puede deducir, también, que debido a la mayor velocidad de transformación del ozono en radicales HO^\bullet , el ozono ($[O_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) presente en el sistema O_3/PAC es rápidamente consumido (Figura 5.3), por lo que, a elevados tiempos de tratamiento (superiores a 10 min), debido a la ausencia de ozono en el reactor, la contribución catalítica al proceso global de eliminación del SDBS en el sistema O_3/PAC es nula (Figura 5.2), mientras que, sin embargo, debido a un mayor tiempo de contacto, la contribución adsorptiva al proceso global de eliminación del SDBS se ve ligeramente incrementada.

3.1.2. Influencia de la dosis de carbón activado adicionada al sistema

La determinación de la dosis mínima de PAC necesaria para iniciar y/o promover la transformación del ozono disuelto en radicales HO^\bullet es un parámetro determinante en la aplicación de este sistema de tratamiento (O_3/PAC) a escala real. Los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización del SDBS en presencia de dosis crecientes de PAC, así como las correspondientes cinéticas de adsorción, se presentan en la Figura 5.4. Los resultados del consumo de ozono se han incluido en la Figura A5.5.

La Figura 5.4 muestra que la eliminación de SDBS se incrementa, progresivamente, con la cantidad de PAC adicionada al sistema, lo que es debido a: i) una mayor velocidad de

adsorción, y ii) un incremento en la extensión del proceso de transformación de ozono en radicales HO \cdot . De los resultados mostrados en la Figura 5.4, es posible detectar que la velocidad de adsorción del SDBS sobre el PAC aumenta con la dosis añadida al sistema, desde 0 s $^{-1}$ para 2.5 mg/L hasta 7.1 \cdot 10 $^{-4}$ s $^{-1}$ para 100 mg/L. Este hecho indica que la contribución del proceso adsortivo al proceso global de eliminación del SDBS se incrementa, especialmente en los primeros minutos del proceso, al aumentar la dosis de PAC. Además, es interesante destacar que, para elevadas dosis de PAC añadidas (100 mg/L), la contribución de la adsorción a la eliminación global del SDBS aumenta a tiempos mayores de 10 minutos, una vez que el ozono ha sido consumido por completo. De forma similar a lo realizado en el apartado anterior, se ha llevado a cabo la determinación de la contribución catalítica para cada dosis de PAC estudiada. Así, los resultados muestran que se produce un aumento de la contribución catalítica al aumentar la cantidad de carbón activado adicionado al reactor (Figura 5.5).

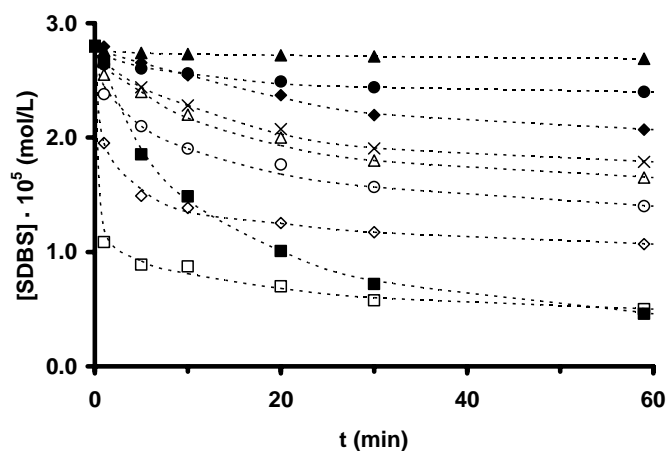


Figura 5.4. Influencia de la dosis de carbón activado (S) en polvo en la velocidad de eliminación del SDBS. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M. (x), Sin PAC; (Δ), 2.5 mg/L; (\circ), 10 mg/L; (\diamond), 25 mg/L; (\square), 100 mg/L. Los símbolos rellenos son los resultados de la cinética de adsorción del SDBS sobre el PAC.

Es importante indicar que: i) para dosis inferiores a 2.5 mg/L no se ha observado una contribución apreciable del carbón activado al proceso de descomposición del ozono para generar radicales hidroxilo, y ii) la aparente disminución de la contribución catalítica para dosis de 100 mg/L se debe al rápido consumo del ozono que tiene lugar en este sistema. Estos resultados parecen demostrar que existe una relación O_3/PAC ideal en este sistema de tratamiento, por encima de la cual la adición de carbón reduce, en gran medida, la eficiencia del proceso de oxidación, lo que resulta inadecuado desde un punto de vista económico y depurativo.

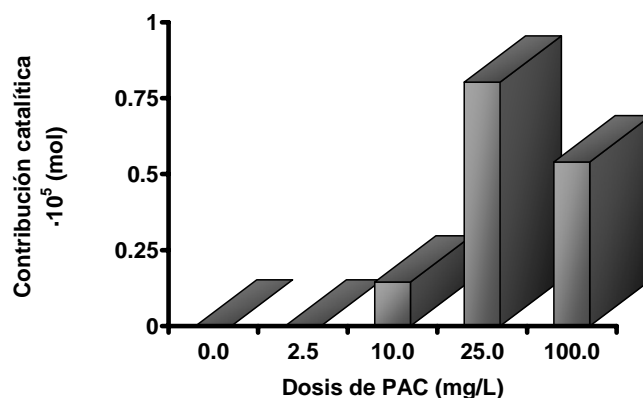


Figura 5.5. Influencia de la dosis de PAC en la contribución catalítica del carbón activado en la ozonización del SDBS. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} M$, $T 298 K$, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5} M$.

Los resultados obtenidos al calcular la constante de descomposición de ozono k_D observada se han representado frente a la cantidad de PAC adicionada al sistema (Figura 5.6). Como se puede observar, un incremento en la dosis de PAC produce un aumento en el valor de k_D , pero la relación detectada no es lineal (Figura 5.6). Estos resultados indican que la relación $[O_3]/[PAC]$ ejerce un papel decisivo en el proceso de transformación del ozono en radicales $HO\cdot$.

Los resultados presentados en las Figuras 5.4-5.6 muestran que la dosis de PAC, comúnmente utilizada con fines depurativos en los procesos de tratamientos de aguas destinadas a consumo humano (1-100 mg/L)⁴⁵⁻⁴⁶, puede actuar como iniciador/promotor del proceso de transformación del ozono en radicales HO \cdot , favoreciendo, por lo tanto, la degradación de contaminantes de baja reactividad frente al ozono y reduciendo el coste del tratamiento depurativo.

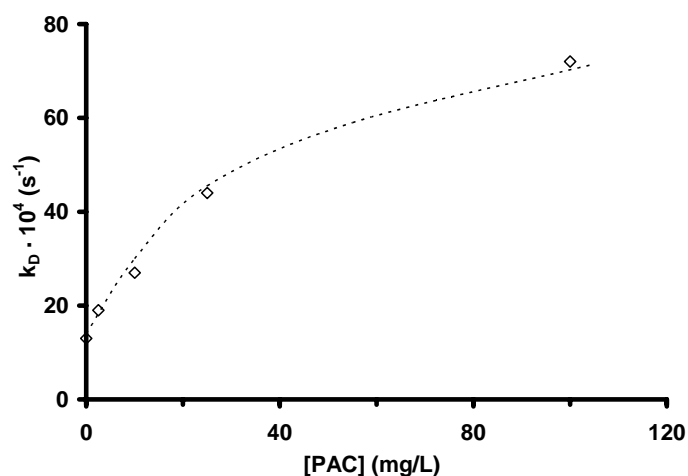


Figura 5.6. Relación entre la constante de descomposición del ozono (k_D) y la concentración de carbón activado S en polvo presente en el sistema. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

3.1.3. Influencia de la concentración de ozono

La concentración del ozono disuelto en el sistema es una de las variables de mayor interés al estudiar los POA's. Además del evidente perjuicio económico que supondría una generación excesiva de ozono, un incremento significativo de la dosis de ozono podría aumentar su reactividad con determinados microcontaminantes presentes en las aguas, de forma que tenga lugar la formación de subproductos de oxidación no deseados. Por todo esto, la determinación de la dosis adecuada de ozono es un aspecto básico para la correcta aplicación de este novedoso sistema de tratamiento de aguas. En

la Figura 5.7 se presenta la influencia de la concentración de ozono presente en los sistemas O_3 y O_3/PAC en la velocidad de eliminación del SDBS. Los resultados del consumo de ozono se han incluido en la Figura A5.6 del Apéndice.

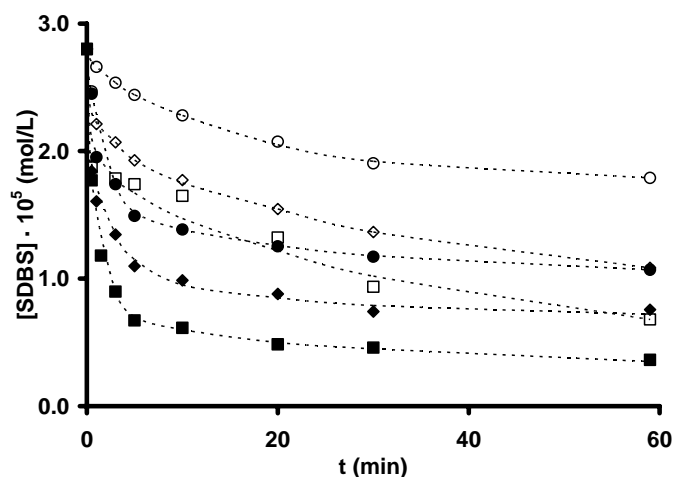


Figura 5.7. Influencia de la dosis de ozono en la eliminación de SDBS en los sistemas O_3 y O_3/PAC . pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[PAC] = 25$ mg/L (Sorbo), T 298 K. (○), $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M; (◇), $[O_3] = 4 \cdot 10^{-5}$ M; (□), $[O_3] = 6 \cdot 10^{-5}$ M; (●), PAC, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M; (◆), PAC, $[O_3] = 4 \cdot 10^{-5}$ M; (■), PAC, $[O_3] = 6 \cdot 10^{-5}$ M.

En la Figura 5.7 se puede observar que, en ambos sistemas, al aumentar la dosis de ozono suministrado, la velocidad de eliminación del SDBS se incrementa considerablemente. Además, en el caso de O_3/PAC , la contribución catalítica (degradación del SDBS debida exclusivamente a la generación de radicales HO^\bullet en la interacción O_3 -PAC) para cada dosis de O_3 estudiada se mantiene, prácticamente, constante al aumentar la dosis de O_3 adicionada. Los valores obtenidos son 8.0, 6.8 y 7.8 μM , para $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ y $6 \cdot 10^{-5}$ M de ozono, respectivamente. Estos resultados confirman lo expuesto anteriormente en sentido de que existe una relación O_3/PAC idónea; en nuestro sistema esta relación es 0.8 mmol O_3/g de carbón activado.

En la Tabla 5.1 se exponen los valores de las constantes de descomposición del ozono (k_D) de los sistemas O_3 y O_3/PAC para las distintas concentraciones de ozono estudiadas. Así, se puede observar que, independientemente de la concentración de ozono considerada, el valor de k_D es superior al adicionar PAC al sistema. Este hecho justifica los resultados presentados en la Figura 5.7. Además, es interesante destacar que a elevadas concentraciones de O_3 , especialmente en el caso del sistema basado en el uso exclusivo de O_3 , un incremento en el valor de k_D no se ve reflejado en un incremento proporcional en la velocidad de oxidación del SDBS (Figura 5.7). Este hecho es debido al consumo de O_3 en la reacción directa con los radicales $HO\cdot$ generados (Reacción 7). Esta reacción presenta una cinética muy rápida ($k = 2 \cdot 10^9 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1})$ ⁴⁷, consumiéndose una gran cantidad de radicales $HO\cdot$.

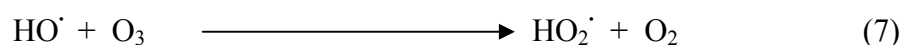


Tabla 5.1. Constantes de descomposición del ozono (k_D).

| [O_3] $\cdot 10^5 \text{ (M)}$ | $k_D \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | |
|---------------------------------------|--|-------------------|
| | Sistema O_3 | Sistema O_3/PAC |
| 2 | 1.3 | 4.4 |
| 4 | 2.3 | 5.3 |
| 6 | 5.3 | 7.9 |

Además de utilizarse como agente oxidante en procesos de tratamiento de aguas, el ozono es utilizado, frecuentemente, para la desinfección. Un parámetro que permite cuantificar la capacidad desinfectante de estos sistemas es su exposición al ozono. En la Figura 5.8 se muestran los valores de la exposición de ozono al sistema para las diferentes concentraciones estudiadas. De acuerdo con los resultados, se puede indicar que la presencia de 25 mg/L de PAC en el sistema disminuye, notablemente, la

exposición de las aguas al ozono, reduciendo, de esta forma, su eficacia desinfectante. Este hecho es debido a un incremento en la velocidad de transformación del ozono en radicales HO' como se discutió anteriormente. Además, en la Figura 5.8 se puede observar que al aumentar la concentración de ozono disuelto, la exposición de las aguas al mismo aumenta.

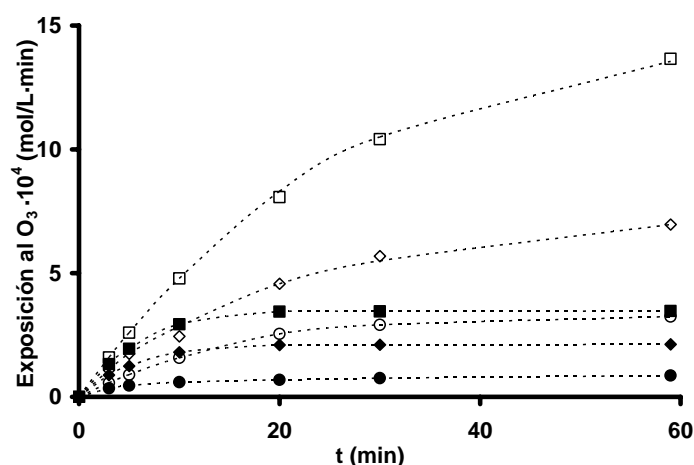


Figura 5.8. Influencia de la dosis de ozono en la exposición de ozono a las aguas. pH 7, [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, [PAC] = 25 mg/L (S), T 298 K. (○), [O₃] = 2·10⁻⁵ M; (◇), [O₃] = 4 ·10⁻⁵ M; (□), [O₃] = 6·10⁻⁵ M ; (●), PAC, [O₃] = 2·10⁻⁵ M; (◆), PAC, [O₃] = 4·10⁻⁵ M; (■), PAC, [O₃] = 6·10⁻⁵ M.

3.1.4. Influencia de las propiedades químicas y texturales del carbón activado

Además de sus parámetros texturales, la química superficial del carbón activado, es un aspecto muy importante a tener en cuenta en su comportamiento como catalizador durante el proceso de descomposición del ozono. Para estudiar la influencia de las características del carbón activado en nuestro sistema, se han usado tres carbones activados comerciales. Previo a su uso en los procesos de ozonización, estos carbones fueron caracterizados desde el punto de vista textural y químico de acuerdo con el

método indicado en el apartado 2.1. Algunas de sus características se recogen en la Tabla (5.2). Se observa que el carbón W presenta una porosidad menos desarrollada que los carbones M y S, con un área superficial más pequeña (808 m²/g). El contenido en cenizas de este carbón W, también, es inferior al de los otros dos; además, presenta el pH_{pzc} más bajo (6.8). Se realizaron experiencias de ozonización con los tres carbones activados, los valores de las constantes de descomposición del ozono y la eliminación de SBDS en función del tiempo se muestran en la Tabla 5.3 y la Figura 5.9. La adsorción del SBDS en los carbones activados se ha representado en la Figura 5.10; con estos resultados se han calculado los valores de la contribución catalítica y k_{heterogénea} (Tabla 5.4). Los resultados del consumo de ozono se han incluido en la Figura A5.7 del Apéndice.

Tabla 5.2. Caracterización química y textural de los carbones activados.

| Carbón | S _{BET} (m ² /g) | S _{ext} (m ² /g) | V ₂ (cm ³ /g) | V ₃ (cm ³ /g) | Cenizas (%) | pH _{pzc} | Grupos ácidos (μeq/g) | Grupos básicos (μeq/g) |
|--------|---|---|--|--|----------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|
| S | 1225 | 46.9 | 0.044 | 0.481 | 6.07 | 12.1 | 271 | 1285 |
| M | 1301 | 41.9 | 0.101 | 0.284 | 5.3 | 7.7 | 234 | 444 |
| W | 808 | 12.75 | 0.040 | 0.050 | 0.3 | 6.8 | 183 | 253 |

Tabla 5.3. Constantes de descomposición del ozono (k_D).

| Carbón | k _D · 10 ³ (s ⁻¹) | |
|--------|---|-----------------------------|
| | Sistema O ₃ /GAC | Sistema O ₃ /PAC |
| S | 2.3 | 7.2 |

| | | |
|---|-----|-----|
| M | 2.2 | 6.9 |
| W | 1.9 | 5.4 |

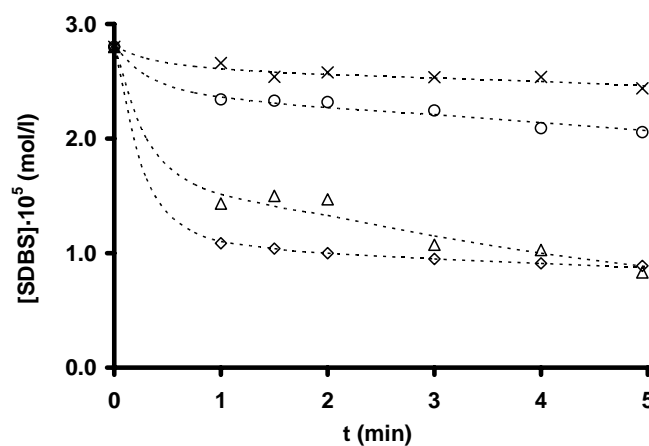


Figura 5.9. Eliminación del SDBS por el sistema O_3/PAC usando los tres carbones activados. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} M$, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5} M$, $[PAC]=100 \text{ mg/L}$. (x), Sin PAC; (o), W; (Δ), M; (\diamond), S.

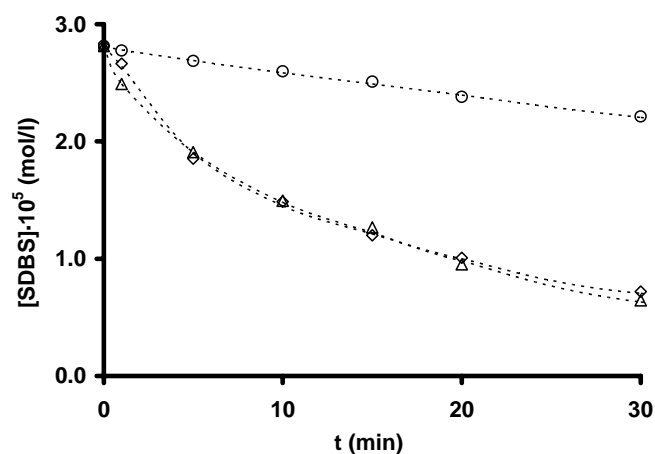


Figura 5.10. Cinéticas de adsorción del SDBS sobre los tres carbones activados. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} M$, T 298 K, $[PAC]=100 \text{ mg/L}$. (o), W; (Δ), M; (\diamond), S.

Se ha determinado la contribución catalítica a la eliminación de SDBS en los sistemas O₃/PAC para los tres carbones y la correspondiente constante de velocidad de reacción heterogénea. Los valores obtenidos se exponen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Contribución catalítica a la eliminación de SDBS (tras 1 minuto de tratamiento) y constante de velocidad de la reacción heterogénea.

| Carbón | Cont. Catalítica ·10 ⁵ (moles) | k _{hetero} (M ⁻¹ s ⁻¹) |
|--------|--|---|
| S | 1.43 | 416 |
| M | 0.92 | 351 |
| W | 0.29 | 7 |

En primer lugar, se observa que todos los carbones incrementan la velocidad de eliminación del SDBS respecto al sistema que emplea únicamente ozono (Figura 5.9). Como se ha indicado en los apartados anteriores, este aumento se debe a: i) la generación de radicales hidroxilo en disolución, y ii) adsorción del SDBS sobre el carbón activado. Si se observa la Figura 5.9, es importante destacar que el carbón S es el más efectivo en la eliminación de SDBS, sobre todo al comienzo del proceso, etapa en la que tiene lugar una mayor generación de radicales hidroxilo^{48,49}.

Si se compara el comportamiento de los carbones activado (Figura 5.9) con sus características (Tabla 5.2), se observa que el carbón más eficiente es el que presenta mayor: i) volumen de macroporos (V₃), ii) basicidad, y iii) contenido en cenizas. Estos resultados son similares a los obtenidos en trabajos previos. Así, una macroporosidad desarrollada en el carbón facilita el acceso del ozono a los centros activos de su

superficie y, con ello, se potencia la interacción O₃-carbón activado. Con relación a al efecto de la basicidad del carbón en la eliminación del SDBS, en la Figura 5.11 se representa la variación de la constante de descomposición del ozono en función del pH del punto cero de carga del carbón, y en la Figura 5.12, la contribución catalítica del carbón activado en función de la concentración de grupos básicos.

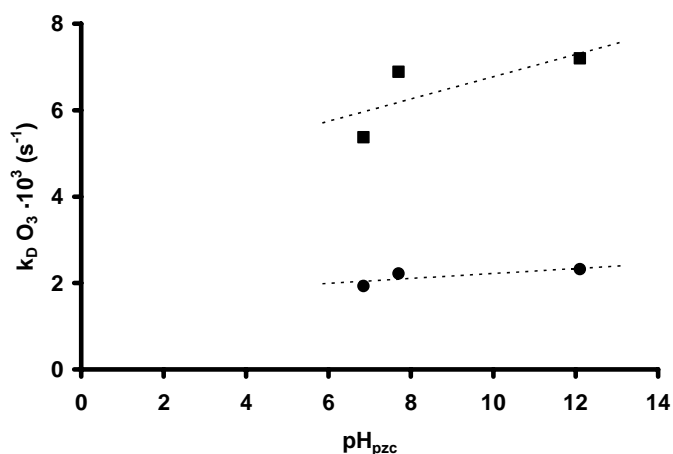


Figura 5.11. Influencia del pH_{pzc} del carbón activado en la constante de descomposición del ozono. pH 7, [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, T 298 K, [O₃] = 2·10⁻⁵ M, [Carbón activado]=100 mg/L. (●), GAC; (■), PAC.

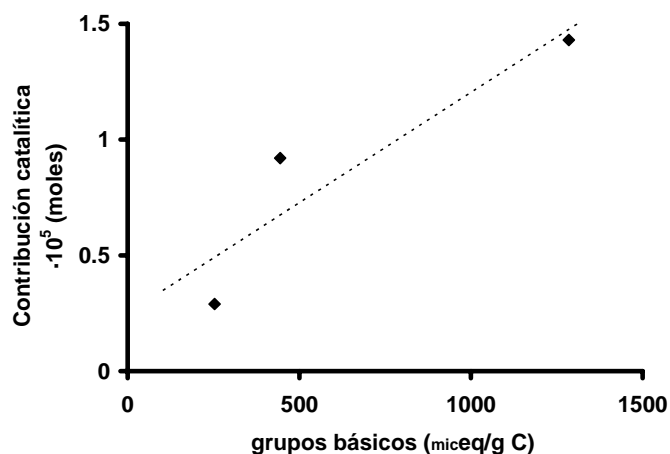
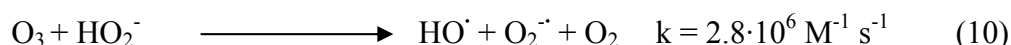
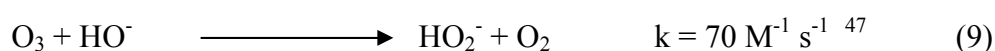
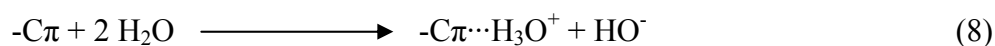


Figura 5.12. Influencia del contenido en grupos básicos del carbón activado en su contribución catalítica. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Carbón activado}] = 100 \text{ mg/L}$.

