

T. Proh. 24/109

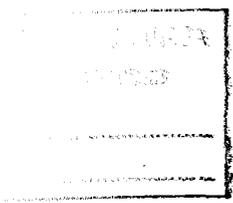
T
15
127

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha ...13/03/2002...
ENTRADA ...1037....

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica



UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 6 MAR. 2002
COMISION DE DOCTORADO

TESIS DOCTORAL

**Degradación y Eliminación de Ácidos Naftalensulfónicos
mediante Adsorción y Ozonización Catalizada por Carbón
Activado en Fase Acuosa**

Manuel Sánchez Polo

Granada, 2002

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 19385653
Nº Copia 1234309

**DEGRADACIÓN Y ELIMINACIÓN DE ÁCIDOS
NATALENSULFÓNICOS MEDIANTE ADSORCIÓN Y
OZONIZACIÓN CATALIZADA POR CARBÓN ACTIVADO EN
FASE ACUOSA**

Por

MANUEL SÁNCHEZ POLO

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias.

Sección Químicas

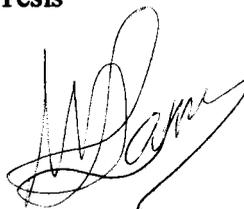


Fdo.: Manuel Sánchez Polo
Ldo. en Ciencias, Sección Químicas

Los directores de la Tesis



Prof. Dr. José Rivera Utrilla
Profesor Titular del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad
de Granada.



Prof. Dr. Claudio A. Zaror Zaror
Profesor Titular del Departamento de
Ingeniería Química de la Universidad
de Concepción.



*Confía en el tiempo que
suele dar dulces salidas
a muchas amargas
dificultades*

Miguel de Cervantes Saavedra

*A Ana y Manolo, mis padres,
por todo su apoyo*

*A Ana Mari, mi hermana,
por contagiarme su optimismo*



Índice

OBJETIVOS Y CONTENIDOS DE LA MEMORIA.....1

**CAPÍTULO I EL CARBÓN ACTIVADO Y EL OZONO EN
EL TRATAMIENTO DE AGUA**

1. INTRODUCCIÓN.....	9
2. TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS.....	9
2.1. Tratamiento primario.....	11
2.2 Tratamiento secundario.....	11
2.2.1. Sistemas de tratamiento aeróbico.....	12
2.2.2. Sistemas de tratamiento anaeróbico.....	12
2.3. Tratamiento terciario.....	13
3. CARBÓN ACTIVADO.....	15
3.1. Estructura porosa de los carbones activados.....	15
3.2. Química superficial del carbón activado.....	17
3.3. Adsorción sobre carbón activado en fase acuosa.....	20
3.3.1. Adsorción de compuestos aromáticos.....	20
3.3.2. Adsorción de metales.....	22
3.4. El carbón activado como catalizador en disolución acuosa.....	25
4. USO DEL OZONO COMO AGENTE DEPURADOR.....	26
4.1. Oxidación de microcontaminantes orgánicos con ozono.....	27
4.2. Descomposición de ozono en medio acuoso.....	29
5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	31
5.1. Sistema O_3/H_2O_2	32
5.2. Sistema O_3/UV	34
5.3. Reactivo Fenton.....	35
6. OXIDACIÓN CATALÍTICA.....	36
6.1. Ozonización catalítica homogénea.....	36
6.2. Oxidación catalítica heterogénea.....	37
6.2.1. Fotocatálisis.....	37

6.2.2. Ozonización catalítica	39
7. RELEVANCIA AMBIENTAL DE LOS ÁCIDOS	
NAFTALENSULFÓNICOS	42
8. BIBLIOGRAFÍA	45

**CAPÍTULO II. GENOTOXICIDAD DE LOS ÁCIDOS
NAFTALENSULFÓNICOS**

1. INTRODUCCIÓN	61
2. EXPERIMENTAL.....	62
2.1. Materiales.....	62
2.2. Microscopía electrónica	62
2.3. Ensayos de toxicidad.....	63
2.3.1. Efecto de los ácidos naftalén sulfónicos sobre el crecimiento de <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922.....	63
2.3.2. Ensayo "rec" del <i>Bacillus subtilis</i>	63
2.3.3. Ensayo de Ames.....	64
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
3.1. Efecto de los ácidos naftalensulfónicos sobre el crecimiento de <i>E. coli</i> ATCC 25922.....	66
3.2. Ensayo "rec" del <i>Bacillus subtilis</i>	68
3.3. Ensayo de Ames.....	70
4. CONCLUSIONES	72
5. BIBLIOGRAFÍA	73
APÉNDICE.....	75