En ambas figuras que observa que el rendimiento del proceso de ozonización se encuentra favorecido por la basicidad del carbón. La basicidad de los carbones activados se debe, fundamentalmente, al sistema de electrones π de los planos grafénicos del carbón⁵⁰ y a la presencia de grupos superficiales básicos del tipo pirona y cromeno; como se ha puesto de manifiesto en anteriores publicaciones^{17,18,21}, estas características del carbón pueden potenciar la generación de radicales HO^\cdot en el sistema de ozonización. Así, el sistema de electrones π interacciona con el agua, de acuerdo con la reacción 8, generando iones hidróxido que favorecen la descomposición del ozono en radicales HO^\cdot (reacciones 9 y 10). La eficiencia de los grupos cromeno y pirona en la descomposición del ozono para generar radicales hidroxilo se ha puesto de manifiesto, también, en trabajos previos^{17,19}. El mecanismo a través del cual participan estos grupos en el proceso de ozonización viene indicado en las reacciones 28 y 29 de la Introducción.



Por último, otro parámetro directamente relacionado con la actividad del carbón activado en el proceso de ozonización es el contenido en cenizas del mismo. En la Figura 5.13 se presenta la variación de la constante de descomposición del ozono en función del contenido en cenizas del carbón, y el Figura 5.14, su relación con la constante de velocidad de la reacción heterogénea. En estas figuras se observa una estrecha relación entre ambos parámetros, poniendo de manifiesto una cierta relación entre el comportamiento del carbón y su contenido en cenizas. Este aspecto ha sido

estudiado, en profundidad, por Rivera y Sánchez-Polo, observando que la mayor parte de los metales que han demostrado cierta capacidad catalítica en procesos de ozonización forman parte de la materia mineral de los carbones activados; de modo que, al desmineralizar los carbones, éstos pierden parte de su actividad en el proceso de ozonización.

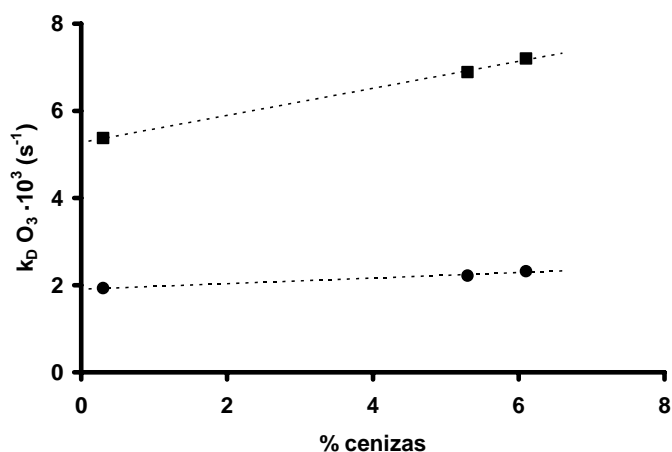


Figura 5.13. Influencia del contenido en materia mineral del carbón activado en la constante de descomposición del ozono. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Carbón activado}] = 100 \text{ mg/L}$. (●), GAC; (■), PAC.

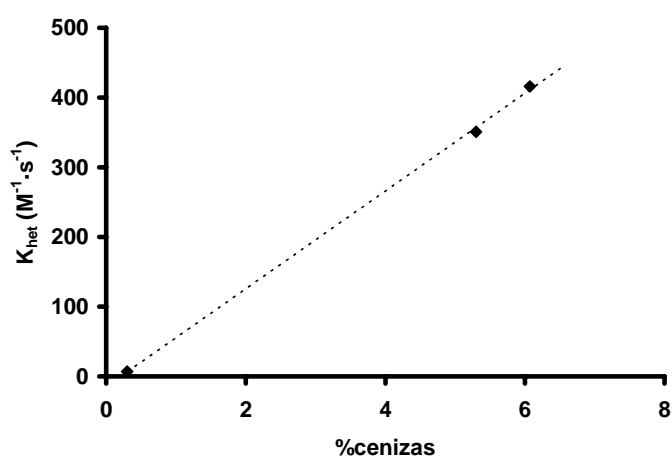


Figura 5.14. Influencia del contenido en cenizas del carbón activado en la constante de reacción heterogénea. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $[Carbón\ activado] = 100$ mg/L.

El estudio de la influencia de los grupos superficiales del carbón activado durante el proceso de descomposición del ozono se ha completado analizando la transformación química que sufre la superficie del carbón activado durante la ozonización. Tras 10 minutos de tratamiento, el pH del punto cero de carga del carbón activado S (12.1) disminuyó hasta 11.4 y 9.3 para las muestras de GAC y PAC respectivamente; lo que demuestra una reducción de la basicidad de estas muestras, más acentuada en el PAC. De forma paralela, el análisis elemental muestra que se ha producido un aumento en el contenido de oxígeno de las mismas, desde un 9.8 % del carbón activado original hasta 12.1 % y 13.8 % para GAC y PAC ozonizados. En la Figura 5.15 se han comparado las concentraciones de grupos superficiales del PAC antes y después del proceso de ozonización, determinados mediante el método de Boehm⁵¹; esta figura corrobora el incremento en la acidez superficial de los carbones con la ozonización.

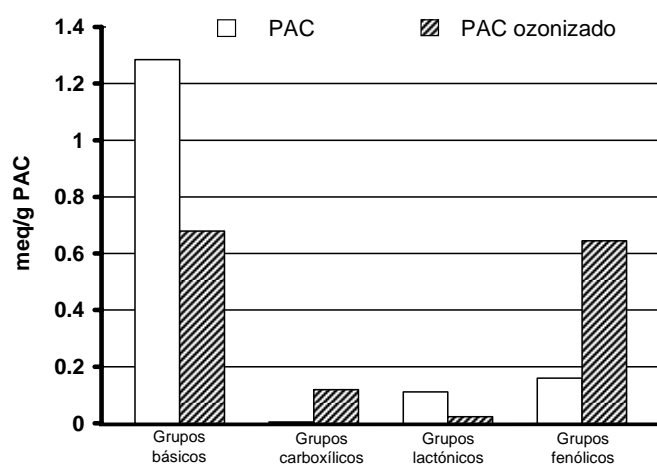


Figura 5.15. Influencia de la ozonización (10 minutos) sobre la química superficial del carbón S (PAC). pH 7, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $[Carbón\ activado] = 100$ mg/L.

Así, durante la ozonización tiene lugar una disminución de la cantidad de grupos superficiales responsables de la basicidad del carbón activado, mientras que aumenta la cantidad de grupos carboxílicos y fenólicos presentes. Todas estas modificaciones químicas sufridas por el carbón activado explican su gran actividad en la descomposición del ozono y, en consecuencia, en la degradación del SDBS.

El hecho de que el carbón activado no permanezca inalterable durante el proceso de ozonización del SDBS, sino que, por el contrario, sufra importantes transformaciones químicas superficiales, indica que los carbones activados no actúan como verdaderos catalizadores del proceso de ozonización del SDBS; de este modo, el papel de éstos sería de iniciadores o promotores de dicho proceso.

3.2. Comparación del sistema O_3 /PAC con los sistemas de ozonización tradicionales (O_3 , O_3/H_2O_2)

La eficacia del sistema O_3 /PAC fue comparada con la de los sistemas de oxidación comúnmente utilizados en la depuración de aguas para su potabilización (O_3 y O_3/H_2O_2). Las dosis de O_3 , H_2O_2 y carbón S (PAC) usadas para llevar a cabo estas experiencias fueron las comúnmente utilizadas en las plantas de tratamiento de agua potable ($[O_3] = 1\text{mg/L}$, $[H_2O_2] = 0.34\text{ mg/L}$, y $PAC = 100\text{ mg/L}$). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.16. Los resultados del consumo de ozono se han incluido en la Figura A5.8.

En esta Figura se puede observar que el sistema basado en el uso de O_3 /PAC es el sistema con mayor efectividad en la eliminación del SDBS del medio. Así, en los primeros 10 minutos de tratamiento, el porcentaje de SDBS eliminado es de un 18.6 y 30.2 % para los sistemas basados en el uso de O_3 y O_3/H_2O_2 , respectivamente; mientras

que, en el sistema basado en el uso de O₃/PAC, el 68.8 % del SDBS presente en el medio se ha eliminado para el mismo tiempo de tratamiento.

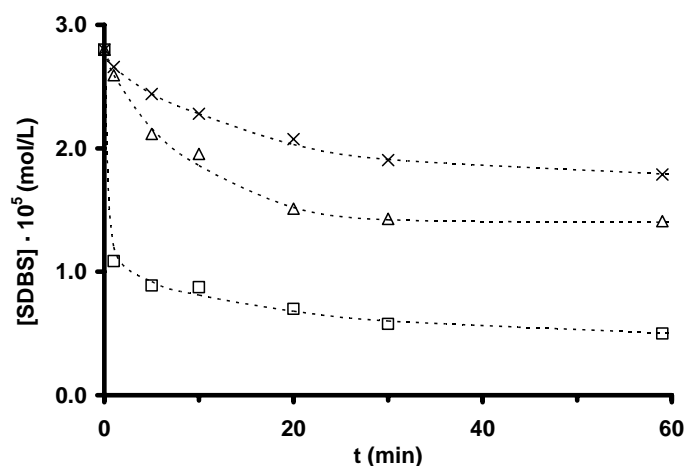


Figura 5.16. Comparación de los diferentes procesos de oxidación en la eliminación del SDBS. pH 7, [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, T 298 K, [O₃] = 2·10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 1·10⁻⁵ M, [PAC] = 100 mg/L (Sorbo). (x), O₃; (Δ), O₃/H₂O₂; (□), O₃/PAC.

Al determinar los valores de la constante de descomposición del ozono (k_D) para cada uno de los sistemas estudiados, se observa que el valor de la constante obtenida para el sistema O₃/PAC ($k_D = 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) es superior al de los sistemas basados en el uso O₃ ($k_D = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) o O₃/H₂O₂ ($k_D = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Estos resultados indican una mayor efectividad por parte del sistema O₃/PAC en la transformación del ozono en radicales HO·. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados presentados en la Figura 5.16, y los valores de las constantes de descomposición del ozono, se puede concluir indicando que la mayor efectividad del sistema O₃/PAC en la eliminación del SDBS del medio es debida a: i) la gran capacidad de adsorción por parte del PAC, como ya se comentó en el apartado 3.1, y ii) una mayor extensión del proceso de transformación del ozono en radicales HO·.

Debido a la baja selectividad de los radicales HO^\cdot , un parámetro muy importante que afecta a la eficacia de los sistemas de oxidación avanzada en la eliminación de contaminantes orgánicos es la presencia de especies que actúen como atrapadores de radicales en el sistema. Así, en las aguas destinadas a consumo humano, el principal agente atrapador de radicales es el anión HCO_3^- ($k_{\text{OH}} = 8.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)⁵². La concentración de este anión en las aguas superficiales suele oscilar entre 50 y 300 mg/L⁵³. En la Figura 5.17 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización del SDBS con los diferentes sistemas estudiados (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y O_3/PAC) en presencia del ión HCO_3^- ($[\text{HCO}_3^-] = 300 \text{ mg/L}$). Los resultados del consumo de ozono se han incluido en la Figura A5.9 del Apéndice.

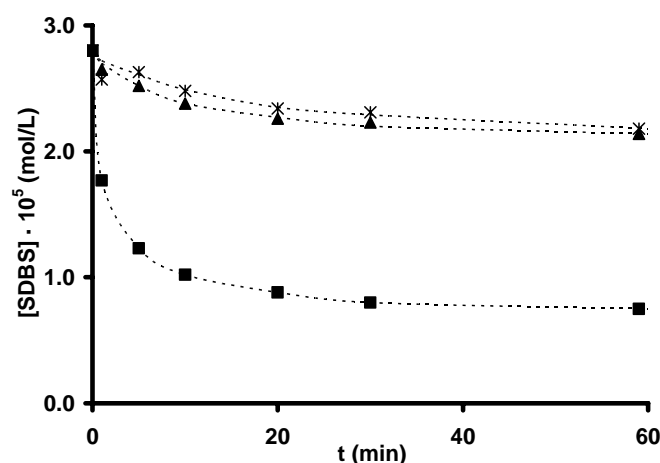


Figura 5.17. Comparación de los diferentes procesos de oxidación en la eliminación del SDBS en presencia de atrapadores de radicales. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{HCO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{PAC}] = 100 \text{ mg/L}$. (*), O_3 ; (▲), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; (■), O_3/PAC .

Al comparar los resultados presentados en la Figura 5.16 con los de la Figura 5.17 se puede observar que, independientemente del sistema considerado, la presencia de los aniones HCO_3^- en el medio reduce la velocidad de eliminación del SDBS. Estos resultados confirman que la presencia de PAC durante el proceso de ozonización del

SDBS inicia y/o promueve el proceso de transformación del ozono en radicales HO \cdot . Además, se puede deducir que la presencia de atrapadores de radicales en el sistema afecta en menor medida al sistema O $_3$ /PAC que al sistema O $_3$ /H $_2$ O $_2$. Con el fin de determinar la causa de estos resultados, se llevó a cabo la determinación de la concentración de iones HCO $_3^-$ a los 60 minutos de tratamiento para cada uno de los sistemas estudiados, observándose que para el sistema O $_3$ /PAC se producía una reducción de la concentración de HCO $_3^-$ de un 40 %, mientras que para el resto de sistemas considerados en este estudio (O $_3$, O $_3$ /H $_2$ O $_2$) la concentración de HCO $_3^-$ se mantuvo constante durante todo el proceso de ozonización. La adsorción de estos iones sobre la superficie del carbón activado, así como su neutralización por parte de los grupos ácidos superficiales del PAC, podrían justificar la reducción en la concentración de HCO $_3^-$ observada durante el proceso de ozonización. De hecho, el anión HCO $_3^-$ es utilizado para la determinación por neutralización de los grupos ácidos presentes en la superficie del carbón activado. Estos resultados podrían justificar, en parte, la menor influencia de la presencia de iones HCO $_3^-$ en el proceso de eliminación del SDBS mediante el sistema O $_3$ /PAC; lo que supone otra gran ventaja de este sistema, sobre todo con vista a su uso en el tratamiento de aguas superficiales.

Un parámetro muy importante para determinar la eficacia depurativa de un sistema de tratamiento es su capacidad para eliminar carbono orgánico disuelto (COT). En la Figura 5.18 se muestra la evolución de la concentración de COT en función del tiempo de tratamiento para cada uno de los sistemas estudiados (O $_3$, O $_3$ /H $_2$ O $_2$ y O $_3$ /PAC).

Los resultados obtenidos indican que los sistemas O $_3$ y O $_3$ /H $_2$ O $_2$ no reducen la concentración de materia orgánica disuelta, indicando que estos sistemas no tienen el potencial oxidante suficiente para provocar la transformación de la misma en CO $_2$. Sin embargo, en el caso del sistema basado en el uso conjunto de O $_3$ /PAC se puede observar que, a los 30 minutos de tratamiento, la concentración de COT se ha reducido en un

50%. Este hecho es debido, de acuerdo con los resultados presentados en la Figura 5.18, principalmente, a la adsorción de la materia orgánica disuelta sobre la superficie del carbón activado.

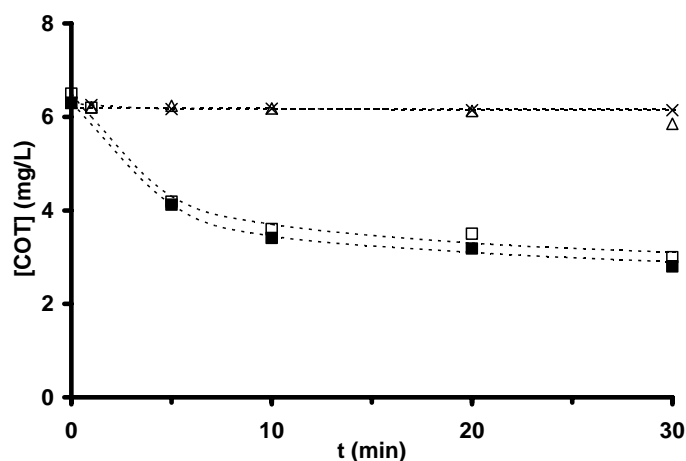


Figura 5.18. Variación del COT, en función del tiempo de tratamiento, para los distintos sistemas de tratamiento. $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{PAC}] = 100 \text{ mg/L}$ (S). (x), O₃; (Δ), O₃/H₂O₂; (□), O₃/PAC. (■), adsorción en PAC.

Finalmente, se ha estudiado la evolución de la toxicidad de los subproductos de degradación del SDBS. En la Figura 5.19 se muestran los resultados, expresados en % de inhibición de bacteria a los 15 minutos de incubación, obtenidos para los distintos sistemas de tratamiento O₃, O₃/H₂O₂ y O₃/PAC. Así, se puede observar que, aunque la toxicidad tanto del SDBS como de los subproductos de degradación es muy baja, durante el proceso del tratamiento, independientemente el sistema considerado, existe una tendencia a disminuir la toxicidad del mismo. Aunque los niveles de toxicidad son bajos, es interesante destacar que el sistema O₃/PAC resultó más eficaz que el resto; este notable rendimiento es debido, principalmente, a la capacidad adsorbente del carbón activado.

Estos resultados (Figuras 5.18 y 5.19), junto con los presentados en las Figuras 5.16 y 5.17 para los distintos sistemas de ozonización, indican que en sistema O₃/PAC: i) el carbón activado desempeña un papel iniciador/promotor en el proceso de ozonización, favoreciendo la transformación del ozono disuelto en radicales HO[•] y, por lo tanto, potenciando la degradación del SDBS, ii) la presencia de inhibidores de radicales en el medio no afecta, considerablemente, su eficacia depurativa, iii) el carbón activado en polvo actúa, además, como adsorbente, retirando materia orgánica de las aguas, y iv) la toxicidad de los subproductos de degradación generados es inferior a la del SDBS inicial.

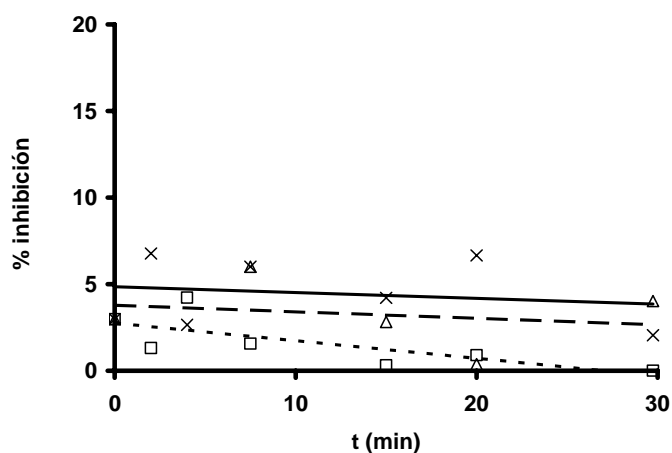


Figura 5.19. Evolución de la toxicidad del SDBS y los subproductos generados durante su ozonización en los distintos sistemas de tratamiento. [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, T 298 K, pH 7, [O₃] = 2·10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 1·10⁻⁵ M, [PAC] = 100 mg/L (S). (x),(—), O₃; (Δ),(— —), O₃/H₂O₂; (□),(----), O₃/PAC.

3.3. Aplicación del sistema O₃/PAC en la eliminación del SDBS presente en aguas superficiales destinadas a consumo humano

Con el fin de determinar la aplicabilidad del sistema O_3/PAC en la depuración de aguas destinadas a consumo humano, se llevaron a cabo experiencias de ozonización del SDBS en presencia de aguas procedentes de la presa de Rules (Granada, España). Estas aguas se caracterizan por presentar una baja concentración de materia orgánica disuelta (1 mg/L) y una baja alcalinidad de (2 meq/L). En la Figura 5.20 se representa la evolución de la concentración de SDBS en función del tiempo de tratamiento para cada uno de los sistemas estudiados (O_3 , O_3/H_2O_2 y O_3/PAC); el correspondiente consumo de ozono se muestra en la Figura A5.10.

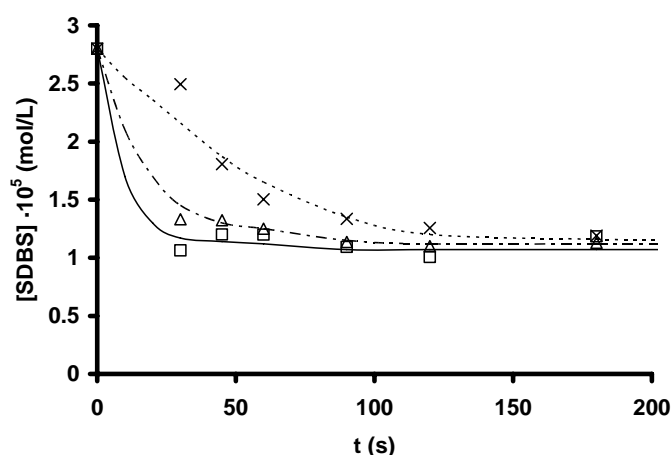


Figura 5.20 Ozonización de SDBS en aguas provenientes de la presa de Rules, Granada. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $[PAC] = 100$ mg/L (S). (x), O_3 ; (Δ), O_3/H_2O_2 ; (□), O_3/PAC .

Los resultados mostrados en la Figura 5.20 indican que la presencia de PAC o H_2O_2 durante el proceso de ozonización del SDBS en aguas reales incrementa la velocidad de eliminación del mismo, aunque en menor extensión que en el caso de agua ultrapura (Figura 5.16). Si se comparan los resultados presentados en ambas figuras, se observa que en las aguas superficiales se potencia la velocidad y el rendimiento de la eliminación de SDBS para los sistemas O_3 y O_3/H_2O_2 ; sin embargo, para el sistema

O₃/PAC, estos parámetros no se ven afectados. Este hecho se debe, fundamentalmente, a que la materia orgánica natural (NOM), presente en estas aguas, actúa como agente promotor y/o iniciador del proceso de transformación del ozono en radicales HO[•]⁴⁷. Sin embargo, debido a la gran variedad de compuestos presentes en la materia orgánica natural disuelta⁵⁴, es muy difícil identificar el papel de cada uno de ellos en este proceso y las reacciones implicadas en el mismo. Este aspecto será abordado en mayor profundidad en el Capítulo 6 de esta Tesis Doctoral.

3.4. Tratamiento del SDBS con ozono y posterior biodegradación con microorganismos

Como se comentó en la introducción de este Capítulo, la combinación de ozonización seguida de biodegradación es una alternativa que produce un aumento en la eficacia para la eliminación de los contaminantes, ya que, en la mayoría de los casos, la ozonización de los contaminantes los hace más biodegradables, transformando compuestos de alto peso molecular en otros más ligeros, y, generalmente, en otros menos tóxicos. Los resultados obtenidos tras la ozonización de SDBS y su posterior biodegradación se muestran en la Figura 5.21.

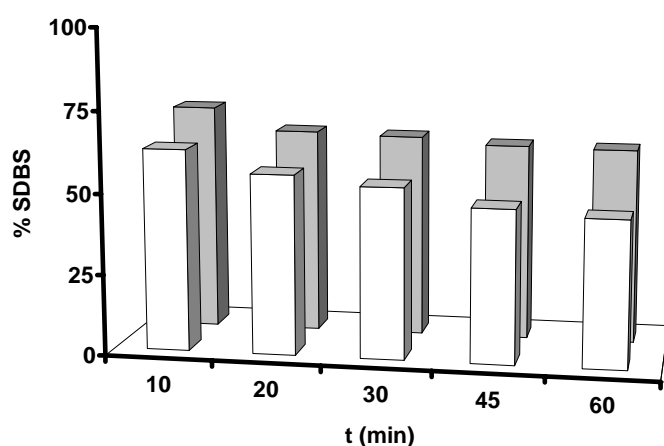


Figura 5.21. Eliminación de SDBS en los procesos de ozonización y biodegradación. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 5.7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K, $[\text{O}_3] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. (■), O_3 ; (□), O_3 + biodegradación.

En esta Figura, se puede observar que, para un tiempo de ozonización de 60 min, mediante este tratamiento combinado de ozonización y posterior biodegradación se logra una eliminación del 55% de SDBS frente al 39% que se consigue solo con ozono. La magnitud de esta mejora, debida exclusivamente al proceso de biodegradación, aumentó ligeramente con el tiempo de ozonización (Figura 5.22). Así, a medida que transcurre la ozonización, se logran generar subproductos de reacción que facilitan su asimilación y la del SDBS por parte de los microorganismos, duplicando su capacidad depurativa a los 60 minutos de tratamiento.

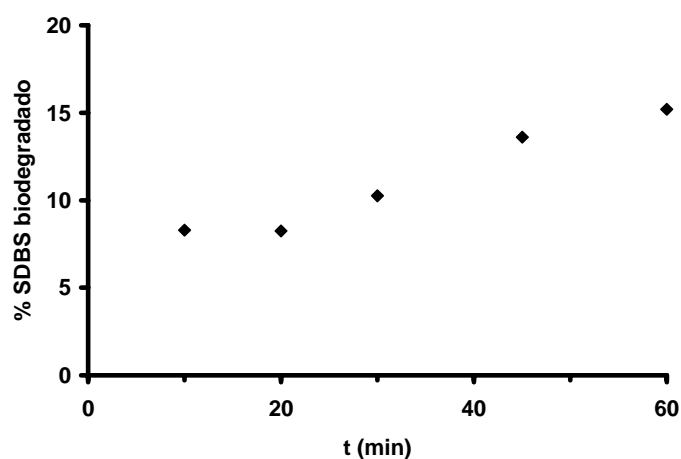


Figura 5.22. SDBS eliminado mediante su biodegradación tras distintos tiempos de ozonización previa. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 5.7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K, $[\text{O}_3] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

En la Figura 5.23 se muestran los valores de COT en los sistemas O_3 y O_3 más biodegradación. Se puede observar que la ozonización no alcanza a mineralizar la materia orgánica, mientras que mediante la posterior biodegradación si se logra una

reducción significativa del carbono orgánico total (25-50%). Este aumento de la capacidad depurativa del sistema se debe a que la ozonización del SDBS, al generar moléculas de menor peso molecular, favorece la metabolización de las especies orgánicas presentes por parte de los microorganismos eliminándolas del medio. Este efecto se acentúa con el tiempo de ozonización.

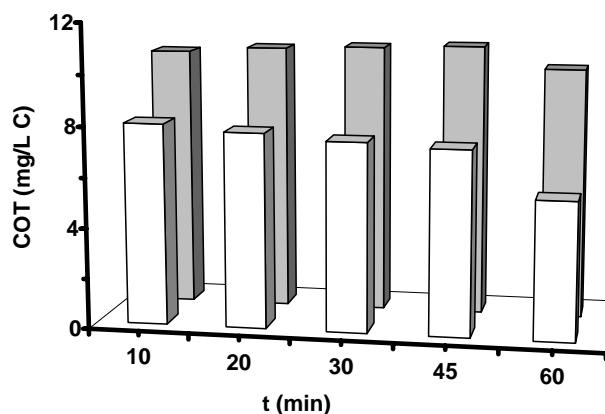


Figura 5.23. Variación del COT frente al tiempo de ozonización en los distintos sistemas de tratamiento. $[SDBS]_0 = 5.7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $[O_3] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. (■), O_3 ; (□), $O_3 + \text{biodegradación}$.

Con el fin de estudiar la influencia de la concentración de ozono en este sistema combinado, se llevaron a cabo experiencias con distintas concentraciones de ozono hasta su consumo total. En las Figuras 5.24 y 5.25 se encuentran representados los resultados obtenidos relacionados con el porcentaje de SDBS eliminado y la concentración de carbono orgánico total en el sistema, respectivamente.

De acuerdo con los datos de la Figura 5.24, tanto en el tratamiento con ozono como en el de su uso en combinación con microorganismos, se produce un aumento en la eliminación del surfactante al aumentar la dosis de ozono y, al igual que ocurrió en las experiencias comentadas anteriormente (Figura 5.23), se ha observado, para todas las

concentraciones, una reducción apreciable en el carbono orgánico disuelto tras la biodegradación. Además, la concentración de ozono si tiene una gran influencia en la capacidad de mineralizar la materia orgánica (Figura 5.26).

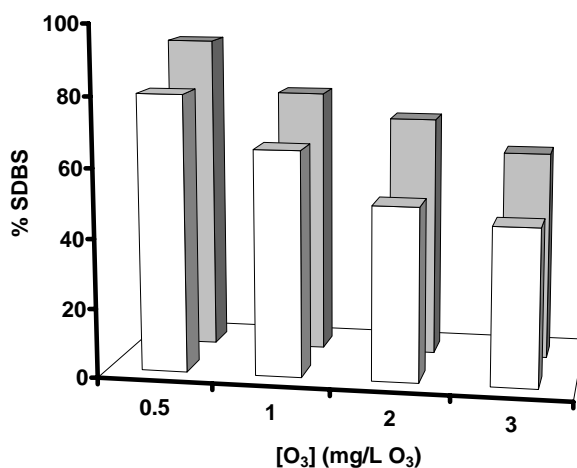


Figura 5.24. Eliminación de SDBS en los procesos de ozonización y biodegradación a distintas concentraciones de ozono. pH 7, [SDBS]₀ = $5.7 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K. (■), O₃; (□), O₃ + biodegradación.

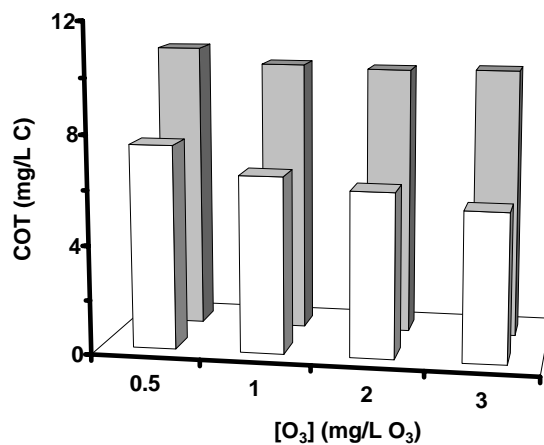


Figura 5.25. Variación del COT a distintas concentraciones de ozono. [SDBS]₀ = $5.7 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K. (■), O₃; (□), O₃ + biodegradación.

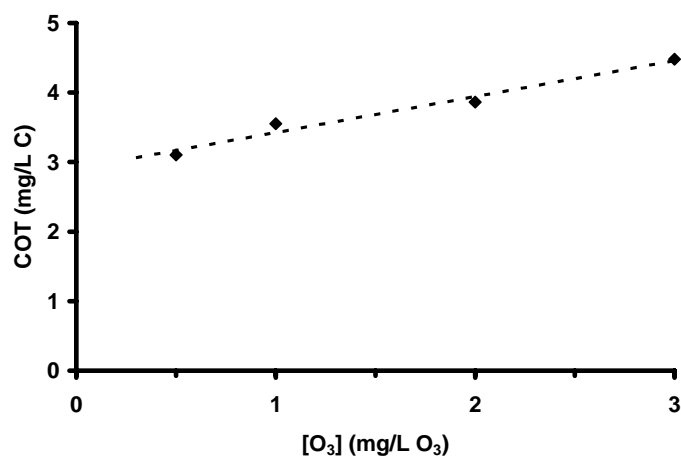


Figura 5.26. Eliminación de COT mediante biodegradación de SDBS y subproductos tras distintos tiempos de ozonización. pH 7, [SDBS]₀ = $5.7 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K.

Todos estos resultados ponen de manifiesto las ventajas derivadas del uso combinado de estas dos tecnologías, ya que su aplicación conjunta supone una mejora notable de la capacidad depurativa del sistema de tratamiento de aguas.

4. CONCLUSIONES

El estudio realizado ha demostrado 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 HO[·] en fase acuosa. 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, podrían ser las causas responsables de este comportamiento.

La actividad del PAC en el proceso de transformación del ozono en radicales HO[·] se incrementa al aumentar la concentración de ozono disuelto y la masa de carbón activado presente en el sistema. Los resultados obtenidos indican que la relación [O₃]/[PAC] es determinante en este proceso, siendo el valor óptimo 0.8 mmol O₃/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 O₃/PAC en un sistema de fácil aplicación en la depuración de aguas destinadas a consumo humano.

La 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.

La comparación del sistema O₃/PAC con los sistemas basados en el uso de O₃ y O₃/H₂O₂, en el proceso de eliminación del SDBS, mostró una mayor eficacia por parte del sistema O₃/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 HCO₃⁻ como atrapador de radicales se reduce en presencia de PAC. Estos resultados indican que el

O₃/PAC es un sistema alternativo a los procesos de oxidación comúnmente utilizados en la potabilización de las aguas (O₃, O₃/H₂O₂).

El rendimiento de los sistemas O₃ y O₃/H₂O₂ en la eliminación del SDBS aumenta, 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 HO·.

La aplicación de un tratamiento de ozono antes de llevar a cabo la biodegradación de SDBS fue muy beneficioso 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.

5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Metcalf & Eddie, Waste water Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, 3rd Edition, McGraw Hill Inc, New York (1991).
- ² Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, en Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 27, Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker: New York, 227-403 (2000).
- ³ von Gunten U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, Wat. Res., 37, 1443-1467 (2003).
- ⁴ Shawwa A.R., Smith D.W., Kinetics of microcystin LR oxidation by ozone, Ozone Sci. & Eng., 23, 161-170 (2000).
- ⁵ Rositano J., Newcombe G., Nicholson B., Sztajn bok P., Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters, Wat. Res., 35, 23-32 (2001).
- ⁶ Acero J.L., Haderlein S.H., Schmidt T., Suter MJ-F., von Gunten U., MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: Efficiency of the process and bromate formation, Env. Sci. Tech., 35, 4252-4259 (2001).
- ⁷ Glaze W.H., reaction products of ozone: A review. Env. health Perspect., 69, 151-157 (1986).
- ⁸ von Gunten U., Ozonation of drinking water. Part II. disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide and chlorine, Water Research, 37, 1469-1487 (2003).
- ⁹ Stachelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Env. Sci. Tech., 16, 676-681 (1982).
- ¹⁰ Peyton G.R., Huang F.Y., Burleson J.L., Glaze W.H., Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloethylene, Env. Sci. Tech., 16, 448-454 (1982).
- ¹¹ Glaze W.H. y Kang J.W., Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1573-1580 (1989).

- ¹² Glaze W.H., Kang J.w., Chapin D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering*, 9, 335-342 (1987).
- ¹³ Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910 (1894).
- ¹⁴ Jans U., Hoigné J., Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals, *Ozone Sci. & Eng.*, 26, 67-87 (1998).
- ¹⁵ Beltrán F.J., Rivas J., Álvarez P., Montero de Espinosa R., Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water in an activated carbon, *Ozone Sci. & Eng.*, 24, 227-237 (2002).
- ¹⁶ Ma. J., Sui M.H., Che. Z.L., Wang L.N., Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation. Activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalyst, *Ozone Sci. & Eng.*, 26, 3-10 (2004).
- ¹⁷ Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ozonation of 1,3,6-naphthalenesulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase, *Appl. Catalysis B: Env.*, 39, 319-329 (2002).
- ¹⁸ Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone, *Carbon*, 41, 303-307 (2003).
- ¹⁹ Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ozonation of naphthalenesulphonic acid in aqueous phase in presence of basic activated carbons, *Langmuir* 20, 9217-9222 (2004).
- ²⁰ Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Mondaca M.A., Zaror C.A., Effect of ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulphonic acids, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 77, 883-890 (2002).
- ²¹ Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Efficiency of activated carbon to transform ozone into $\cdot\text{OH}$ radicals: Influence of operational parameters, *Wat. Res.*, 39, 3189-3198 (2005).
- ²² Sánchez-Polo M., Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J., Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon, *Carbon*, 43, 962-969 (2005).

- ²³ Breithaupt T., Storm T., Wiesman U., Combined biological/chemical treatment of wastewaters for the mineralization of non biodegradable naphthalene-1,5-disulfonic acid., Proc. Int. Conference on Applications of Ozone at Wasser Berlin, Berlin, 23-26 (2000).
- ²⁴ Mezzanotte V., Canziani R., Sardi E., Spada L., Removal of pesticides by a combined ozonation/attached biomass process sequence, *Ozone Sci. & Eng.*, 27, 327-331 (2005).
- ²⁵ Bernal-Martínez A., Carrère H., Patureau D., Delgenés J., Ozone pre-treatment as improver of PAH removal during anaerobic digestion of urban sludge, *Chemosphere*, 68, 1013-1019 (2007).
- ²⁶ Adams C.D., Cozzens R.A., Kim B.J., Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols, *Wat. Res.*, 31, 2655-2663 (1997).
- ²⁷ Goi A., Trapido M., Tuhkanen T., A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols, *Advances in Env. Res.*, 8, 303-311 (2002).
- ²⁸ Yavich AA, Masten S.J., Use of ozonation and FBT to control THM precursor, *J. Am. Water Works Assoc.*, 95,159-71 (2003).
- ²⁹ Carlson K.H., Amy G.L., BOM removal during biofiltration, *J. Am. Water Works Assoc.*, 90,42-52 (1998).
- ³⁰ Cipparone L.A., Diehl A.C., Speitel G.E., Ozonation and BDOC removal; effect on water quality, *J. Am. Water Works Assoc.*, 89,84-97 (1997).
- ³¹ Yavich A.A., Lee K.H., Chen K.C., Pape L., Masten S.J., Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation, *Wat. Res.*, 38, 2839-2846 (2004).
- ³² Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez R., García J., Treatment of black-olive wastewaters by ozonation and aerobic biological degradation, *Wat. Res.*, 34, 3515-3522 (2000).
- ³³ Selcuk H., Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, *Dyes & Pigments*, 64, 217-222 (2005).
- ³⁴ Lin CH.K., Tsai T.Y., Liu J.CH., Chen M.CH., Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment system, *Wat. Res.*, 35, 669-704 (2001).

- ³⁵ Cokgor E.U., Alaton I.A., Karahan O., Dogruel S., Orhon D., Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent, *J. of Hazard. Materials B*, 116, 159-166 (2004).
- ³⁶ Suman Raj S., Anjaneyulu Y., Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment, *Process Biochem.*, 40, 165-175 (2005).
- ³⁷ Marco A., Esplugas S., Saun G., How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 35, 321-327 (1997).
- ³⁸ Jochimsen J.C., Jekel M.R., Hegeman W., Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater, *Water Sci. Tech.*, 35, 337-345 (1997).
- ³⁹ Saupe A., Wiesmann U., Ozonation of 2,4-dinitrotoluene and 4-nitroaniline as well as improved dissolved organic carbon removal by sequential ozonation-biodegradation, *Water Environ.l Res.*, 70, 146-154 (1998).
- ⁴⁰ Rivas J., Beltran F.J., Two-step wastewater treatment; sequential ozonation-aerobic biodegradation., *Ozone Sci. & Eng.*, 22, 617-636 (2000).
- ⁴¹ Arslan-Alaton I., Caglayan A.E., Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent, *Ecotox. & Environ. Safety*, 63, 131-140 (2006).
- ⁴² Bader H., Hoigné J., Determination of ozone in water by the indigo method: A submitted standard method, *Ozone Sci. & Eng.*, 4, 169-176 (1982).
- ⁴³ Beltrán F.J., García-Araya J.F., Álvarez P.M., Sodium dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater 1. Kinetics of decomposition by ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2214-2220 (2000).
- ⁴⁴ Acero J.L., von Gunten U., Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water, *Ozone Sci. & eng.*, 22, 305-328 (2000).
- ⁴⁵ Laine J.M., glucina R., Malleret L., Bruchet A., Baudin I., Jacangelo J.G., Assesment of membrane processe for taste and odour removal, *Water Science and Technology*, 1, 19-24 (2001).

- ⁴⁶ Cook D., Newcombe G., Sztajn bok P., The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Wat. Res.*, 35, 1325-1333 (2001).
- ⁴⁷ von Gunten U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Wat. Res.*, 37, 1443-1467 (2003).
- ⁴⁸ Buffle M.O., Schumacher J., Salhi E., Jeckel M., von Gunten U., Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation, *Wat. Res.*, 40, 1884-1894 (2006).
- ⁴⁹ Buffle M.O., Schumacher J., Meylan S., Jekel M., von Gunten U., Ozonation and advanced oxidation of wastewater: Effect of O₃ dose, pH, DOM and HO· scavengers on ozone decomposition and HO· generation, *Ozone Sci. & Eng.*, 28, 247-259 (2006).
- ⁵⁰ Leon y Leon C.A. y Radovic L.R., Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces en *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.A. Thrower, Vol. 24, Marcel Dekker: New York, 213-310 (1994).
- ⁵¹ Boehm H.P., Chemical identification of surface groups, *Advances in Catalysis*, 16, 179-274 (1966).
- ⁵² Hoigné J., Bader H., Haag W., Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. 3. Inorganic compounds and radicals, *Wat. Res.* 19, 493-498 (1985).
- ⁵³ Sawyer C.N., McCarty P.L., Parkin G.F., *Química para ingeniería ambiental*, 4th Ed., Mc Graw Hill Inc., Colombia (2000).
- ⁵⁴ Doménech X.; Peral J., *Química ambiental de sistemas terrestres*, Ed. Reverté, Barcelona (2006).

APÉNDICE
CAPÍTULO V

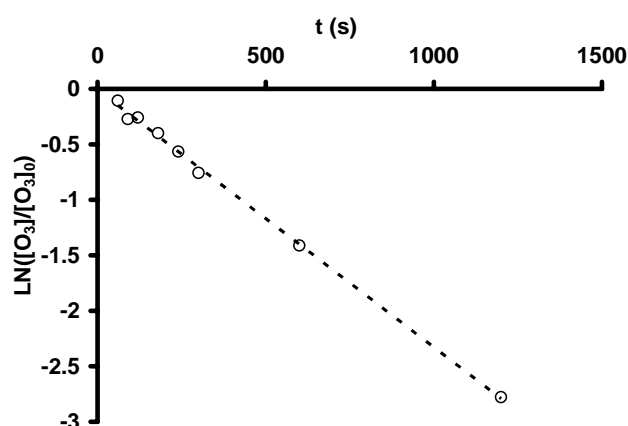


Figura A5.1. Determinación de la constante de descomposición del ozono durante la ozonización del SDBS en presencia de carbón activado granular. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[GAC] = 100$ mg/L.

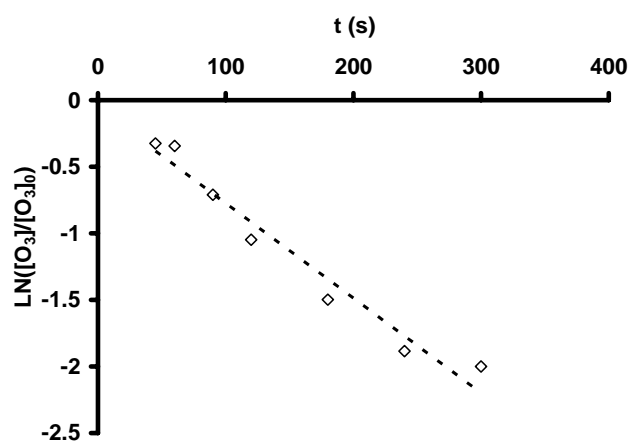


Figura A5.2. Determinación de la constante de descomposición del ozono durante la ozonización del SDBS en presencia de carbón activado en polvo. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[PAC] = 100$ mg/L.

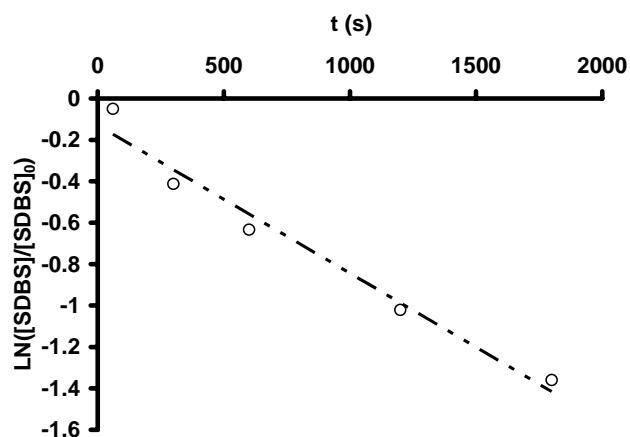


Figura A5.3. Determinación de la constante de adsorción de SDBS sobre carbón activado Sorbo en polvo. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[\text{PAC}] = 100$ mg/L.

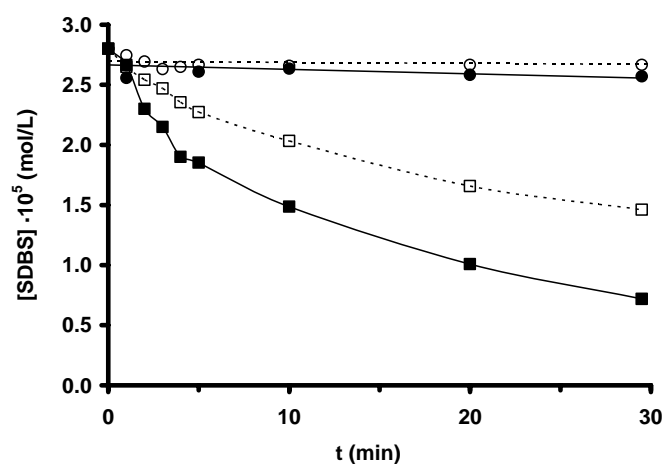


Figura A5.4. Efecto de la ozonización de los carbones activados en la adsorción de SDBS. pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M. (●), GAC sin ozonizar; (○), GAC ozonizado 10 min; (■), PAC sin ozonizar; (□), PAC ozonizado 10 min.

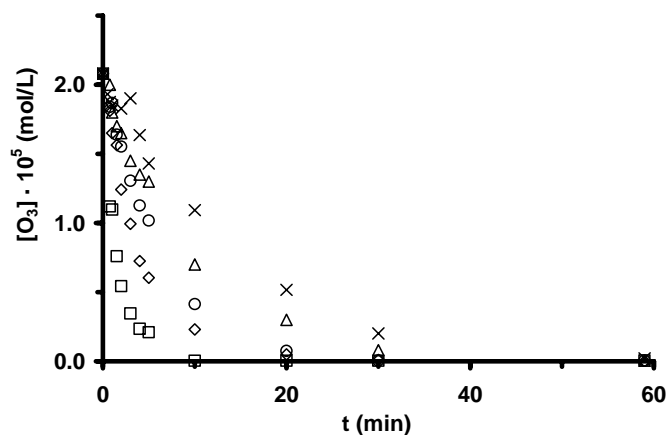


Figura A5.5. Consumo de ozono durante la eliminación de SDBS en función de la dosis de PAC suministrada. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M. (x), Sin PAC; (Δ), 2.5 mg/L; (\circ), 10 mg/L; (\diamond), 25 mg/L; (\square), 100 mg/L.

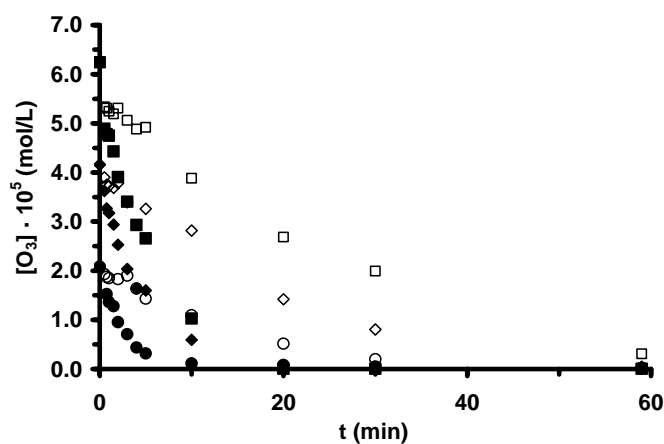


Figura A5.6. Consumo de ozono durante la eliminación de SDBS en función de la dosis de ozono suministrada en los sistemas O_3 y O_3/PAC . pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[PAC] = 25$ mg/L, T 298 K. (\circ), $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M; (\diamond), $[O_3] = 4 \cdot 10^{-5}$ M; (\square), $[O_3] = 6 \cdot 10^{-5}$ M; (\bullet), PAC, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M; (\blacklozenge), PAC, $[O_3] = 4 \cdot 10^{-5}$ M; (\blacksquare), PAC, $[O_3] = 6 \cdot 10^{-5}$ M.

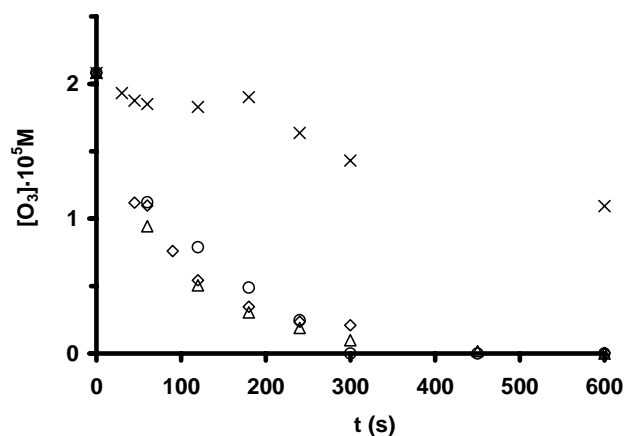


Figura A5.7. Consumo de ozono durante la eliminación de SDBS en función de la química superficial del carbón activado. pH 7, [SDBS]₀ = $2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, [O₃] = $2 \cdot 10^{-5}$ M., [PAC]=100 mg/L. (x), Sin PAC; (o), W; (Δ), M; (◇), S.

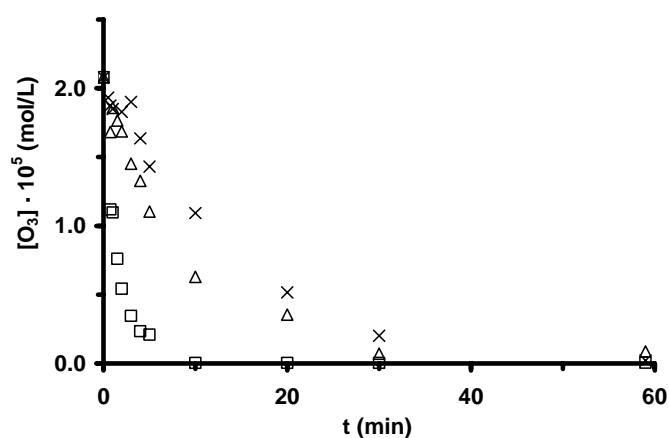


Figura A5.8. Consumo de ozono durante la eliminación de SDBS en función de los diferentes procesos de ozonización. pH 7, [SDBS]₀ = $2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, [O₃] = $2 \cdot 10^{-5}$ M, [H₂O₂] = $1 \cdot 10^{-5}$ M, [PAC] = 100 mg/L. (x), O₃; (Δ), O₃/H₂O₂; (□), O₃/PAC.

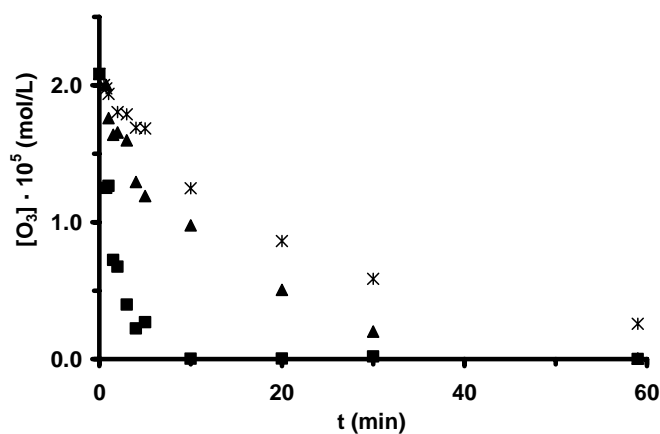


Figura A5.9. Consumo de ozono durante la eliminación de SDBS en función de los diferentes procesos de ozonización en presencia de atrapadores de radicales. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $[HCO_3^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $[PAC] = 100$ mg/L. (*), O₃; (▲), O₃/H₂O₂; (■), O₃/PAC.

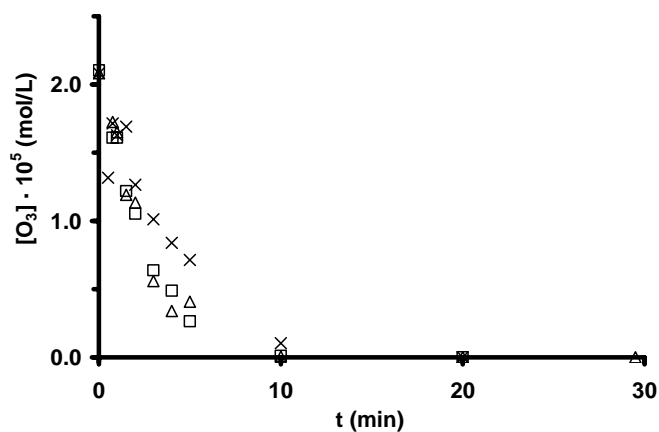


Figura A5.10. Consumo de ozono durante la eliminación de SDBS en función de los diferentes procesos de ozonización en aguas provenientes de la presa de Rules, Granada. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $[PAC] = 100$ mg/L. (x), O₃; (Δ), O₃/H₂O₂; (□), O₃/PAC.

CAPÍTULO VI

Influencia de la materia húmica presente en
el medio en la ozonización del
dodecilsulfonato sódico

1. INTRODUCCIÓN

La existencia de contaminantes refractarios a los métodos convencionales (físico-químicos y biológicos) de tratamiento de aguas ha despertado el interés por utilizar ozono y los procesos de oxidación avanzada (POAs) para degradar contaminantes orgánicos en disolución acuosa¹⁻³.

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 humana⁴⁻⁶. Las concentraciones en las que se encuentran estos compuestos en las aguas naturales oscilan entre 0.3 y 3 mg/L, y, aunque esta materia orgánica se caracteriza por no tener una estructura bien definida, se considera que es una mezcla de ácidos húmicos y fúlvicos que dan lugar a macromoléculas de elevado peso molecular⁷.

En la Figura 6.1 se muestran las estructuras de las moléculas de los ácidos gálico y tánico; el ácido gálico se considera como la unidad básica de los ácidos hidrofílicos, derivados de la descomposición de los taninos, que constituyen el 40% de la materia orgánica natural presente en las aguas superficiales. El 60% restante corresponde a ácidos húmicos y fúlvicos, compuestos que representan la fracción soluble en medio alcalino del humus generado tras la transformación de la lignina. Aunque no presentan una estructura definida, las características más importante de los ácidos húmicos (Figura 6.2) son: 1) un elevado peso molecular (10^4 - 10^5 g/mol), 2) un alto contenido en carbono (50-60%), y 3) la presencia de gran cantidad de grupos carboxilos y fenólicos.

Cabe destacar que no existe ninguna publicación relacionada con la influencia de la materia orgánica natural en los procesos de ozonización del SDBS; por ello, se ha considerado interesante analizar el papel que desempeñan distintos componentes de la materia húmica (ácido gálico, ácido tánico y ácido húmico) durante el proceso de eliminación de este surfactante mediante ozono y los procesos de oxidación avanzada basados en los sistemas O_3/H_2O_2 , O_3 /carbón activado granular (GAC) y O_3 /carbón activado en polvo (PAC). Además, se han estudiado la influencia de las variables experimentales, el mecanismo de reacción, así como la cinética de los procesos involucrados en cada sistema.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Todos los reactivos utilizados (dodecilbencensulfonato sódico (SDBS), tetranitrometano (TNM), ácido 4-clorobenzoico (pCBA), ácido gálico (GAL), ácido tánico (TAN), ácido húmico (HUM), índigo, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, hidróxido potásico y peróxido de hidrógeno) son de calidad reactivo o para análisis. Las disoluciones se prepararon con agua desionizada. La disolución madre de ozono se obtuvo burbujeando una corriente de oxígeno y ozono a través de agua desionizada enfriada en un baño de hielo. La concentración de ozono resultante fue, aproximadamente, de 0.4 mM (20 mg/L).

Para llevar a cabo las experiencias de ozonización del SDBS en presencia de carbón activado, se usó el carbón comercial S. Las propiedades químicas y texturales de este carbón se encuentran recogidas en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Caracterización química y textural del carbón activado S.

| S_{N_2} (m ² /g) | S_{ext} (m ² /g) | V_2 (cm ³ /g) | V_3 (cm ³ /g) | Cenizas (%) | pH _{PZC} | Grupos ácidos (μeq/g) | Grupos básicos (μeq/g) |
|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1225 | 46.9 | 0.044 | 0.481 | 6.07 | 12.1 | 271 | 1285 |

Este carbón, como se indicó en el Capítulo 5, es un buen iniciador/promotor del proceso de transformación del ozono en radicales HO[·] ¹³⁻¹⁴; esto, junto con su elevada capacidad de adsorción, hace que sea un carbón muy efectivo en el sistema de tratamiento O₃/carbón activado. Además, sus propiedades adsorbentes, hacen que sea un carbón activado de amplio uso en la potabilización de aguas.

2.1. Metodología experimental

El ozono se generó, a partir de oxígeno, mediante un ozonizador OZOKAV con una capacidad máxima de 76 mg/min. El reactor utilizado es de 1 L de volumen y consta de un dispensador para llevar a cabo la toma de muestras. Con el fin de mantener la temperatura constante en el reactor durante las experiencias de ozonización (25 °C), el reactor fue introducido en un baño termostático.

En cada experimento, el reactor se llenó con un 1 L de disolución reguladora del pH deseado con una concentración de SDBS de $2.87 \cdot 10^{-5}$ M. Este pH se consiguió adicionando la cantidad adecuada de ácido fosfórico (50 mM) e hidróxido sódico (0.01 M) a la disolución acuosa. A esta disolución se adicionó la dosis adecuada (1 mg/L) de ácido gálico (GAL), tánico (TAN) o húmico (HUM) y, en determinados experimentos, la dosis adecuada de carbón activado granular (GAC, 25 mg/L), carbón activado en polvo (PAC, 25 mg/L) o H₂O₂ ($3.12 \cdot 10^{-5}$ M). A continuación, se añadió una alícuota de la disolución de ozono al reactor en agitación. El reactor, con la disolución de SDBS, se

mantuvo a una temperatura constante de 25 °C, en un baño termostático, durante la ozonización. A intervalos regulares de tiempo, fueron retiradas varias muestras del reactor para evaluar la concentración de SDBS y la concentración de ozono disuelto.

Las cinéticas de adsorción de GAL, TAN y HUM sobre el carbón activado granular (GAC) y en polvo (PAC) se obtuvieron añadiendo 0.25 g de carbón activado a un 1 L de disolución con 10 mg/L de ácido (GAL, TAN y HUM), a una temperatura constante de 298 K. Las cinéticas de adsorción del SDBS sobre el carbón activado, en presencia de GAL, TAN y HUM, se determinaron adicionando 0.25 g de GAC o PAC a 1 L de disolución de SDBS $2.87 \cdot 10^{-4}$ M y 10 mg/L del ácido correspondiente. A intervalos regulares de tiempo se determinó la concentración de SDBS presente en el sistema.

En determinados experimentos se saturó carbón activado con TAN; para ello, se pusieron en contacto 0.5 g de carbón activado (granular o en polvo) con 500 mL de una disolución de TAN (1000 mg/L) durante 7 días, a 25 °C, en matraz Erlenmeyer. De acuerdo con la reducción de la concentración de TAN en la disolución, las muestras resultantes de carbón activado adsorbieron 96 mg TAN/g de carbón activado granular y 721 mg TAN/g de carbón activado en polvo.

2.3. Métodos analíticos

2.3.1. Determinación del pH

El pH de las disoluciones fue determinado, a temperatura ambiente, utilizando un pH-metro CRISON, modelo microPH 2002, que fue calibrado con disoluciones tampón de referencia de pH 4 y 7.

2.3.2. Determinación de la concentración de ozono

El ozono disuelto fue analizado empleando el método del índigo (trisulfonato potásico de índigo)¹⁵. La determinación de la absorbancia se llevó a cabo midiendo a 600 nm ($\epsilon=20.000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) con un espectrofotómetro Genesys 5.

2.3.3. Determinación del dodecilsulfonato sódico y el ácido paraclorobenzoico

La determinación del dodecilsulfonato sódico (SDBS) y el ácido paraclorobenzoico (pCBA) se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo WATERS modelo ALLIANCE 2690. Se empleó una columna Nova-Pak C₁₈ (4 μm tamaño de poro y 150·3.9 mm de diámetro interno).

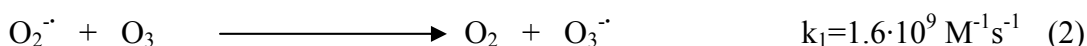
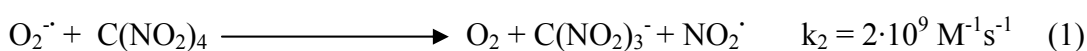
Los detalles experimentales para la determinación del SDBS se han expuesto en el apartado 2.3.3 del Capítulo 5.

Las concentraciones de pCBA se determinaron por HPLC-UV en régimen isocrático. La fase móvil contenía un 45% H₃PO₄ (10⁻² M) y 55% de metanol, con un flujo de 1 mL/min. La longitud de onda empleada para detectar el pCBA fue de 234 nm.

2.3.4. Determinación de los ácidos gálico, tánico, húmico y los radicales superóxido

La determinación de los ácidos GAL, TAN y HUM se realizó espectrofotométricamente (GAL (268.5 nm), TAN (275 nm) y HUM (260 nm)) usando un espectrofotómetro Genesys 5.

La detección de los radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$) formados se llevó a cabo mediante su reacción con tetranitrometano (Reacción 1), determinando el anión formado ($C(NO_2)_3^-$ (NF⁻), ϵ (350 nm) = 15000 M⁻¹cm⁻¹)¹⁶.



Para minimizar la extensión en que se produce la reacción del radical $O_2^{\cdot-}$ con el ozono (Reacción 2), se dispuso una concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M de tetranitrometano, de forma que la fracción de radicales $O_2^{\cdot-}$ que reaccionan con el ozono es ≤ 0.01 . (Ecuación I):

$$f_{O_2^{\cdot-}} = \frac{k_1 [O_3]}{k_1 [O_3] + k_2 [C(NO_2)_4]} = 0.01 \quad (I)$$

2.3.5. Caracterización de los carbones activados

Las técnicas y métodos empleados para llevar a cabo la caracterización química y textural del carbón activado utilizado se encuentran descritas en detalle en el Capítulo 2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los resultados más importantes obtenidos en la ozonización del SDBS en presencia de distintos componentes de la materia orgánica natural (GAL, TAN y HUM), y el estudio de la influencia de los parámetros operacionales (dosis de ozono, dosis de NOM y pH del medio) en dicho proceso.

3.1. Influencia de los ácidos gálico, tánico y húmico en la velocidad de eliminación del SDBS mediante el uso exclusivo de ozono

En la Figura 6.3 y Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización del SDBS a pH 7, en presencia y ausencia de GAL, TAN y HUM, en función de la exposición del sistema al ozono; este parámetro indica la cantidad de ozono presente en el sistema a diferentes tiempos de tratamiento¹⁷. Estos resultados indican que la adición de 1 mg/L de cualquiera de estos ácidos al sistema incrementa la velocidad de oxidación del SDBS y aumenta el valor de la constante de descomposición del ozono (k_D), determinada mediante un modelo cinético de primer orden. Debido a la baja reactividad del SDBS frente al ozono ($k_{O_3} = 3.68 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)¹⁸, los resultados presentados (Figura 6.3 y A6.1) podrían indicar que la presencia de estos ácidos durante el proceso de ozonización del SDBS produce un incremento en la velocidad de transformación del ozono en radicales HO·, los cuales serían los responsables del incremento en la degradación del SDBS.

Tabla 6.2. Parámetros obtenidos del proceso de ozonización del SDBS en presencia y ausencia de NOM (pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{O}_3] = 6.24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

| [NOM] | [NOM] (mg/L) | $k_D \text{ O}_3$ $\cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $\Delta[\text{SDBS}]/\Delta[\text{O}_3]^*$ |
|------------|-----------------|---|--|
| - | 0 | 53 | 0.51 |
| GAL | 1 | 157 | 0.32 |
| TAN | 1 | 167 | 0.27 |
| HUM | 1 | 90 | 0.44 |

* A los 10 minutos de tratamiento

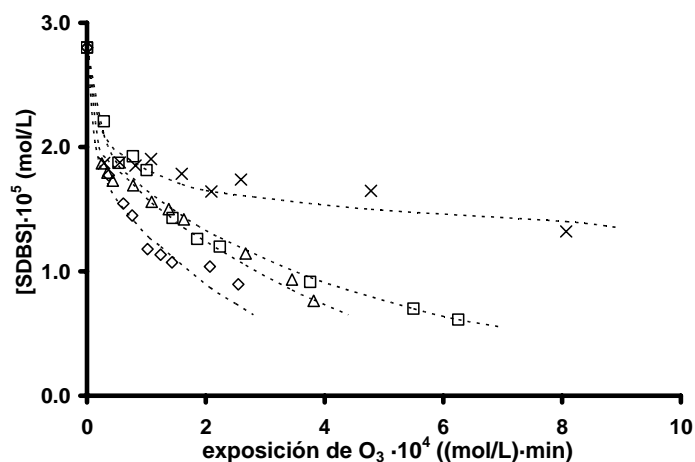


Figura 6.3. Eliminación del SDBS en presencia y ausencia de NOM. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[O_3] = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[NOM] = 1$ mg/L, T 298 K. (X), O_3 ; (\diamond), O_3/GAL ; (\triangle), O_3/TAN ; (\square), O_3/HUM .

Con el fin de confirmar la generación de radicales $HO\cdot$, debido a la adición de materia húmica al medio, se llevaron a cabo experiencias de ozonización del SDBS en presencia de aniones bicarbonato. Los resultados obtenidos para el caso del TAN se muestran en la Figura 6.4 a modo de ejemplo.

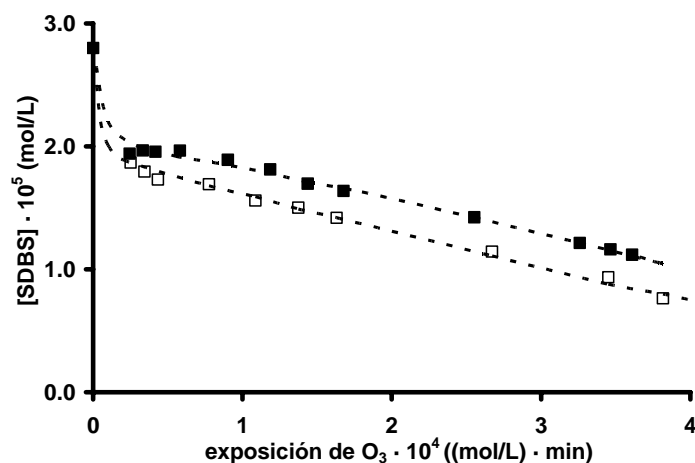


Figura 6.4. Eliminación del SDBS en presencia y ausencia de bicarbonatos. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[TAN]_0 = 1$ mg/L, T 298 K. (\square), sin HCO_3^- (\blacksquare), $[HCO_3^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ M.

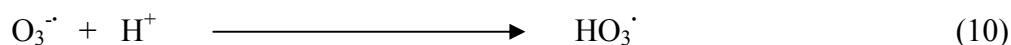
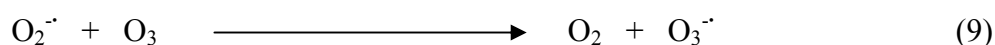
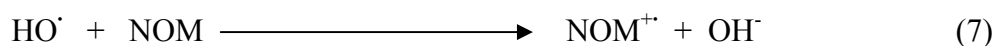
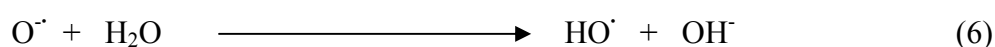
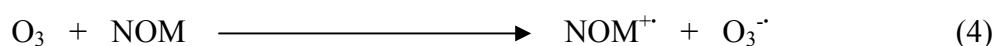
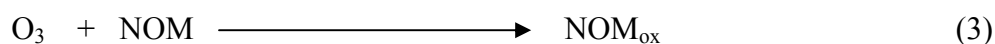
El anión bicarbonato es un importante agente atrapador de radicales HO \cdot ($k_{OH} = 8.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)¹⁹ que está presente, habitualmente, en las aguas destinadas a consumo humano. Los resultados presentados en la Figura 6.4 muestran que la presencia de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de HCO $_3^-$ es suficiente para reducir la eficiencia de la ozonización del SDBS en presencia de TAN, confirmando que el TAN favorece la generación de radicales HO \cdot en el medio.

Un parámetro característico de este sistema de tratamiento es $\Delta[\text{SDBS}]/\Delta[\text{O}_3]$, éste representa la eficacia del sistema en la eliminación del SDBS en función del ozono consumido. Cuando se determinó dicho parámetro en presencia y ausencia de GAL, TAN y HUM (Tabla 6.2) se observó que la presencia de estos ácidos reduce la eficacia del sistema, disminuyendo el valor de este parámetro de 0.51 a 0.32, en presencia de GAL, a 0.27, en presencia de TAN, y a 0.44, en presencia de HUM. Estos resultados indican que la mayor velocidad de oxidación del SDBS observada al llevar a cabo su ozonización en presencia de GAL, TAN y HUM (Figura 6.3) conlleva un gran incremento en el consumo de ozono.

Algunos autores²⁰ han propuesto que el mecanismo por el cual la materia orgánica natural (NOM) favorece el proceso de transformación del ozono en radicales HO \cdot implica la generación de radicales O $_2^-$ en el medio (Reacciones 3 – 11).

La reacción directa entre el ozono y la materia húmica (Reacciones 3 y 4) es atribuida, principalmente, a la interacción entre el ozono y los anillos aromáticos presentes en las moléculas de dicha materia. De esta forma, el ozono puede ser consumido en la oxidación de la materia húmica (Reacción 3), o bien, en la generación del radical O $_3^-$ (Reacción 4), de forma parecida a como ocurre con el fenol²¹. La descomposición de este radical a través de las sucesivas reacciones radicalarias (Reacciones 4-6) provocaría la generación de radicales HO \cdot en el medio. La gran reactividad de la materia húmica

frente a los radicales HO[•] generados (Reacciones 7-11) provoca la aparición de radicales O₂^{•-} en el medio. Estos radicales reaccionan rápidamente frente al ozono potenciando su descomposición (Reacciones 9-11). A la vista de este mecanismo, sería interesante verificar experimentalmente las reacciones involucradas en nuestro sistema.



Los resultados presentados en la Figura 6.3 y Tabla 6.2 indican que la velocidad de degradación del SDBS aumenta al reducir el tamaño de la molécula del ácido presente. Estos resultados parecen indicar que, al aumentar el tamaño de la molécula de NOM, la Reacción 3 está potenciada frente a la Reacción 4. Con el fin de confirmar esta observación, se llevó a cabo la determinación de la concentración de radicales O₂^{•-} en el medio, de acuerdo con el método propuesto por Flyunt et al. y expuesto en el apartado 2.3.4. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.5.

Estos resultados indican que la concentración de radicales O₂^{•-} experimenta un incremento considerable al llevar a cabo la ozonización del SDBS en presencia de GAL, TAN y HUM. Así, a modo de ejemplo, para el HUM se observó un incremento del 100% en la concentración de radicales O₂^{•-} para una exposición de ozono de 2.6·10⁻⁴ (mol/L)·min. El incremento en la concentración de radicales O₂^{•-} observada explica, de

acuerdo con las reacciones 3-11, el aumento en el valor de k_D (Tabla 6.2) y la mayor velocidad de oxidación del SDBS observada (Figura 6.3) en presencia de los distintos componentes de la materia húmica estudiados. Además, es interesante destacar que la concentración de estos radicales es mucho mayor en el caso del GAL, confirmando el hecho de que, al aumentar el peso molecular del componente de la materia húmica, la cinética de la Reacción 3 está favorecida frente a la Reacción 4. Como se ha podido comprobar, la ozonización del SDBS en presencia de estos constituyentes de la materia orgánica natural se puede considerar un proceso de oxidación avanzada en el que se produce una alta concentración de radicales HO^\bullet al inicio del tratamiento.

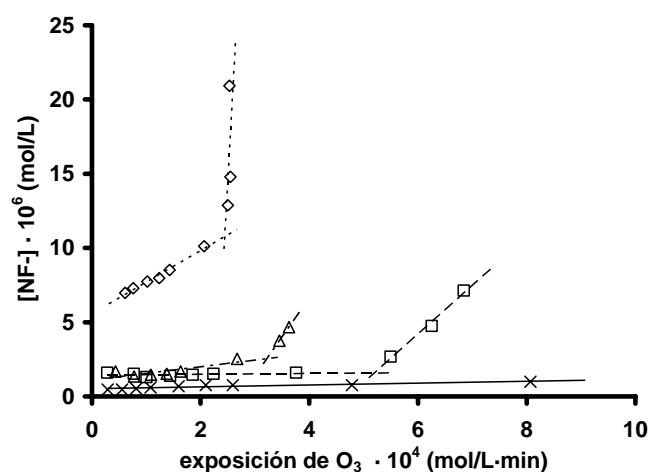


Figura 6.5. Concentración de radicales $O_2^{\bullet-}$ en función de la exposición del sistema al ozono. $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[NOM] = 1$ mg/L, pH 7, T 298 K. (X), O_3 ; (◇), O_3/GAL ; (△), O_3/TAN ; (□), O_3/HUM .

Los resultados de la Figura 6.5 muestran que se pueden distinguir dos tramos lineales en la producción de radicales $O_2^{\bullet-}$ durante el proceso de ozonización del SDBS en presencia de los diferentes componentes de la materia húmica, observándose una exposición de ozono mínima a partir de la cual la concentración de estos radicales se incrementa considerablemente. Además, se observa que, a bajos valores de exposición de ozono, las concentraciones de radicales $O_2^{\bullet-}$ detectadas son bajas, por lo que, éstos

radicales no podrían ser los principales responsables de la descomposición inicial del ozono en radicales HO \cdot y, por lo tanto, de la elevada velocidad de degradación inicial del SDBS (Figura 6.3). La fase inicial de la ozonización de microcontaminantes en presencia de materia orgánica natural ha sido estudiada por Buffle y col.^{22,23}. En estas investigaciones se ha demostrado que las cinéticas de descomposición del ozono durante la fase inicial (10-20 s) son muy superiores a las de la segunda fase (a tiempos de reacción superiores a 20 s), donde generalmente se comporta de acuerdo a una cinética de primer orden. Además, los resultados obtenidos por Buffle y col.^{22,23} mostraron que la adición de especies atraparoras de radicales HO \cdot no provocó una reducción de la descomposición del ozono durante la fase inicial. Este hecho indica que la fase inicial no está controlada por la reacción autocatalítica en cadena que es responsable de la descomposición del ozono durante la segunda fase (reacciones 7-11). Así, se ha sugerido que la fase inicial está controlada por la reacción directa del ozono con las especies de la materia orgánica^{22,23} (Reacciones 3-6).

A continuación, con objeto de relacionar la generación de radicales O $_2^{\cdot-}$ con la formación de radicales HO \cdot , se llevó a cabo la ozonización de pCBA en presencia de GAL, TAN y HUM (Figura A6.2). El pCBA se caracteriza por presentar una baja reactividad frente al ozono ($k_{O_3} = 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y una elevada reactividad frente a los radicales HO \cdot ($k_{OH} = 5.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), convirtiéndolo en un compuesto ideal para la detección de radicales HO \cdot en el medio. En estos experimentos se añadió la dosis adecuada de t-BuOH (un atrapador de radicales) para evitar un consumo excesivamente rápido del pCBA. La Figura 6.6 muestra, a modo de ejemplo, la variación de pCBA en función de la concentración de radicales O $_2^{\cdot-}$, para un mismo tiempo de tratamiento del SDBS, en presencia del ácido tánico. Resultados similares se han observado para GAL y HUM (Figuras del Apéndice A6.3 y A6.4).

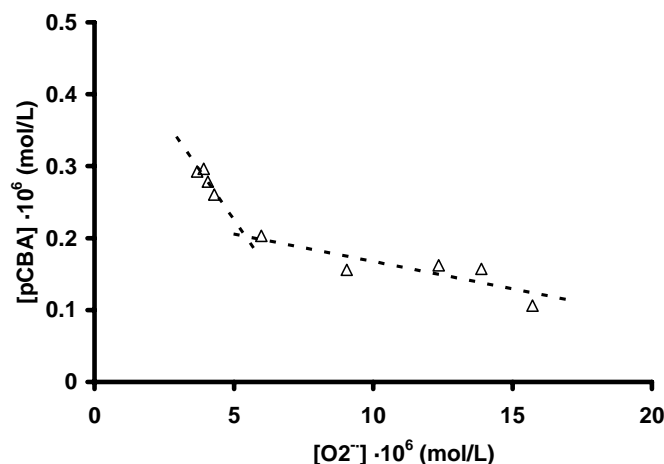


Figura 6.6. Concentración de pCBA en función de la concentración de radicales superóxido generados durante la ozonización con ácido tánico. pH 7, T 298 K, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[TAN]_0 = 1$ mg/L, $[tBuOH]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ M.

En la Figura 6.6 se observan dos tramos lineales: i) al comienzo, tiene lugar un rápido incremento en la eliminación de pCBA debido a la elevada concentración de radicales HO[·], a pesar de que la concentración de radicales O₂^{·-} no varía significativamente, ii) en el segundo tramo, la degradación de pCBA es mucho más lenta para concentraciones de radicales O₂^{·-} superiores a 5 μM, lo que indica una disminución en la generación de los radicales HO[·] conforme aumenta la concentración de radicales O₂^{·-}. Estos resultados confirman que los ácidos GAL, TAN y HUM promueven la generación de radicales HO[·] por dos vías, siendo las reacciones 3-6 las más importantes cuando la exposición del sistema al ozono es baja, mientras que las reacciones 3-11 gobernarían el proceso cuando la exposición al ozono del contaminante es elevada.

3.1.1. Influencia de la concentración de ozono

Un parámetro a considerar en los tratamientos basados en el uso de ozono es la concentración de este agente oxidante en el sistema^{20,24}. En la Figura 6.7 y la Tabla 6.3

se presentan, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos en la ozonización del SDBS, en presencia de TAN a distinta concentración inicial de ozono. Los resultados del consumo de ozono se han incluido en la Figura A6.5.

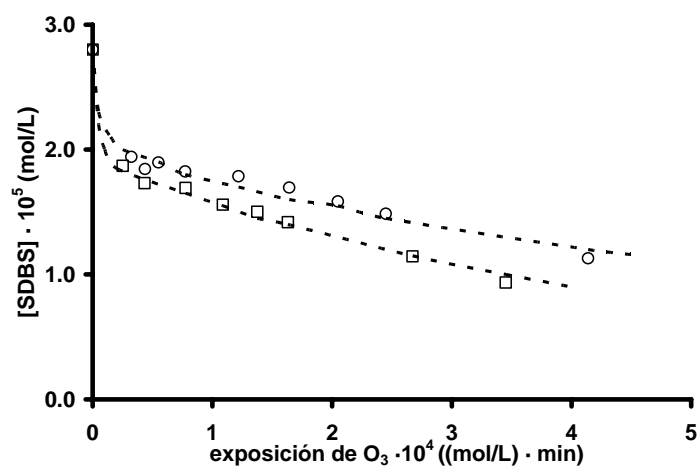


Figura 6.7. Influencia de la dosis de ozono en la eliminación del SDBS. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[TAN]_0 = 1$ mg/L, T 298 K. (□), $6.24 \cdot 10^{-5}$ M; (○), $8.32 \cdot 10^{-5}$ M.

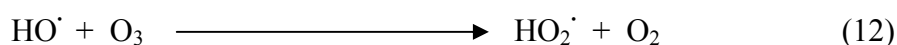
Tabla 6.3. Parámetros obtenidos en el proceso de ozonización del SDBS en presencia de TAN a distintas concentraciones iniciales de ozono (pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[TAN]_0 = 1$ mg/L, T 298K).

| [TAN] (mg/L) | [O ₃] ·10 ⁵ (M) | k _D O ₃ ·10 ⁴ (s ⁻¹) | Δ[SDBS]/Δ[O ₃] [*] |
|-----------------|---|--|---|
| 1 | 6.24 | 167 | 0.27 |
| 1 | 8.32 | 198 | 0.22 |

* A los 10 minutos de tratamiento

Los resultados obtenidos muestran que un aumento en la concentración inicial de ozono en disolución supone un aumento de la constante de velocidad de descomposición del

ozono (Tabla 6.3). Estos resultados parecen indicar que tiene lugar un incremento en la transformación del ozono en radicales HO \cdot . Esta hipótesis se verificó determinando la concentración de radicales O $_2^{\cdot-}$, la cual se incrementó en un 21% cuando la concentración de ozono aumentó un 33%. Sin embargo, el ligero aumento del valor de k_D (Tabla 6.3) no queda reflejado en un incremento en la degradación del SDBS (Figura 6.7). Este hecho puede explicarse por el consumo de radicales HO \cdot (generados en la reacción O $_3$ /TAN) por reacción directa con el ozono (Reacción 12).



Esta reacción es muy rápida (los valores de constante de velocidad encontrados en bibliografía^{25,26} están comprendidos entre $1\cdot 10^8$ y $3\cdot 10^9$ M $^{-1}$ s $^{-1}$) y produce un gran consumo de radicales HO \cdot y ozono presentes, disminuyendo, de esta forma, la capacidad oxidante del sistema. Los valores del parámetro $\Delta[\text{SDBS}]/\Delta[\text{O}_3]$ (Tabla 6.3) están de acuerdo con lo expuesto anteriormente; así, este parámetro disminuye al incrementar la concentración de ozono, indicando que la eficiencia en la eliminación del SDBS no se potencia con el incremento en la dosis de ozono.

3.1.2. Influencia de la concentración de materia orgánica presente

El mecanismo por el cual la materia orgánica natural incrementa la transformación de ozono en radicales HO \cdot se ha estudiado con mayor profundidad realizando experiencias de ozonización del SDBS en presencia de concentraciones crecientes de TAN. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.8 y la Tabla 6.4.

Estos resultados indican que un incremento en la concentración de TAN conlleva un aumento en la eliminación de SDBS y en la constante de descomposición del ozono, k_D . Estos resultados pueden producirse por: i) un aumento en la extensión de las reacciones

5-6 y 10-11, debido a un mayor consumo de O_3 para reaccionar con el TAN (Reacción 4) antes que con los radicales HO^\cdot (Reacción 12), y ii) una mayor concentración de radicales $O_2^{\cdot-}$ en el medio, debido a un mayor efecto por parte del TAN como agente atrapador de radicales HO^\cdot (Reacción 7), que, posteriormente, pueden descomponer a su vez hasta generar HO^\cdot (Reacciones 7-11). Este segundo apartado ha sido confirmado tras comprobarse que, a los 10 minutos de tratamiento, la concentración de radicales $O_2^{\cdot-}$ se incrementó en un 400% al triplicar la concentración de TAN en el sistema (Figuras A6.6 y A6.7).

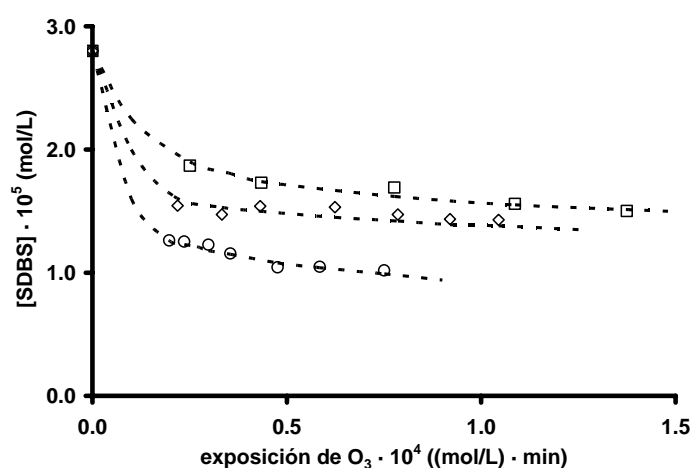


Figura 6.8. Influencia de la concentración de ácido tánico en la eliminación de SDBS. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M. (\square), 1 mg/L; (\diamond), 2 mg/L; (\circ), 3 mg/L.

Tabla 6.4. Parámetros obtenidos en el proceso de ozonización del SDBS a distintas concentraciones de TAN (pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M).

| [NOM] (mg/L) | $[O_3]$ $\cdot 10^5$ (M) | $k_D O_3$ $\cdot 10^4$ (s^{-1}) | $\Delta[SDBS]/\Delta[O_3]^*$ |
|-----------------|-----------------------------|--|------------------------------|
| 1 | 6.24 | 167 | 0.27 |
| 2 | 6.24 | 304 | 0.22 |
| 3 | 6.24 | 444 | 0.29 |

* A los 10 minutos de tratamiento

Es importante indicar que, si se comparan los valores del parámetro $\Delta[\text{SDBS}]/\Delta[\text{O}_3]$ (Tabla 6.4), una mayor concentración de TAN en nuestro sistema no mejoró la eficiencia del mismo en la eliminación de SDBS respecto al consumo de ozono, pues se observan valores similares en los tres casos. Los resultados mostrados parecen confirmar que la presencia de TAN durante la oxidación del SDBS incrementa el consumo directo de ozono mediante las reacciones 3-4. Este proceso acelera la descomposición del ozono y favorece la generación de radicales HO^\cdot , lo que resulta en una eliminación más rápida del SDBS pero no más eficiente.

Se ha relacionado la concentración de TAN adicionada al sistema con: i) la constante de la velocidad de degradación del ozono, k_D (Figura 6.9a), y ii) la constante de velocidad de degradación del SDBS, k_{SDBS} (Figura 6.9b); ambas constantes determinadas mediante un modelo cinético de pseudoprimer orden.

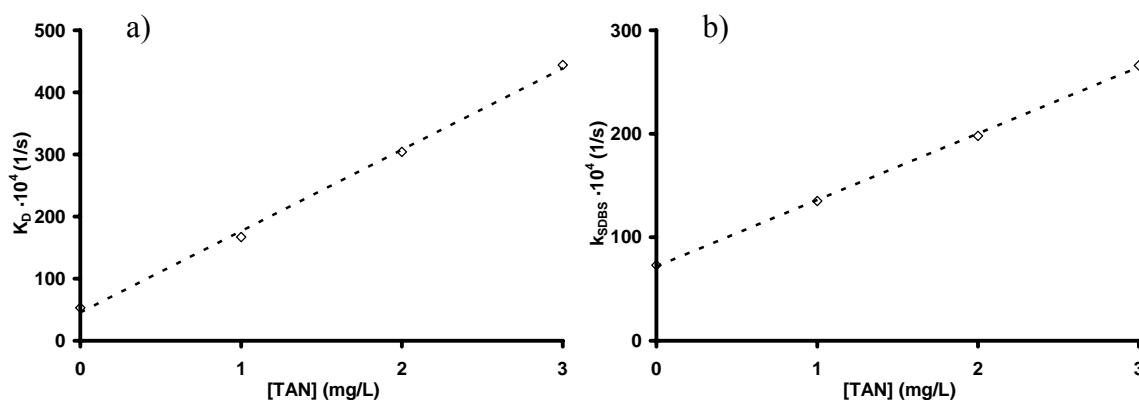


Figura 6.9. Relación entre la concentración de ácido tánico y: (a) constante de velocidad de descomposición del ozono (k_D), (b) constante de velocidad de degradación del SDBS (k_{SDBS}). pH 7, $[\text{SDBS}]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K, $[\text{O}_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M.

En ambas Figuras se observa una tendencia lineal según la cual aumentan las constantes de velocidad a medida que se incrementa la dosis de TAN en el sistema. Estos resultados son de gran interés para el uso correcto del ozono como agente oxidante en la potabilización de aguas superficiales.

3.1.3. Influencia del pH del medio

Con el fin de profundizar en el mecanismo de reacción por el cual los componentes de la materia húmica (GAL, TAN y HUM) aceleran el proceso de transformación del ozono en radicales HO \cdot , la especie más oxidante y principal responsable de la degradación del SDBS ($k_{OH} = 1.16 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), se llevaron a cabo experiencias de ozonización del ácido para-clorobenzoico (pCBA) en presencia de GAL, TAN y HUM para diferentes valores de pH. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.10 y la Tabla 6.5. Los resultados del consumo de ozono se han incluido en la Figura A6.8.

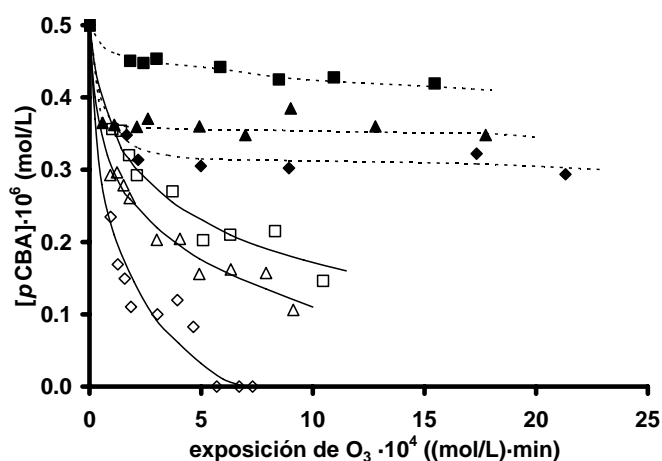


Figura 6.10. Degradación de pCBA en función de la exposición del sistema al ozono a distintos valores de pH. $[pCBA]_0 = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[NOM] = 1 \text{ mg/L}$, $[tBuOH]_0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, T 298 K. (\diamond), O₃/GAL, pH 7; (\triangle), O₃/TAN, pH 7; (\square), O₃/HUM, pH 7; (\blacklozenge), O₃/GAL, pH 4; (\blacktriangle), O₃/TAN, pH 4; (\blacksquare), O₃/HUM, pH 4.

Los resultados presentados en la Figura 6.10 muestran que la presencia de GAL, TAN y HUM aceleran la velocidad de eliminación del pCBA del medio, confirmándose, de esta forma, la generación de radicales HO \cdot . Además, es interesante destacar que, al igual que en el caso del SDBS, la velocidad de eliminación del pCBA se incrementa al disminuir el tamaño de la molécula considerada (HUM < TAN < GAL). Este hecho ya fue discutido en el apartado anterior.

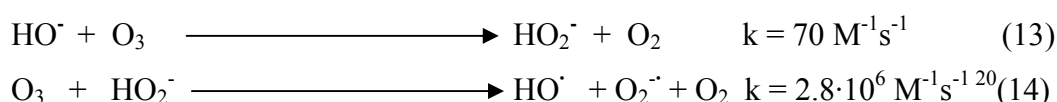
Tabla 6.5. Parámetros obtenidos en el proceso de ozonización del SDBS en presencia de NOM a distinto pH. [SDBS] $_0$ = $2.87 \cdot 10^{-5}$ M, [O $_3$] $_0$ = $6.24 \cdot 10^{-5}$ M, [NOM] = 1 mg/L, T 298 K).

| pH | [NOM] | [NOM] (mg/L) | [O $_3$] $\cdot 10^5$ (M) | k_D O $_3$ $\cdot 10^4$ (s $^{-1}$) | Δ [SDBS]/ Δ [O $_3$] [*] |
|----|-------|-----------------|-------------------------------|---|--|
| 4 | GAL | 1 | 6.24 | 43 | 0.16 |
| 7 | GAL | 1 | 6.24 | 157 | 0.32 |
| 4 | TAN | 1 | 6.24 | 36 | 0.04 |
| 7 | TAN | 1 | 6.24 | 167 | 0.27 |
| 4 | HUM | 1 | 6.24 | 11 | 0.05 |
| 7 | HUM | 1 | 6.24 | 90 | 0.44 |

* A los 10 minutos de tratamiento

La velocidad de eliminación del pCBA, independientemente del ácido considerado, se incrementa notablemente al aumentar el valor del pH del medio. Estos resultados están de acuerdo con la reducción del valor de la constante de descomposición del ozono, k_D , en la degradación de SDBS, cuando las experiencias se realizaron a pH 4 (Tabla 6.5).

Para poder explicar correctamente este comportamiento es necesario considerar dos factores: i) la fuerte dependencia que existe entre la descomposición del ozono y el pH del medio, la cual se favorece al aumentar éste²⁷, provocando la formación de radicales (Reacciones 13 y 14), y ii) la distinta reactividad que puede presentar el ozono frente a la materia húmica a diferentes valores de pH, debido a los posibles equilibrios ácido-base de ésta. Así, a modo de ejemplo, el GAL ($pK_a = 4.4$), dependiendo del valor del pH considerado, puede encontrarse en su forma protonada o desprotonada.



A pH 7, la constante de velocidad de reacción de HO^- con el ozono es demasiado baja ($k = 7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) como para poder explicar el incremento en la eliminación del pCBA observado al pasar de pH 4 a pH 7 (Figura 6.10). Por lo tanto, una vez descartado este mecanismo, el efecto del pH en la descomposición del ozono para generar radicales HO^\cdot en presencia de GAL, TAN o HUM se puede atribuir a la protonación/desprotonación de los grupos químicos de estos compuestos. A modo de ejemplo, si se tiene en cuenta la constante de velocidad de reacción del GAL con el ozono a pH 4 ($10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)²⁸, se puede afirmar que la forma que adopte el grupo ácido carboxílico de la molécula de GAL ($pK_a=4.4$) no es relevante en las concentraciones usadas. Sin embargo, las funciones fenólicas del GAL ($pK_a=8.45$) pueden jugar un papel importante si se tienen en cuenta las constantes de velocidad del reacción del ozono con el fenol ($k_{\text{O}_3}=1.3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y fenolato ($k_{\text{O}_3}=1.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)²⁹. Así, para una concentración de GAL $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ la concentración de fenolato a pH 7 será $2.1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, por lo que la constante de velocidad de reacción del GAL con el ozono será de $7.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a pH 4 y 298.2 s^{-1} a pH 7. De este modo, incluso con una pequeña fracción de moléculas de GAL con sus grupos fenólicos disociados, el ozono interaccionaría rápidamente con ellas (Reacciones

3 y 4) permitiendo una rápida generación de radicales hidroxilo que, posteriormente, degradarían al SDBS.

3.2. Efecto de los ácidos gálico, tánico y húmico en la velocidad de eliminación del SDBS mediante los sistemas O_3/H_2O_2 , O_3/GAC y O_3/PAC

En las Figuras 6.11, 6.12 y 6.13 y en la Tabla 6.6 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización del SDBS en presencia y ausencia de GAL, TAN y HUM usando los sistemas de oxidación avanzada O_3/H_2O_2 , O_3/GAC y O_3/PAC . Los resultados del consumo de ozono se han incluido en la Figura A6.9, A6.10 y A6.11 del Apéndice.

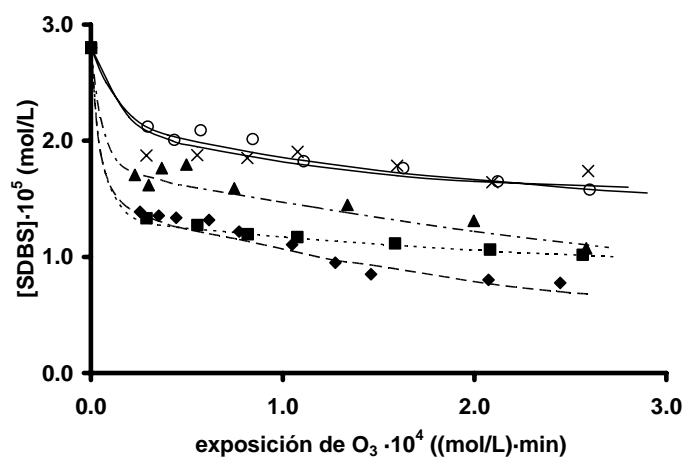


Figura 6.11. Influencia de la presencia de materia húmica en la degradación del SDBS mediante el sistema O_3/GAC . pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[GAC] = 25$ mg/L, $[NOM] = 1$ mg/L, T 298 K. (X), O_3 ; (O), O_3/GAC ; (◆), $O_3/GAC/GAL$; (▲), $O_3/GAC/TAN$; (■), $O_3/GAC/HUM$.

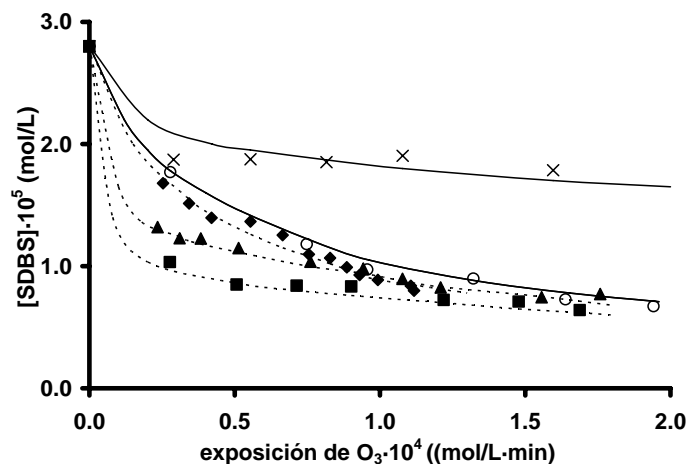


Figura 6.12. Influencia de la presencia de materia húmica en la degradación del SDBS mediante el sistema O_3/PAC . pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[PAC] = 25$ mg/L, $[NOM] = 1$ mg/L, T 298 K. (X), O_3 ; (O), O_3/PAC ; (◆), $O_3/PAC/GAL$; (▲), $O_3/PAC/TAN$; (■), $O_3/PAC/HUM$.

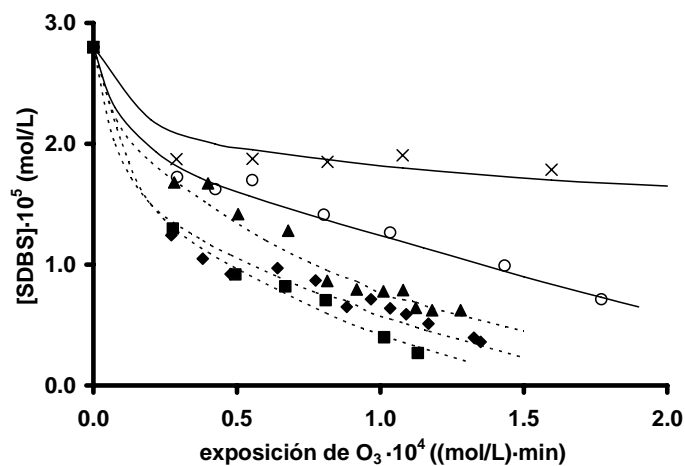


Figura 6.13. Influencia de la presencia de materia húmica en la degradación del SDBS mediante el sistema O_3/H_2O_2 . pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[H_2O_2] = 3.12 \cdot 10^{-5}$ M, $[NOM] = 1$ mg/L, T 298 K. (X), O_3 ; (O), O_3/H_2O_2 ; (◆), $O_3/H_2O_2/GAL$; (▲), $O_3/H_2O_2/TAN$; (■), $O_3/H_2O_2/HUM$.

Tabla 6.6. Parámetros obtenidos en el proceso de ozonización del SDBS en presencia de NOM para los sistemas O₃/H₂O₂, O₃/GAC y O₃/PAC (pH 7, [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, [O₃]₀ = 6.24·10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 3.12·10⁻⁵ M, [PAC] = 25 mg/L, [GAC] = 25 mg/L [NOM] = 1 mg/L, T 298 K).

| Sistema | $k_D O_3 \cdot 10^4 (s^{-1})$ | $\Delta[SDBS]/\Delta[O_3]^*$ |
|--|-------------------------------|------------------------------|
| O ₃ /H ₂ O ₂ | 48 | 0.44 |
| O ₃ /GAC | 12 | 0.57 |
| O ₃ /PAC | 79 | 0.39 |
| O ₃ /H ₂ O ₂ /GAL | 106 | 0.39 |
| O ₃ /GAC/GAL | 149 | 0.36 |
| O ₃ /PAC/GAL | 159 | 0.31 |
| O ₃ /H ₂ O ₂ /TAN | 228 | 0.32 |
| O ₃ /GAC/TAN | 253 | 0.24 |
| O ₃ /PAC/TAN | 231 | 0.29 |
| O ₃ /H ₂ O ₂ /HUM | 87 | 0.44 |
| O ₃ /GAC/HUM | 51 | 0.61 |
| O ₃ /PAC/HUM | 85 | 0.37 |

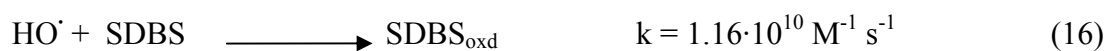
* A los 10 minutos de tratamiento

Los resultados obtenidos muestran que, al igual que ocurría en el sistema basado en el uso exclusivo de O₃ (Figura 6.3), la presencia de los distintos componentes de la materia húmica estudiados, durante el proceso de eliminación del SDBS mediante los procesos de oxidación avanzada, provoca un incremento en la velocidad de degradación del mismo. Además, es interesante destacar que: i) el valor de k_D se ve incrementado por la presencia de estos ácidos en cada uno de los sistemas, y ii) los valores del parámetro

$\Delta[\text{SDBS}]/\Delta[\text{O}_3]$ para cada sistema decrecen ligeramente en presencia de GAL y TAN, mientras que se mantienen, prácticamente, constantes con HUM. Por lo tanto, a pesar de aumentar la velocidad en la eliminación del SDBS, el alto consumo de ozono que provoca la presencia de estos ácidos limita la eficiencia global del proceso.

Para una correcta explicación de los resultados mostrados en las Figuras 6.11, 6.12 y 6.13 y la Tabla 6.6, se deben considerar las reacciones principales implicadas en cada uno de los sistemas estudiados (Reacciones 14-25). Las constantes de velocidad de algunas de estas reacciones (Reacciones 14, 15, 16, 17, 18 y 25) se obtuvieron de la bibliografía^{18,20,30,31}. En el caso de la Reacción 17, teniendo en cuenta la naturaleza compleja de los ácidos tánico y húmico, así como la falta de metodología analítica para determinar su concentración en las aguas, se decidió considerar la constante de velocidad de reacción del ácido gálico con ozono, cuya molécula es la unidad estructural básica de la materia orgánica natural. La constante de velocidad de la Reacción 18 corresponde a la materia orgánica natural. Para el resto de las reacciones, las constantes de velocidad se determinaron de la siguiente forma: i) las correspondientes a la adsorción de SDBS, GAL, TAN y HUM sobre el carbón activado (Reacciones 20, 21, 23 y 24) se determinaron aplicando un modelo cinético de pseudoprimer orden a los datos de las cinéticas de adsorción (los experimentos para obtener las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo adicionando 25 mg de carbón activado (GAC o PAC) a 1 L de disolución de SDBS ($2.8 \cdot 10^{-5}$ M) o NOM (1 mg/L)) y ii) las constantes de velocidad de la reacción ozono-carbón activado (Reacciones 19 y 22) fueron determinadas experimentalmente adicionando 25 mg de carbón activado (GAC o PAC) a 1 L de disolución de ozono ($1 \cdot 10^{-4}$ M) y tert-butanol (0.01 M), y aplicando un modelo cinético de pseudoprimer orden a los datos de consumo de ozono obtenidos en función del tiempo.

- **Reacciones comunes que intervienen en los tres sistemas (O_3/GAC , O_3/PAC y O_3/H_2O_2):**



- **Reacciones específicas de cada sistema:**

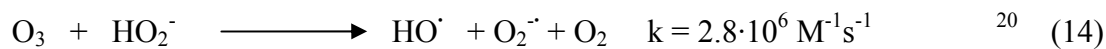
Sistema O_3/GAC



Sistema O_3/PAC



Sistema O_3/H_2O_2



Como se puede observar, los valores de constantes de velocidad de adsorción, tanto del SDBS como de los distintos componentes de la materia húmica estudiados sobre el GAC y el PAC son muy bajos. Las constantes de velocidad de las reacciones implicadas en cada sistema indican que la generación de radicales HO^\cdot en los sistemas O_3/GAC

(Reacciones 15-21) y O₃/PAC (Reacciones 15-18, 22-24) se produce debido a la interacción entre el ozono y el GAL, TAN o HUM (Reacción 17), y no de la interacción O₃/GAC y O₃/PAC (Reacciones 19 y 22). Este hecho es debido a que la reacción entre el O₃ y los diferentes componentes de la materia orgánica natural es una reacción homogénea de cinética rápida, mientras que las interacciones O₃/GAC y O₃/PAC se dan en fase heterogénea, siendo de cinética mucho más lenta, por lo que no son reacciones competitivas en el proceso de generación de radicales HO[•].

Aunque la adsorción sobre el carbón activado ejerza un papel secundario en la eliminación del SDBS, la justificación de los resultados obtenidos en los sistemas O₃-PAC puede resultar más complicada, ya que, en este caso, la contribución adsorptiva puede ser notablemente superior. La adsorción en fase acuosa de moléculas orgánicas aromáticas sobre carbón activado sigue un complejo mecanismo gobernado, simultáneamente, por interacciones de naturaleza electroestática y no electroestática^{32,33}; para comprobar la magnitud de este efecto en la eliminación del SDBS, se ha estudiado la adsorción del SDBS sobre el carbón activado en presencia de los distintos ácidos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.14.

Como puede observarse en esta Figura, la adsorción del SDBS sobre PAC aumenta en presencia de GAL, TAN o HUM. Por lo tanto, se puede indicar que la mayor eliminación del SDBS en el sistema O₃/PAC se debe, al menos en parte, a la interacción SDBS-NOM, que favorece la adsorción del surfactante sobre la superficie del carbón activado.

Para completar el estudio sobre los sistemas O₃/GAC y O₃/PAC, se llevaron a cabo experiencias de adsorción de GAL, TAN y HUM sobre el carbón activado (Figura 6.15). Los resultados muestran que la velocidad de adsorción aumenta al disminuir el tamaño de la molécula estudiada; así, el orden observado es GAL > TAN > HUM. Es

ampliamente conocido que las moléculas de menor peso molecular, debido a una reducción en los problemas difusionales superficiales, se adsorben más rápidamente sobre el carbón activado^{34,35}.

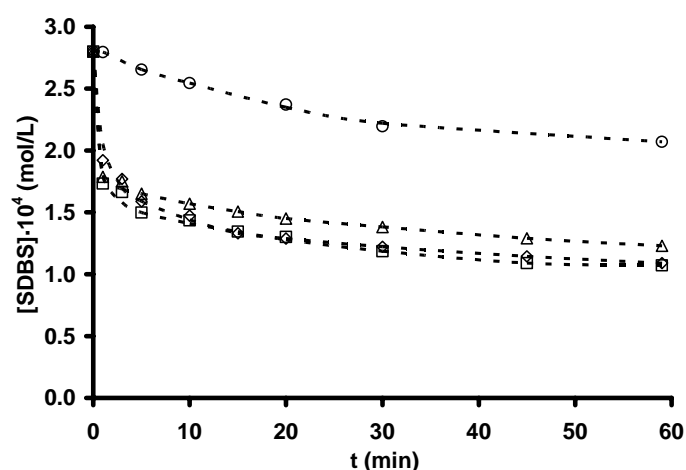


Figura 6.14. Adsorción del SDBS en PAC: influencia de la presencia de GAL, TAN y HUM. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-4}$ M, $[NOM] = 10$ mg/L, $[PAC] = 250$ mg/L, T 298 K. (○), sin NOM; (◇), GAL; (△), TAN; (□), HUM.

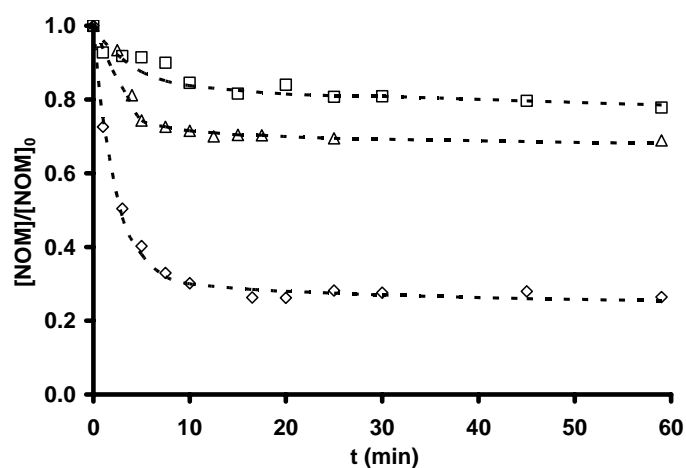


Figura 6.15. Adsorción de NOM en PAC. pH 7, $[NOM] = 10$ mg/L, $[PAC] = 250$ mg/L, T 298 K. (◇), GAL; (△), TAN; (□), HUM.

La adsorción de los componentes de la materia orgánica natural sobre el carbón activado supone su eliminación, en parte, de la disolución, con lo que podría dificultar la interacción de éstos con el ozono, y, por lo tanto, reducir parcialmente su actividad como agentes iniciadores del proceso de descomposición del ozono. Para comprobar este hecho, se llevaron a cabo experiencias de ozonización del SBDS en presencia de carbones activados saturados con TAN. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.16. Así, se puede observar que la capacidad del carbón activado para iniciar el proceso de transformación del ozono en radicales HO' se ve potenciada en los carbones saturados de TAN, corroborándose, de este modo, que el TAN adsorbido en la superficie del carbón mantiene actividad como iniciador del proceso de descomposición del ozono.

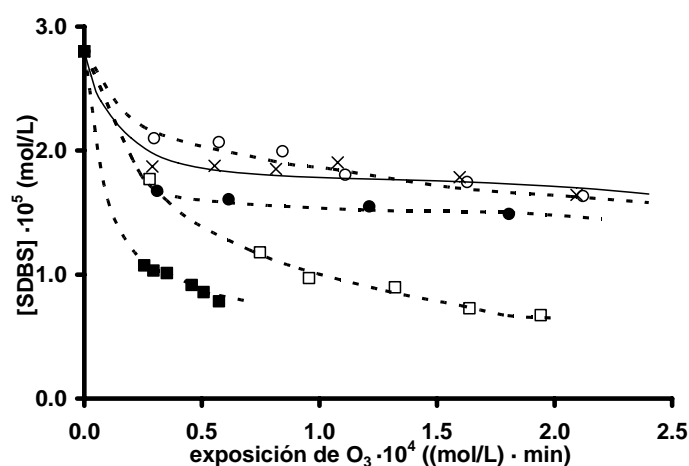


Figura 6.16. Ozonización del SDBS en presencia de carbones activados saturados con ácido tánico. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[O_3] = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[GAC] = 25$ mg/L, $[PAC] = 25$ mg/L, T 298 K. (X), O₃; (O), O₃/GAC; (□), O₃/PAC; (●), O₃/GAC_{saturado}; (■), O₃/PAC_{saturado}.

Finalmente, en lo referente al sistema O₃/H₂O₂, la presencia de GAL, TAN o HUM, al igual que en los casos O₃/GAC y O₃/PAC, incrementa la velocidad de oxidación del

SDBS (Figura 6.13) y el valor de k_D (Tabla 6.6). De acuerdo con las Reacciones 14 y 17, la generación de radicales HO^\bullet en el sistema O_3/H_2O_2 se debe, principalmente, a la interacción del ozono con la materia húmica, y no a la interacción del ozono con el anión hidroperóxido, tal y como ocurre con los sistemas con O_3 , O_3/GAC y O_3/PAC . La concentración de HO_2^- (Reacción 25) en disolución al pH de trabajo (pH 7) es muy baja ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M), por lo tanto, la constante de velocidad de reacción entre el ozono y el anión HO_2^- (Reacción 14) es $k_{O_3} = 7.5 \text{ s}^{-1}$; este valor es mucho menor que la constante de velocidad de reacción entre O_3 y NOM si se considera la desprotonación de los grupos fenólicos presentes en NOM. Así, por ejemplo en el caso del GAL la constante de velocidad de reacción con ozono es $k_{O_3} = 292 \text{ s}^{-1}$. De acuerdo con lo expuesto en este apartado, los ácidos GAL, TAN y HUM potencian la generación de radicales HO^\bullet en los sistemas basados en O_3/GAC , O_3/PAC y O_3/H_2O_2 , actuando como agentes iniciadores de la descomposición del ozono para producir radicales HO^\bullet .

4. CONCLUSIONES

La presencia de los ácidos GAL, TAN o HUM durante el proceso de ozonización del SDBS incrementa la velocidad de oxidación del mismo y la velocidad de transformación del ozono en radicales HO \cdot . Este incremento en la velocidad de degradación del SDBS decrece al aumentar el tamaño de la molécula de ácido considerado.

Se ha observado un incremento en la concentración de radicales O $_2^{\cdot-}$ al llevar a cabo la ozonización del SDBS en presencia de HUM, TAN y, sobre todo, GAL. Así, a modo de ejemplo, para el ácido húmico se observó un incremento del 100% en la concentración de radicales O $_2^{\cdot-}$ para una exposición de ozono de $2.6 \cdot 10^{-4}$ (mol/L)·min. Este incremento en la concentración de radicales O $_2^{\cdot-}$ podría explicar el aumento en el valor de k_D y la mayor velocidad de oxidación del SDBS observada 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.

La presencia de GAL, TAN y HUM acelera la velocidad de eliminación del pCBA del medio mediante ozonización, confirmándose, de esta forma, la generación de radicales HO \cdot . Al igual que en el caso del SDBS, la velocidad de eliminación del pCBA se incrementa al disminuir el tamaño de la molécula considerada (HUM < TAN < GAL). La velocidad de eliminación del pCBA en presencia de GAL, TAN y HUM se incrementa al aumentar el valor del pH de la disolución. Para poder explicar este comportamiento es necesario considerar la protonación/desprotonación de los grupos funcionales, especialmente los de naturaleza fenólica, de estos compuestos.

Se ha observado que, al igual que ocurre en el sistema basado en el uso exclusivo de O $_3$, la presencia de los distintos componentes de la materia orgánica natural estudiados

(GAL, TAN y HUM) durante el proceso de eliminación del SDBS mediante O_3/GAC , O_3/PAC y O_3/H_2O_2 provoca un incremento en la velocidad de degradación del mismo. Para explicar estos resultados se debe considerar la cinética de las principales reacciones implicadas en cada uno de los sistemas, donde 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.

5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Andreatti R, Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today*, 53(1), 51-59 (1999).
- ² Hoffman M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chemical reviews*, 95(1), 69-96 (1995).
- ³ Malato S., Blanco J., Vidal A., Ritzler C., Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 1-15 (2002).
- ⁴ Glaze W.H., Weinberg H.S., Cavanagh J.E., Evaluating the formation of brominated DBP's during ozonation, *J. Am. Water Works Ass.*, 85(1), 96-103 (1993).
- ⁵ Rencken G.E., Ozonation at Wiggins water purification works, Durban, South Africa. *Ozone Sci. Eng.*, 16(3), 247-260 (1994).
- ⁶ Owen D.M., Amy G.L., Chowdhury Z.K., Paode R., McCoy G., Viscosil K., NOM characterization and treatability., *J. Am. Water Works Ass.*, 87(1), 46-63 (1995).
- ⁷ Dómenech X., Peral J., *Química Ambiental de sistemas terrestres*, Ed. Reverté, (2006).
- ⁸ Perkowski J., Dawidow U., Józwiak W.K., Advanced oxidation of tannic acid in aqueous solution, *Ozone Sci. & Eng.*, 25, 199-209 (2003).
- ⁹ Westerhoff P., Aiken G., Amy G., Debroux J., Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Wat. Res.*, 33(10), 2265-2276 (1999).
- ¹⁰ Staehelin J.; Hoigné J., Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Env. Sci. Technol.*, 19, 1206-1213 (1985).
- ¹¹ Staehelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Env. Sci. Tech.*, 16, 676-681 (1982).
- ¹² Peyton G.R., Huang F.Y., Burleson J.L., Glaze W.H., Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloroethylene, *Env. Sci. Tech.*, 16(8), 448-454 (1982).
- ¹³ Rivera-Utrilla J.; Sánchez-Polo M, Ozonation of 1,3,6-naphthalenesulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase, *Appl. Catalysis B: Env.*, 39, 319-329 (2002).
- ¹⁴ Sánchez-Polo M.; Leyva-Ramos R.; Rivera-Utrilla J., Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon, *Carbon*, 43, 962-969 (2005).

- ¹⁵ Bader H., Hoigné J., Determination of ozone in water by the indigo method: A submitted standard method, *Ozone Sci. & Eng.*, 4, 169-176 (1982).
- ¹⁶ Flyunt R., Leitzke A., Mark G., Mvula E., Reisz. E., Schick R., von Sonntag C., Determination of $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$ and hydroperoxide yields in ozone reactions in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B*, 107(30), 7242-7253 (2003).
- ¹⁷ von Gunten U., Hoigné J., *Disinfection By-products in water treatment*, CRC Press Inc., Boca Raton, 187-206 (1996).
- ¹⁸ Beltrán F.J., García-Araya J.F., Álvarez P.M., Sodium dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater 1. Kinetics of decomposition by ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2214-2220 (2000).
- ¹⁹ Hoigné J., Bader H., Haag W., Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. 3. Inorganic compounds and radicals, *Wat. Res.* 19, 493-498 (1985).
- ²⁰ von Gunten U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Wat. Res.*, 37, 1443-1467 (2003).
- ²¹ Mvula E; von Sonntag C., Ozonolysis of phenols in aqueous solution, *Organic & Biomolecular Chemistry* (2003).
- ²² Buffle M.O., Schumacher J., Salhi E., Jekel M., von Gunten U., Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation, *Wat. Res.*, 40, 1884-1894 (2006).
- ²³ Dodd M., Buffle M.O., von Gunten U., Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment, *Env. Sci. Tech.*, 40, 1969-1977 (2006).
- ²⁴ Elovitz M.S., von Gunten U., Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes I. The R_{cte} concept, *Ozone Sci. Eng.*, 21, 239-260 (1999).
- ²⁵ Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J., The ozonide ($\text{O}_3\cdot^-$) radical reactions in neutral and alkaline solutions, *J. Phys. Chem.*, 88, 4144-4147 (1984).
- ²⁶ Bahnemann D., Hart. E.J., Rate constants of the reaction of the hydrated electron and hydroxyl radical with ozone in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 86, 252-255 (1982).
- ²⁷ Gottschalk C., *Oxidation organischer Mikroverunreinigungen in natürlichen und synthetischen wasser mit ozon und ozono/wasserstoffperoxid*, PdD Thesis, Dept. Environm., Berlin, (1997).

- ²⁸ Beltrán F.J., Encinar J.M., García-Araya J.F., Oxidation by ozone and chlorine dioxide of two distillery wastewater contaminants: Gallic acid and Epicatechin, *Wat. Res.*, 27, 1023-1032 (1993).
- ²⁹ Hoigné J., Bader H., Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. 2. Dissociating organic compounds, *Wat. Res.* 17, 185-194 (1983).
- ³⁰ Beltrán F.J., Encinar J.M., García-Araya J.F., Oxidation by ozone and chlorine dioxide of two distillery wastewater contaminants: Gallic acid and Epicatechin, *Wat. Res.*, 27, 1023-1032 (1993).
- ³¹ Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1997).
- ³² Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42 (1), 83-94 (2004).
- ³³ Newcombe G.; Drikas M., Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon*, 35(7), 1239-1250 (1997).
- ³⁴ Ferro-García M.A.; Rivera-Utrilla J.; Bautista-Toledo M.I., Moreno-Castilla C., Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions, *Langmuir*, 14, 1880-1886 (1998).
- ³⁵ Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Adsorption of lignite-derived Humic acids on coal-based mesoporous activated carbons, *J. Coll. Int. Sci.*, 284, 416-423 (2005).

APÉNDICE
CAPÍTULO VI

Tabla A6.1. Resultados obtenidos del proceso de ozonización del SDBS bajo las diferentes condiciones experimentales usadas.

| Nº | pH | [NOM] | [NOM] (mg/L) | [O ₃] ·10 ⁵ (M) | [H ₂ O ₂] ·10 ⁵ (M) | [GAC] (mg/L) | [PAC] (mg/L) | k _D O ₃ ·10 ⁴ (s ⁻¹) | Δ[SDBS]/ Δ[O ₃] [*] |
|----|----|-------|-----------------|---|--|-----------------|-----------------|--|---|
| 1 | 7 | - | 0 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 53 | 0.51 |
| 2 | 7 | - | 0 | 6.24 | 3.12 | 0 | 0 | 48 | 0.44 |
| 3 | 7 | - | 0 | 6.24 | 0 | 25 | 0 | 12 | 0.57 |
| 4 | 7 | - | 0 | 6.24 | 0 | 0 | 25 | 79 | 0.39 |
| 5 | 4 | GAL | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 43 | 0.16 |
| 6 | 7 | GAL | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 157 | 0.32 |
| 7 | 7 | GAL | 1 | 6.24 | 3.12 | 0 | 0 | 106 | 0.39 |
| 8 | 7 | GAL | 1 | 6.24 | 0 | 25 | 0 | 149 | 0.36 |
| 9 | 7 | GAL | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 25 | 159 | 0.31 |
| 10 | 4 | TAN | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 36 | 0.04 |
| 11 | 7 | TAN | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 167 | 0.27 |
| 12 | 7 | TAN | 1 | 8.32 | 0 | 0 | 0 | 198 | 0.22 |
| 13 | 7 | TAN | 2 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 304 | 0.22 |
| 14 | 7 | TAN | 3 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 444 | 0.29 |
| 15 | 7 | TAN | 1 | 6.24 | 3.12 | 0 | 0 | 228 | 0.32 |
| 16 | 7 | TAN | 1 | 6.24 | 0 | 25 | 0 | 253 | 0.24 |
| 17 | 7 | TAN | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 25 | 231 | 0.29 |
| 18 | 4 | HUM | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 11 | 0.05 |
| 19 | 7 | HUM | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 0 | 90 | 0.44 |
| 20 | 7 | HUM | 1 | 6.24 | 3.12 | 0 | 0 | 87 | 0.44 |
| 21 | 7 | HUM | 1 | 6.24 | 0 | 25 | 0 | 51 | 0.61 |
| 22 | 7 | HUM | 1 | 6.24 | 0 | 0 | 25 | 85 | 0.37 |

* A los 10 minutos de tratamiento.

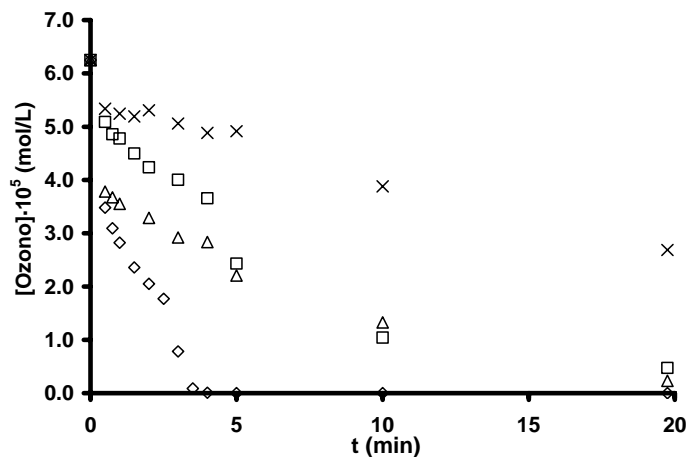


Figura A6.1. Consumo de ozono durante la eliminación de SDBS en función de la materia orgánica natural suministrada. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[O_3] = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[NOM] = 1$ mg/L, T 298 K. (X), O_3 ; (◇), O_3/GAL ; (△), O_3/TAN ; (□), O_3/HUM .

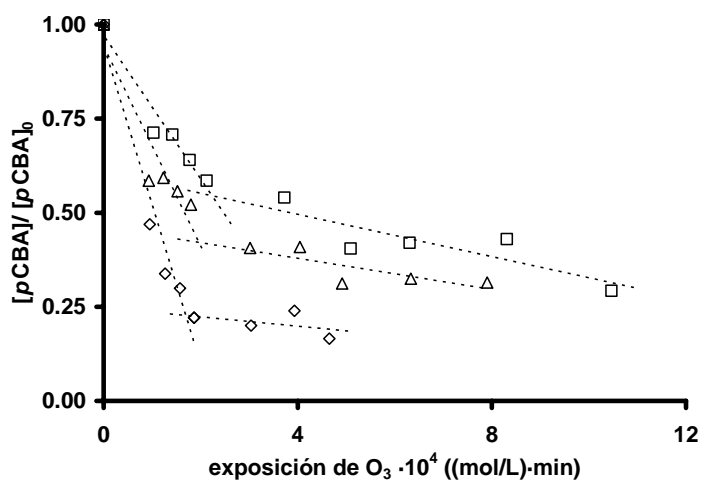


Figura A6.2. Concentración de pCBA en función de exposición del sistema al ozono durante la ozonización con ácido gálico, tánico y húmico. pH 7, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[pCBA]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $[NOM]_0 = 1$ mg/L, $[tBuOH]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K. (◇), GAL; (△) TAN; (□), HUM.

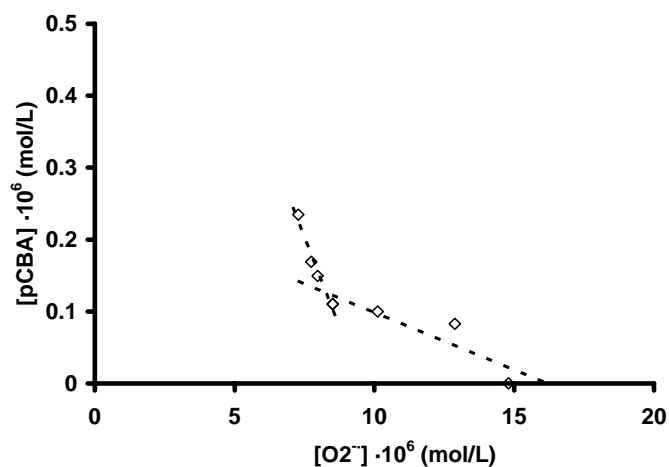


Figura A6.3. Concentración de pCBA en función de la concentración de radicales superóxido generados durante la ozonización con ácido gálico. pH 7, T 298 K, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[GAL]_0 = 1$ mg/L, $[tBuOH]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ M.

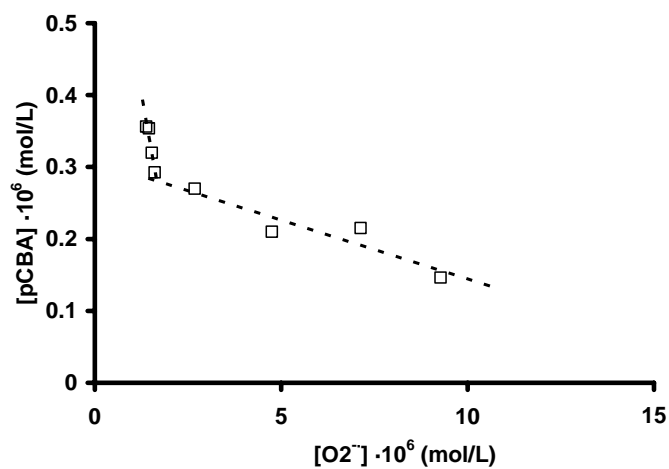


Figura A6.4. Concentración de pCBA en función de la concentración de radicales superóxido generados durante la ozonización con ácido húmico. pH 7, T 298 K, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[HUM]_0 = 1$ mg/L, $[tBuOH]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ M.

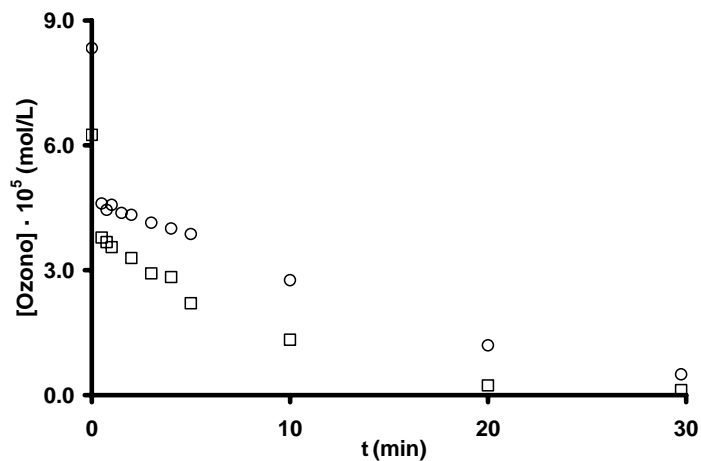


Figura A6.5. Influencia de la dosis de ozono en su consumo durante la eliminación de SDBS en presencia de materia orgánica natural. pH 7, $[SDBS]_0 = 2.87 \cdot 10^{-5}$ M, $[TAN]_0 = 1$ mg/L, T 298 K. (□), $6.24 \cdot 10^{-5}$ M; (○), $8.32 \cdot 10^{-5}$ M.

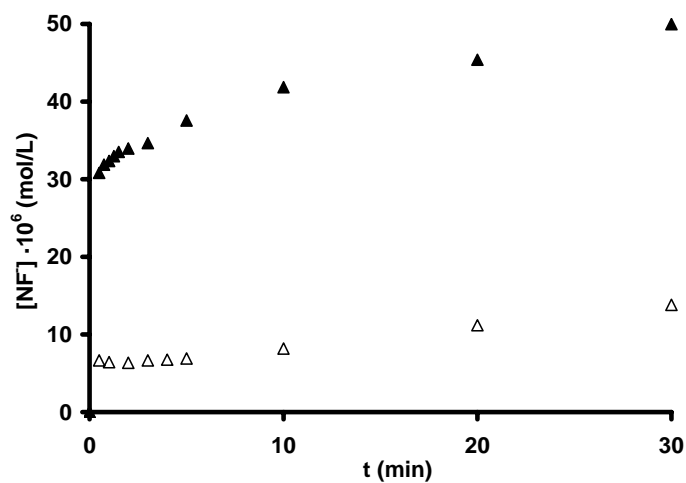


Figura A6.6. Concentración de radicales $O_2^{\cdot -}$ en función del tiempo. $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, pH 7, T 298 K. (△), TAN 1 mg/L; (▲), TAN 3 mg/L.

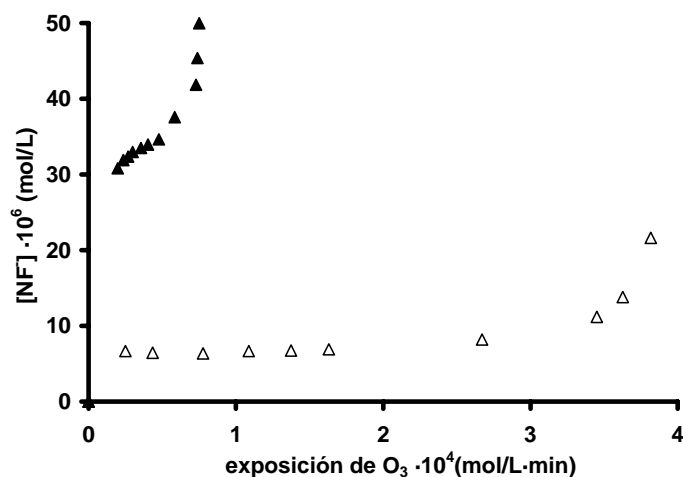


Figura A6.7. Concentración de radicales $O_2^{\cdot-}$ en función de la exposición del sistema al ozono. $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, pH 7, T 298 K. (Δ), TAN 1 mg/L; (\blacktriangle), TAN 3 mg/L.

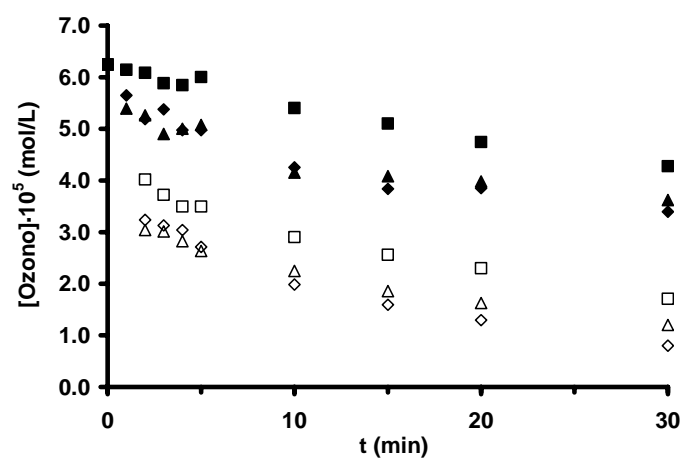


Figura A6.8. Consumo de ozono durante la eliminación de pCBA en función de la materia orgánica natural suministrada a distintos pH. $[pCBA]_0 = 0.5 \cdot 10^{-6}$ M, $[O_3]_0 = 6.24 \cdot 10^{-5}$ M, $[NOM] = 1$ mg/L, $[tBuOH]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ M, T 298 K. (\diamond), O₃/GAL, pH 7; (Δ), O₃/TAN pH 7; (\square), O₃/HUM pH 7; (\blacklozenge), O₃/GAL pH 4; (\blacktriangle), O₃/TAN pH 4; (\blacksquare), O₃/HUM pH 4.

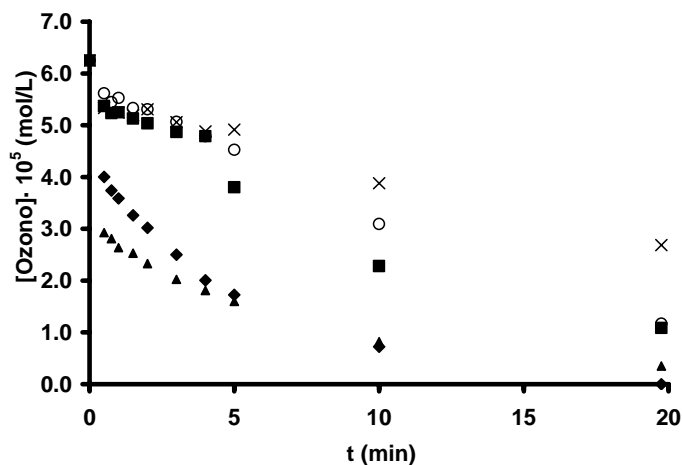


Figura A6.9. Consumo de ozono durante las experiencias sobre la influencia de la presencia de materia húmica en la degradación del SDBS mediante procesos de oxidación avanzada: sistema O₃/GAC. pH 7, [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, [O₃]₀ = 6.24·10⁻⁵ M, [GAC] = 25 mg/L, [NOM] = 1 mg/L, T 298 K. (X), O₃; (O), O₃/ GAC; (◆), O₃/ GAC /GAL; (▲), O₃/ GAC /TAN; (■), O₃/ GAC /HUM.

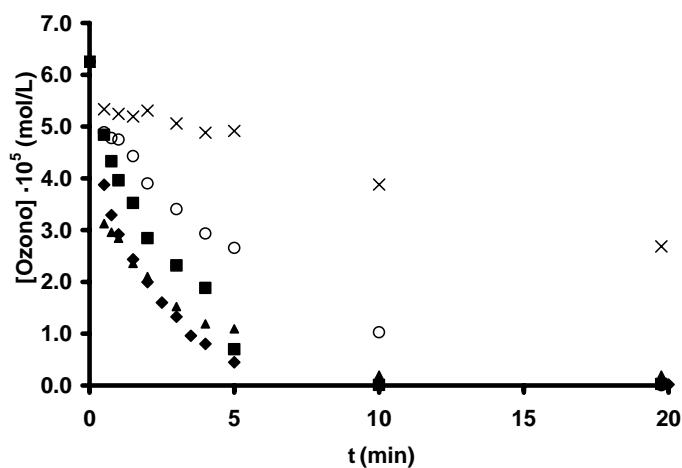


Figura A6.10. Consumo de ozono durante las experiencias sobre la influencia de la presencia de materia húmica en la degradación del SDBS mediante procesos de oxidación avanzada: sistema O₃/PAC. pH 7, [SDBS]₀ = 2.87·10⁻⁵ M, [O₃]₀ = 6.24·10⁻⁵ M, [PAC] = 25 mg/L, [NOM] =

1 mg/L, T 298 K. (X), O₃; (○), O₃/PAC; (◆), O₃/PAC/GAL; (▲), O₃/PAC/TAN; (■), O₃/PAC/HUM.

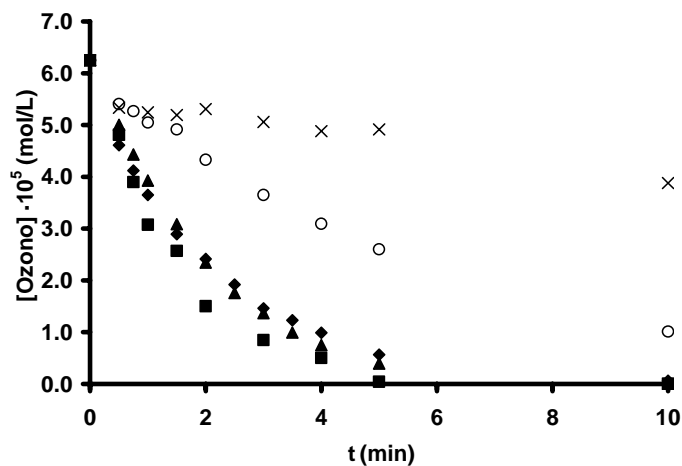


Figura A6.11. Consumo de ozono durante las experiencias sobre la influencia de la presencia de materia húmica en la degradación del SDBS mediante procesos de oxidación avanzada: sistema O₃/H₂O₂. pH 7, [SDBS]₀ = 2.87 · 10⁻⁵ M, [O₃]₀ = 6.24 · 10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 3.12 · 10⁻⁵ M, [NOM] = 1 mg/L, T 298 K. (X), O₃; (○), O₃/ H₂O₂; (◆), O₃/ H₂O₂/GAL; (▲), O₃/ H₂O₂/TAN; (■), O₃/ H₂O₂/HUM.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Doctoral Thesis to be defended at Granada University by Jose Diego Méndez Díaz titled: “*Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate from water by adsorption on activated carbon, catalyzed ozonation, and photooxidation*”.

Advisers: *Dr. J. Rivera Utrilla, Dr. M.I. Bautista-Toledo, M. Sánchez-Polo*
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

SUMMARY

The progressive shortage of water suitable for drinking and increasing water consumption by industry and agriculture pose a challenge to the technology currently used in water treatment systems. One solution is the rational and efficient administration of available resources, and wastewater reutilization is an essential part of sustainable water use. However, water treatment plants are not prepared for treating new emerging pollutants and have shown a low effectiveness in their removal. Furthermore, the new European Water Framework Directive has instituted a progressive control of these new pollutants. These compounds, including pharmaceutical products, pesticides and surfactants, are very persistent and highly soluble pollutants. Hence, they can easily penetrate all stages of the water cycle, presenting a potential risk to drinking water supplies.

Over the past few decades, indiscriminate industrial (paper, textile) and domestic use of surfactants has led to their detection in various drinking water sources. Surfactants found in the environment include sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), currently

one of the most widely used anionic surfactants in detergents. Thus, concentrations of up to $50 \mu\text{g g}^{-1}$ have been measured in sediments on the coasts of Spain. Although various authors have shown that SDBS is biodegradable, the amount of this product emptied into waters is too large to be completely eliminated, leaving a sufficiently high concentration in sludge to pose a potential environmental problem. Moreover, recent studies have shown that SDBS has a low reactivity with ozone, therefore high doses of ozone are required to entirely remove this pollutant. It is therefore necessary to seek new technologically viable and economically feasible alternatives to effectively remove these contaminants from waters.

The main goal of this PhD Thesis was to analyze the efficacy of oxidation and activated carbon-based technologies to remove SDBS from waters. The influence of operational variables on the efficacy of these systems (ClO^- , ClO_2 , KMnO_4 , O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{activated carbon}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, UV/ H_2O_2 and UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) was examined, and the kinetics and mechanisms involved in each process were determined.

Different chapters of this thesis have been published as articles and/or book chapters or are under review for publication, including the following:

Chapter 1. –Introduction (*Book Chapter: “Ozone decomposition by catalysts and its application in water treatment: an overview”*. In *Ozone Depletion, Chemistry and Impacts*. Nova Science Publishers, Inc., New York. (2008) and in *Environmental Research Journal* (in press)). Ozone has recently received much attention in water treatment technology for its high oxidation and disinfection potential. The use of ozone brings several benefits but has a few disadvantages that limit its application in water treatment, including: i) low solubility and stability in water, ii) low reactivity with some organic compounds, and iii) failure to produce a complete transformation of organic compounds into CO_2 , generating degradation by-products that sometimes have higher

toxicity than the raw micropollutant. To improve the effectiveness of ozonation, advanced oxidation processes (AOPs) have been developed (O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/catalysts$). AOPs are based on ozone decomposition into hydroxyl radicals (HO^\bullet), which are highly powerful oxidants.

This chapter offers an overview of AOPs, focusing on the role of solid catalysts in enhancing ozone transformation into HO^\bullet radicals. Catalytic ozonation is a novel method to remove organic micropollutants from drinking water and wastewater. The application of several homo- and heterogeneous ozonation catalysts is reviewed, describing their activity and identifying the parameters that influence the effectiveness of catalytic systems. Although catalytic ozonation has largely been limited to laboratory applications, the good results obtained have led to investigations now under way by researchers worldwide. This chapter therefore provides a timely summary of achievements to date in the use of solid materials to enhance ozone transformation into HO^\bullet radicals. It describes the background, research objectives of the thesis, explaining the connections among chapters and summarizing the results. Finally, it offers a research outlook

Chapter 2. Sodium dodecylbenzenesulfonate adsorption on activated carbons. Kinetic study (submitted to Carbon (2008)). Adsorption on activated carbon, one of the oldest water treatment technologies, has been recognized by the U.S. Environmental Protection Agency as one of the best methods available to remove organic and inorganic compounds from water intended for human consumption. The value of activated carbons in this field resides in the chemical and textural properties of their surfaces. However, this technology is not very widely used to treat wastewater and industrial effluents, mainly because of their high organic matter content. Importantly, some experimental parameters of activated carbon adsorption remain unknown, and the

mechanisms involved in each system have yet to be elucidated. This knowledge is essential for optimizing the use of activated carbon in water treatments.

SDBS adsorption studies on four activated carbons were performed, exploring the influence of operational variables (pH, ionic strength, and presence of microorganisms) and the kinetics and interactions involved in the adsorption of this pollutant on activated carbon. The main conclusions obtained were: i) No clear relationship was observed between adsorption rate constants and most of the chemical and textural properties of the activated carbons, but the carbons with higher rate constants had a wider microporosity and a pH_{pzc} closer to the working pH; ii) at the start of the process, SDBS adsorption on the activated carbons is controlled by external mass transfer, whereas after around one hour of contact, intra-particle diffusion begins to be more important. Likewise, in relation to kinetic rate constants, the external mass transfer coefficient was higher when the pH_{pzc} of the carbons was closer to the solution pH iii) A general model based on external mass transfer and intraparticle diffusion provided a reasonable fit to the experimental data, but attempts to improve the theoretic fit yielded tortuosity values that were too high to be credible. Hence, additional factors related to possible steric impediments must be included to establish an equation that faithfully reflects the behaviour of the SDBS adsorption rate on activated carbons. However, it was not possible to apply certain equations for this correction, because of the complexity of the molecule of this surfactant. For this reason, further research is required on the contribution to our system of mechanisms that might control the adsorption process at each stage, as contemplated in the “ramified pore model”. A study of this model is currently under way in our research lab.

Chapter 3. Adsorption/bioadsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: Adsorption isotherms (*Journal of Colloid and Interface Science*, 317, 11-17, 2008). The objective of the present investigation was to determine the effectiveness of

activated carbon in removing sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) and to analyze the chemical and textural characteristics of the activated carbons that are involved in the adsorption process. SDBS adsorption isotherms on these activated carbons showed that: i) adsorption capacity of activated carbons was very high (260 – 470 mg/g) and increased with larger surface area; and ii) dispersive interactions between SDBS and carbon surface were largely responsible for the adsorption of this pollutant. SDBS adsorption was not significantly affected by the solution pH, indicating that electrostatic adsorbent-adsorbate interactions do not play an important role in this process. The presence of electrolytes (NaCl) in the medium favors SDBS adsorption, accelerating the process and increasing adsorption capacity. Under the working conditions used, SDBS is very slowly degraded by bacteria, but the presence of bacteria during the process accelerates and increases SDBS adsorption on the activated carbon. Microorganism adsorption on the activated carbon surface increases its hydrophobicity, explaining the results observed.

Chapter 4. – Sodium dodecylbenzenesulfonate degradation by traditional oxidation and advanced oxidation processes (submitted to Chemosphere). In this section, we investigated the efficacy of various oxidation treatments (ClO^- , ClO_2 , KMnO_4 , O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{activated carbon}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, UV/ H_2O_2 and UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) to remove the surfactant SDBS from waters. Results obtained show that ClO^- and ClO_2 treatments do not degrade SDBS. Furthermore, the use of ClO^- generated trihalomethanes, thereby increasing the toxicity of the system. The reaction kinetics between SDBS and KMnO_4 are very slow, therefore no major reduction was observed in the concentration of the pollutant, even at very acid pH values.

SDBS has a very low reactivity with ozone (kinetic constant, $k_{\text{O}_3} = 3.68 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) but a very high reactivity with HO^\cdot radicals ($k_{\text{OH}^\cdot} = 1.16 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), explaining why advanced oxidation processes based on the generation of HO^\cdot radicals ($\text{O}_3/\text{activated}$

carbon, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) have proven highly effective to remove this pollutant from waters. UV radiation does not rapidly degrade SDBS, largely due to the low quantum yield of this molecule ($\phi < 0.12 \text{ mol}^{-1} \text{ Ein}^{-1}$). Results obtained with the $\text{UV}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system demonstrated a high reactivity of SDBS with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals, showing an increase in the degradation rate of this contaminant with an increase in the concentration of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in the system. According to this study, the kinetic constant of the reaction between SDBS and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ was $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Chapter 5. Ozonation of sodium dodecylbenzenesulphonate. Comparison of systems based on O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{O}_3/\text{Activated carbon}$: (*Carbon*, 43, 3031-3034, 2005; *Water Research*, 40, 1717-1725, 2006). To improve the effectiveness of ozonation process efficiency, advanced oxidation processes (AOPs) have recently been developed ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{catalysts}$). AOPs are based on ozone decomposition into hydroxyl radicals (HO^{\cdot}), which are high powerful oxidants. A study was conducted on the efficacy of the system based on the simultaneous use of ozone and powdered activated carbon (PAC) to remove sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) from drinking waters and on the influence of operational parameters (PAC dose, ozone dose, activated carbon characteristics, and presence of radical scavengers [HCO_3^-]) in this process. Results obtained showed that low doses of PAC during SDBS ozonation markedly increased the rate of SDBS removal from the medium. These results are due to the combined effect of two processes: i) SDBS adsorption on the activated carbon surface and ii) transformation of the dissolved ozone into HO^{\cdot} radicals. At higher ozone and PAC doses, there was a higher rate of SDBS removal from the medium. The presence of HCO_3^- in the medium reduced the SDBS removal rate of the O_3/PAC system. This finding confirms that the presence of PAC during SDBS ozonation favours ozone transformation into HO^{\cdot} radicals. Comparison of the O_3/PAC system with systems based on the use of O_3 or $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ showed that the efficacy of the O_3/PAC system to remove SDBS is much greater than that of traditional oxidation methods. Thus, in the first 5 min

of treatment (usual hydraulic retention time), the percentage of SDBS removed was 18% and 30% for the O_3 and O_3/H_2O_2 systems, respectively, compared with 70% for the O_3/PAC system. SDBS ozonation in surface waters intended for human consumption demonstrated that the O_3/PAC approach is the most efficacious of the studied systems, considerably increasing the SDBS removal rate and also reducing the concentration of dissolved organic carbon. Therefore, the results of this study show the system based on O_3/PAC to be a highly attractive option for the treatment of drinking water.

Chapter 6. –Influence of humic matter in sodium dodecylbenzenesulfonate ozonation (submitted to *Journal of Colloid and Interface Science*). The quality and composition of the water has a major influence on the chemical reactions produced in water treatments and therefore on the efficacy of systems. Among compounds found in natural waters, natural organic matter (NOM) can have a major impact on ozonation processes, since it can reduce the effectiveness of disinfectant oxidant species and produce degradation by-products hazardous to human health. NOM is present in natural waters at concentrations of 0.3-3 mg/L and is considered to be a mixture of humic and fulvic acids that give rise to macromolecules of high molecular weight. The objective of this study was to analyze the role played by three components of natural organic matter (NOM), gallic acid (GAL), tannic acid (TAN) and humic acid (HUM), in the removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) from waters by O_3 -based oxidation processes, i.e., O_3/H_2O_2 , O_3 /granular activated carbon (GAC) and O_3 /powdered activated carbon (PAC). It was found that the presence of low concentrations of these compounds (1 mg/L) during SDBS ozonation increases both the ozone decomposition rate and the rate of SDBS removal from the medium. Because of the low reactivity of SDBS with ozone, these effects are mainly due to an increase in the transformation rate of ozone into HO^\bullet radicals. Results obtained demonstrate that the presence of GAL and HUM during SDBS ozonation increases the concentration of $O_2^{\bullet-}$ radicals in the medium, confirming that GAL, TAN and HUM act as initiating agents of ozone transformation into HO^\bullet . It

was also found that this effect is smaller with a larger molecular size of the acid. Presence of GAL, TAN and HUM during SDBS removal by O₃/H₂O₂, O₃/GAC and O₃/PAC systems also increases the SDBS degradation rate, confirming the role of these compounds as initiators of ozone transformation into HO[·] radicals.

CONCLUSIONS

The activated carbons studied have a high surface area (higher than $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and a well developed meso- and macroporosity. Both textural properties make them suitable adsorbents to achieve fast and effective SDBS removal. They differ in their surface basicity and their percentage of carbon and oxygen. Knowledge of these chemical characteristics is essential to correctly explain the SDBS adsorption kinetics data obtained and the adsorption mechanisms involved.

No clear relationship was observed between adsorption rate constants and most of the chemical and textural properties of the activated carbons, but carbons with higher rate constants had a wider microporosity and a pH_{pzc} closer to the working solution pH.

At the beginning of the process, SDBS adsorption on the activated carbons is controlled by external mass transfer, whereas intra-particle diffusion begins to be more important after around one hour of contact. Likewise, in relation to adsorption rate constants, the external mass transfer coefficient is higher when the pH_{pzc} of the carbons is closer to the solution pH.

A general model based on external mass transfer and intraparticle diffusion provided a reasonable fit to the experimental data, but attempts to improve the theoretic fit yielded tortuosity values that were too high to be credible. Hence, additional factors related to possible steric impediments must be included to construct an equation that faithfully reflects the behaviour of the SDBS adsorption rate on activated carbons. However, it was not possible to apply certain equations for this correction, because of the complexity of the SDBS molecule. For this reason, further research is required on the contribution of mechanisms that might control the adsorption process at each stage of

our system, as contemplated in the “ramified pore model”. A study of this model is currently under study in our research lab.

Activated carbons have a high SDBS adsorption capacity, which generally increases with i) a greater volume of micropores of larger size (> 0.8 nm of diameter), and ii) lower oxygen concentrations on the carbon surface. The main interactions involved in SDBS adsorption on activated carbon are i) dispersive forces between aromatic ring electrons of SDBS and graphene layer electrons of the activated carbon, and ii) hydrophobic interactions between the aliphatic chain of SDBS molecules and the carbon surface.

The solution pH has no major effect on SDBS adsorption on activated carbon, indicating that adsorbate-adsorbent electrostatic interactions do not play an important role in this process. However, an increase in the ionic strength of the solution enhances the adsorption. The addition of electrolytes to the system reduces solvation of the SDBS hydrophilic part, thereby favouring its adsorption on the activated carbon. It also increases the concentration of ions around the hydrophilic part of SDBS, producing a screening effect that reduces adsorbate-adsorbate electrostatic repulsions between hydrophilic parts of negatively charged SDBS molecules, favouring the adsorption process.

The SDBS adsorption capacity of activated carbons is higher in the presence of bacteria, because the adsorption of bacteria increases the hydrophobicity of the carbon surface. The greatest increase in adsorption capacity is observed in carbons with the most appropriate characteristics for adsorbing bacteria from the medium.

The toxicity of SDBS is null for concentrations < 5 mg/L, therefore the treatment of waters contaminated by SDBS with activated carbon will only be effective when the post-adsorption equilibrium concentration does not exceed this limit.

Traditional oxidation processes, based on the use of derivatives of chlorine or oxidants such as potassium permanganate, are ineffective to degrade SDBS. Moreover, SDBS chlorination can generate chlorinated by-products with a very high toxicity.

Comparison among ozone-based oxidation processes (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/GAC and O_3/PAC) showed that the simultaneous use of ozone and powder activated carbon was the most effective system to remove SDBS. In addition, because of the adsorbent properties of activated carbon, the presence of PAC during SDBS ozonation produces a marked reduction in total organic carbon concentration, adding to the benefits of this process.

Fenton reagent oxidizes SDBS very quickly but without achieving SDBS mineralization. The effectiveness of the Fenton process is mainly determined by the Fe^{2+} concentration present in the system, and an increase in the concentration of H_2O_2 only affects SDBS oxidation kinetics.

UV radiation does not rapidly degrade SDBS, largely due to the low quantic yield of this molecule ($\phi < 0.12 \text{ mol}^{-1} \text{ Ein}^{-1}$). The solution pH does not seem to be an important parameter in the direct photooxidation of the SDBS. The presence of H_2O_2 and $K_2S_2O_8$ during irradiation generates oxidant radicals that enhance the SDBS degradation rate by indirect oxidation processes. Results obtained with the UV/ $K_2S_2O_8$ process demonstrated a high reactivity of SDBS with $SO_4^{\cdot -}$ radicals, showing an increase in the degradation rate of this contaminant with an increase in the concentration of $K_2S_2O_8$ in

the system. According to this study, the rate constant of the reaction between SDBS and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ was $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

According to our results, advanced oxidation processes are the only acceptable alternative to produce SDBS degradation. The Fenton process is one of the most effective, but with the shortcoming of its high dependency on the solution pH. For this reason, systems based on ozone and UV radiation appear to be the most suitable options to treat waters contaminated with SDBS.

Powder activated carbon (PAC) produces a higher ozone transformation rate into HO^{\cdot} radicals compared with granular activated carbon (GAC). This may be explained by the elimination of ozone diffusion problems on the PAC surface, facilitating its access to active surface sites, and by the greater homogenization of the system, favouring contact between dissolved ozone and activated carbon surface.

PAC activity in transforming ozone into HO^{\cdot} radicals is greater with higher dissolved ozone concentrations and activated carbon doses in the system. Results obtained indicate that the $[\text{O}_3]/[\text{PAC}]$ ratio is determinant in this process, with an optimum of 0.8 mmol O_3/g of carbon. The low doses of PAC required to increase the treatment capacity of ozone makes the O_3/PAC system economically feasible for drinking water treatment. Activated carbons with higher ash content, macroporosity and basicity have greater activity in SDBS ozonation.

Comparison of the O_3/PAC system with systems based on O_3 or $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ showed that the efficacy of the O_3/PAC system to remove SDBS is much greater than that of traditional oxidation methods. The O_3/PAC process also reduces the TOC concentration. These results can be attributed to: i) SDBS adsorption on the activated carbon surface and ii) transformation of the dissolved ozone into HO^{\cdot} radicals. In

addition, HCO_3^- has a lower effect as HO^\cdot radical scavenger in the presence of PAC. According to these results, O_3/PAC may be an interesting alternative to the oxidation processes commonly used in drinking water treatments (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).

The effectiveness of SDBS oxidation by O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ processes was markedly greater in surface waters. The natural organic matter dissolved in these waters may act as an initiator/promoter of ozone transformation into HO^\cdot radicals.

The application of ozone treatment prior to SDBS biodegradation was highly beneficial in improving the treatment capacity of both systems (ozonation and biodegradation), producing a synergic effect. Thus, it enhanced the biodegradation of SDBS by fragmenting it into units that are more easily metabolized by microorganisms, thereby reducing the organic matter present in the medium.

The presence of low concentrations (1 mg/L) of gallic (GAL), tannic (TAN) or humic (HUM) acids during SDBS ozonation increased the ozone decomposition rate (k_D) and the rate of SDBS removal from the medium. This effect was smaller with larger molecular size of the acid.

Results obtained demonstrate that the presence of GAL, TAN or HUM during SDBS ozonation increases the concentration of $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals in the medium, confirming that GAL, TAN and HUM act as initiating agents of ozone transformation into HO^\cdot . Thus, the presence of HUM produced a 100% increase in the concentration of $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals after an ozone exposure of $2.6 \cdot 10^{-4}$ (mol/L)·min. This increase may explain the higher k_D value and SDBS oxidation rate observed. The concentration of these radicals diminishes in the following order: $\text{GAL} > \text{TAN} > \text{HUM}$.

The presence of GAL, TAN or HUM accelerated para-chlorobenzoic acid (*p*CBA) oxidation in the medium, thereby confirming the generation of HO[•] radicals. As in the case of SDBS, the *p*CBA oxidation rate was higher with smaller size of the NOM constituent. The *p*CBA removal rate in the presence of GAL or HUM is faster with higher solution pH. This might be attributed to protonation/deprotonation of the functional groups of these compounds, mainly of phenolic type.

As observed in the O₃-based system, the presence of NOM constituents (GAL, TAN or HUM) during SDBS removal with O₃/GAC, O₃/PAC and O₃/H₂O₂ systems increases the SDBS degradation rate. A correct explanation of these results should take account of the kinetics of the main reactions involved in each system, with O₃/NOM playing a predominant role as initiator of the ozone decomposition process.

The capacity of the activated carbon to enhance ozone transformation into HO[•] radicals is favoured by the adsorption of NOM on its surface. Hence, the ozone transformation activity of NOM appears to be preserved, despite its adsorption onto the activated carbon.

**ARTÍCULOS PUBLICADOS
HASTA LA FECHA**

bigger in the outer surface of the OCNFs. In addition, the inner catalyst particles can hardly make contact with Nafion[®] ionomers, which conduct proton to electrolyte membrane during methanol oxidation reaction, since the ionomers usually with a mean diameter of about 50 nm in size cannot penetrate into the inner ordered mesopore areas. After all, the PtRu OCNFs have relatively dense population of catalyst particles with bigger size distribution in the outer surface area, and inner catalysts in no contact with Nafion ionomers in the inner surface area. In comparison, since the DCNFs possess relatively large outer exposed surface, the Pt/Ru alloy nanoparticles are well supported mostly on the accessible carbon surfaces with even and small particle size distribution, where the metal particles can also make good contact with the Nafion ionomers as well as methanol fuel. Eventually, the PtRu DCNFs show better catalyst utilization than PtRu OCNFs.

Acknowledgements

Authors thank ITEP for its financial support on fuel cell and KBSI at Jeonju and at Deajeon for SEM and TEM measurements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version at doi:10.1016/j.carbon.2005.05.041.

References

- [1] Wasmus S, Küver A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. *J Electroanal Chem* 1999;461:14–31.
- [2] Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker RT. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *J Phys Chem B* 2001;105:1115–8.
- [3] Liu YC, Qiu XP, Huang YQ, Zhu WT, Wu GS. Influence of preparation process of MEA with mesocarbon microbeads supported Pt/Ru catalysis on methanol electrooxidation. *J Appl Electrochem* 2002;32:1279–85.
- [4] Wang C, Waje M, Wang X, Tang JM, Haddon RC, Yan YS. Proton-exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes. *Nano Lett* 2004;4:445–8.
- [5] Chai GS, Yoon SB, Yu JS, Choi JJ, Sung YE. Ordered porous carbons with tunable pore sizes as catalyst supports in direct methanol fuel cell. *J Phys Chem B* 2004;108:7074–9.
- [6] Yoon SB, Kim JY, Kooji F, Lee CW, Yu JS. Synthetic control of ordered and disordered arrays of carbon nanofibers from SBA-15 silica templates. *Chem Commun* 2003;14:1740–1.

Ozonation in aqueous phase of sodium dodecylbenzenesulphonate in the presence of powdered activated carbon

J.D. Méndez-Díaz^a, M. Sánchez-Polo^b, J. Rivera-Utrilla^{a,*},
I. Bautista-Toledo^a, M.A. Ferro-García^a

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

^b Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), Überlandstrasse, 133 CH-8600 Dübendorf, Switzerland

Received 10 December 2004; accepted 17 June 2005

Available online 18 August 2005

Keywords: Activated carbon; Oxidation; Adsorption; Catalytic properties

After the recent discovery of the catalytic activity of activated carbon in the process of ozone transformation into $\cdot\text{OH}$ radicals (species of a high oxidation power), numerous studies have addressed improvements in the treatment efficacy of the $\text{O}_3/\text{activated carbon}$ system in order to speed up its implementation on an industrial scale [1]. Results recently obtained [2] demonstrated that

the activity of granular activated carbon (GAC) in the ozone transformation process into $\cdot\text{OH}$ radicals is markedly affected by the concentration of ozone present in solution, activated carbon dose, and the chemical and textural properties of the activated carbon used.

A previous study [3] reported that when granular activated carbon (GAC) with a particle size greater than $500\ \mu\text{m}$ is used in the ozonation process, the rate of the ozone transformation into $\cdot\text{OH}$ radicals strongly depends on the intraparticle diffusion of dissolved ozone on the

* Corresponding author. Tel.: +34 958248523; fax: +34 958248526.
E-mail address: jriversa@ugr.es (J. Rivera-Utrilla).

WATER RESEARCH 40 (2006) 1115–1125

Available at www.sciencedirect.com

SCIENCE DIRECT®

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O_3 and O_3/H_2O_2

J. Rivera-Utrilla^{a,*}, J. Méndez-Díaz^a, M. Sánchez-Polo^{a,b}, M.A. Ferro-García^a,
I. Bautista-Toledo^a

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada, Spain

^bSwiss Federal Institute for Aquatic Research and Technology (EAWAG), Ueberlandstrasse, 133, CH 8600, Dübendorf, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 September 2005

Received in revised form

7 February 2006

Accepted 19 February 2006

Available online 4 April 2006

Keywords:

Ozone

Powdered activated carbon

SDBS

Advanced oxidation processes

ABSTRACT

A study was conducted on the efficacy of the system based on the simultaneous use of ozone and powdered activated carbon (PAC) in removing sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) from drinking waters and on the influence of operational parameters (PAC dose, ozone dose and presence of radical scavengers [HCO₃]) on this process. Results obtained showed that low doses of PAC during SDBS ozonation markedly increased the rate of SDBS removal from the medium. These results are due to the combined effect of two processes: (i) SDBS adsorption on the activated carbon surface and (ii) transformation of the dissolved ozone into ·OH radicals. At higher ozone and PAC doses, there was a higher rate of SDBS removal from the medium. The presence of HCO₃ in the medium reduced the SDBS removal rate of the O₃/PAC system. This finding confirms that the presence of PAC during SDBS ozonation favours ozone transformation into ·OH radicals. Comparison of the O₃/PAC system with systems based on the use of O₃ or O₃/H₂O₂ showed that the efficacy of the O₃/PAC system to remove SDBS is much greater than that of the traditional oxidation methods. Thus, in the first 5 min of treatment (usual hydraulic retention time), the percentage of SDBS removed was 18% and 30% for the O₃ and O₃/H₂O₂ systems, respectively, compared with 70% for the O₃/PAC system. SDBS ozonation in surface waters intended for human consumption demonstrated that the O₃/PAC approach is the most efficacious of the studied systems, considerably increasing the SDBS removal rate and also reducing the concentration of dissolved organic carbon. Therefore, the results of this study show that the system based on O₃/PAC is a highly attractive option for the treatment of drinking water.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Rising concerns about the quality of drinking water have led both public and private parties to invest considerable human

and economic resources in the development of novel water treatment processes to more effectively remove organic micropollutants, highly toxic for human health (pesticides, herbicides, microtoxins) and sometimes responsible for

*Corresponding author. Tel.: + 34 95824 8523; fax: + 34 95824 8526.

E-mail address: jrivera@ugr.es (J. Rivera-Utrilla).

0043-1354/\$ - see front matter © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.watres.2006.02.015

Resumen

El objetivo de este trabajo es analizar el proceso de eliminación de surfactantes de las aguas, utilizando el dodecilsulfonato sódico (SDBS) como compuesto modelo, mediante adsorción sobre carbones activados y usando diferentes procesos de oxidación avanzada (O_3 , O_3/H_2O_2 y O_3 /carbón activado). Los resultados obtenidos muestran que los carbones activados presentan una elevada capacidad de adsorción, la cual se ve potenciada cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en presencia de bacterias. Con respecto a los procesos de oxidación estudiados, el sistema basado en el uso simultáneo de O_3 y carbón activado en polvo (PAC) es el que presenta el máximo rendimiento en la eliminación de SDBS.

Palabras clave:

SDBS, adsorción, bioadsorción, carbón activado en polvo, ozono.

Abstract

Removal of surfactants from waters by adsorption on activated carbon and advanced oxidation processes

The objective of this study was to analyze the elimination process of surfactants from water, using sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) as model compound, by means of adsorption on activated carbons as well as different processes of advanced oxidation (O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3 /activated carbon). Results obtained have shown that the activated carbons used have a high efficiency to eliminate SDBS from waters which was enhanced when the adsorption process was carried out in the presence of bacteria. With regard to the oxidation processes studied, the results have indicated that the efficiency in the elimination of SDBS from water of the system based on the simultaneous use of O_3 and powder activated carbon (PAC) is much higher than those of the other systems studied (O_3 , O_3/H_2O_2).

Keywords:

SDBS, adsorption, bioadsorption, powder activated carbon, ozone.

Eliminación de surfactantes de las aguas mediante adsorción sobre carbón activado y oxidación avanzada*

Por: **José Diego Méndez Díaz**, doctorando ⁽¹⁾; **Manuel Sánchez Polo**, profesor ayudante y doctor ⁽²⁾; **José Rivera Utrilla**, catedrático ⁽³⁾; **María Isidora Bautista Toledo**, profesora titular ⁽⁴⁾; **María Angeles Ferro García**, profesora titular ⁽⁵⁾; **Juan Ángel Poyatos García**, director técnico ⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Universidad de Granada

Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica
Campus Fuentenueva, s/n - 18071 Granada
Tel.: 958 248 523 - Fax: 958 248 526
E-mail: jrivera@ugr.es

⁽²⁾ Aguas y Servicios de la Costa Tropical de Granada A.I.E.
Plaza Aurora, s/n - 18600 Motril (Granada)

* Comunicación presentada en la primera edición de Ambientalia Congreso Andaluz de Desarrollo Sostenible, celebrado en Granada en abril de 2006 bajo la organización de la Federación Andaluza de Ciencias Ambientales en colaboración con la Universidad de Granada.

1. Introducción

El uso indiscriminado de surfactantes, tanto por parte de la industria química (papelera, textil...) como por el consumo doméstico, ha provocado que se hayan detectado elevadas concentraciones de estos compuestos en las aguas [1] a pesar de presentar una elevada biodegradabilidad. Entre los tensioactivos más ampliamente utilizados se encuentra el dodecilsulfonato de sodio (SDBS), un surfactante aniónico cuyo vertido al medio acuático conduce a una notable reducción en la calidad de las aguas. Las tecnologías de depuración que se emplean normalmente no permiten una eliminación completamente efectiva de este contaminante, ya que ha sido detectado en suelos y aguas subterráneas después de los procesos de tratamiento [2, 3]. Por este motivo se hace necesaria la búsqueda de nuevas alter-

nativas, tecnológicamente viables y económicamente factibles, que permitan la eliminación de contaminantes de las aguas de una forma aún más eficiente.

El uso de carbón activado, gracias a sus propiedades químicas y texturales [4], es una de las tecnologías más antiguas aplicadas en el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano [5]. Sin embargo, la aplicación de esta tecnología en la depuración de aguas residuales y efluentes industriales no está muy extendida debido, principalmente, a su gran contenido en materia orgánica. Por ello, la influencia de las variables operacionales, así como el mecanismo implicado en el proceso de adsorción de los surfactantes sobre carbón activado, son aún en la actualidad motivo de discusión.

El ozono, debido a su elevada capacidad oxidante, se viene usando como alternativa depurativa para la

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science 317 (2008) 11–17

JOURNAL OF
Colloid and
Interface Sciencewww.elsevier.com/locate/jcis

Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: Effects of solution chemistry and presence of bacteria

M.I. Bautista-Toledo, J.D. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla*, M.A. Ferro-García

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

Received 4 May 2007; accepted 16 September 2007

Available online 20 September 2007

Abstract

The objective of the present investigation was to determine the effectiveness of activated carbon in removing sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) and to analyze the chemical and textural characteristics of the activated carbons that are involved in the adsorption process. Studies were also performed on the influence of operational variables (pH, ionic strength, and presence of microorganisms) and on the kinetics and interactions involved in the adsorption of this pollutant on activated carbon. The kinetics study of SDBS adsorption revealed no problems in its diffusion on any of the activated carbons studied, and Weisz–Prater coefficient (C_{WP}) values were considerably lower than unity for all activated carbons studied. SDBS adsorption isotherms on these activated carbons showed that: (i) adsorption capacity of activated carbons was very high (260–470 mg/g) and increased with larger surface area; and (ii) dispersive interactions between SDBS and carbon surface were largely responsible for the adsorption of this pollutant. SDBS adsorption was not significantly affected by the solution pH, indicating that electrostatic adsorbent–adsorbate interactions do not play an important role in this process. The presence of electrolytes (NaCl) in the medium favors SDBS adsorption, accelerating the process and increasing adsorption capacity. Under the working conditions used, SDBS is not degraded by bacteria; however, the presence of bacteria during the process accelerates and increases SDBS adsorption on the activated carbon. Microorganism adsorption on the activated carbon surface increases its hydrophobicity, explaining the results observed.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: SDBS; Activated carbon; Adsorption; Ionic strength; Microorganisms

1. Introduction

The progressive shortage of water suitable for drinking and the increasing water consumption by industry and agriculture pose a challenge to the technology currently used in water treatment systems. One solution is the rational and efficient administration of available resources, and wastewater reutilization is an essential part of sustainable water use. However, water treatment plants are not prepared for treating new emerging pollutants and have shown a low effectiveness in their removal. Furthermore, the new European Water Framework Directive has instituted a progressive control of these new pollutants. These compounds, including pharmaceutical products, pesticides, and surfactants, are very persistent and highly soluble pollutants.

Hence, they can easily penetrate all stages of the water cycle, presenting a potential risk to drinking water supplies. It is difficult and relatively expensive to remove these pollutants at water treatment plants. Therefore the most reasonable approach may be to address the problem at its origin by removing these compounds from wastewater and industrial effluents before they are emptied into the ecosystem [1–3].

Over the past few decades, indiscriminate surfactant use by the chemical industry (paper, textile) and domestically has led to the detection of these compounds in various drinking water sources [4,5]. Surfactants found in the environment include sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), currently one of the most widely used anionic surfactants in detergents. Concentrations of SDBS up to 50 µg/g have been measured in sediments on the coasts of Spain [6]. Although various authors have shown that SDBS is biodegradable [7], the amount of this product emptied into waters is too large to be completely elimi-

* Corresponding author. Fax: +34 958248526.
E-mail address: jrivera@ugr.es (J. Rivera-Utrilla).