**CAPÍTULO III. DEGRADACIÓN DE LOS ÁCIDOS
NAFTALENSULFÓNICOS CON OZONO EN
DISOLUCIÓN ACUOSA**

1. INTRODUCCIÓN	81
------------------------------	-----------

2. EXPERIMENTAL	82
2.1. Materiales.....	82
2.2. Sistema experimental.....	83
2.3. Métodos analíticos.....	85
2.4. Ensayo de genotoxicidad de los productos de degradación de los ácidos naftalensulfónicos.....	86
2.4.1. Ensayo "rec" del Bacillus Subtilis.....	86
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
3.1. Influencia de las variables de operación.....	87
3.1.1. Influencia de la concentración de atrapador de radicales.....	87
3.1.2. Influencia de la concentración inicial de NTS.....	90
3.1.3. Influencia de la temperatura.....	91
3.1.4. Influencia del pH.....	92
3.2. Determinación de los parámetros cinéticos.....	94
3.2.1. Determinación de la estequiometría de la reacción. Mecanismo de reacción.....	94
3.2.2. Determinación de la constante directa de reacción.....	99
3.2.3. Determinación de la energía de activación de la reacción directa de ozonización.....	104
3.2.4. Determinación de la constante indirecta de reacción.....	105
3.3. Análisis de los productos de oxidación.....	106
3.4. Evolución del COT durante el tratamiento con ozono de los ácidos naftalensulfónicos.....	108
3.5. Evolución de la genotoxicidad de los compuestos de degradación de los ácidos naftalensulfónicos durante el tratamiento con ozono.....	110
4. CONCLUSIONES	111
5. BIBLIOGRAFÍA	112
APÉNDICE	117

**CAPÍTULO IV. OZONIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.
EFECTO DEL OZONO SOBRE LAS
PROPIEDADES QUÍMICAS Y TEXTURALES
DEL CARBÓN ACTIVADO**

1. INTRODUCCIÓN	123
2. EXPERIMENTAL	124
2.1. Tratamiento del carbón activado.....	124
2.2. Caracterización de la naturaleza química superficial.....	125
2.2.1. Determinación de los grupos funcionales superficiales	125
2.2.1.1. Método de neutralización selectiva.....	125
2.2.1.2. Desorción térmica programada	125
2.2.1.3. Análisis por espectrometría de Rayos X	126
2.2.2. Análisis de cenizas.....	126
2.2.3. Determinación del pH del punto de carga cero (pH _{PZC})	127
2.3. Caracterización textural	127
2.4. Propiedades adsortivas.....	127
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	128
3.1. Caracterización química superficial.....	128
3.1.1. Análisis de neutralización selectiva	128
3.1.2. Análisis de desorción térmica programada	132
3.1.3. Análisis de XPS	136
3.1.4. pH del punto de carga cero	139
3.2. Caracterización textural	142
3.3. Propiedades adsortivas.....	143
4. CONCLUSIONES	144
5. BIBLIOGRAFÍA	145
APÉNDICE	149

**CAPÍTULO V. ADSORCIÓN DE ÁCIDOS
NAFTALENSULFÓNICOS SOBRE CARBONES
ACTIVADOS OZONIZADOS**

1. INTRODUCCIÓN	157
2. EXPERIMENTAL	159
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	161
3.1. Características de las muestras de carbón.....	161
3.2. Adsorción en régimen estático.....	162
3.2.1. Isotermas de adsorción de los ácidos naftalén sulfónicos sobre los carbones activados	162
3.2.2. Influencia del pH de la disolución en la adsorción de ácidos naftalensulfónicos sobre los carbones activados.....	168
3.3. Adsorción en régimen dinámico	173
4. CONCLUSIONES	178
5. BIBLIOGRAFÍA	179
APÉNDICE	181

**CAPÍTULO VI. ADSORCIÓN DE METALES PESADOS SOBRE
CARBONES ACTIVADOS OZONIZADOS**

1. INTRODUCCIÓN	187
2. EXPERIMENTAL	189
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	192
3.1. Adsorción de Cr(III)	192
3.1.1. Isotermas de adsorción de Cr(III) sobre los carbones activados.....	192
3.1.2. Influencia del pH de la disolución en la adsorción de Cr(III) sobre los carbones activados	199
3.2. Adsorción de Cd(II)	201
3.2.1. Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre los carbones activados	201
3.2.2. Influencia del pH de la disolución en la adsorción de	

Cd(II) sobre los carbones activados	206
3.3. Adsorción de Hg(II).....	207
3.3.1. Isotermas de adsorción de Hg(II) sobre los carbones activados	207
3.3.2. Influencia del pH de la disolución en la adsorción de Hg(II) sobre los carbones activados	210
4. CONCLUSIONES	213
5. BIBLIOGRAFÍA	214

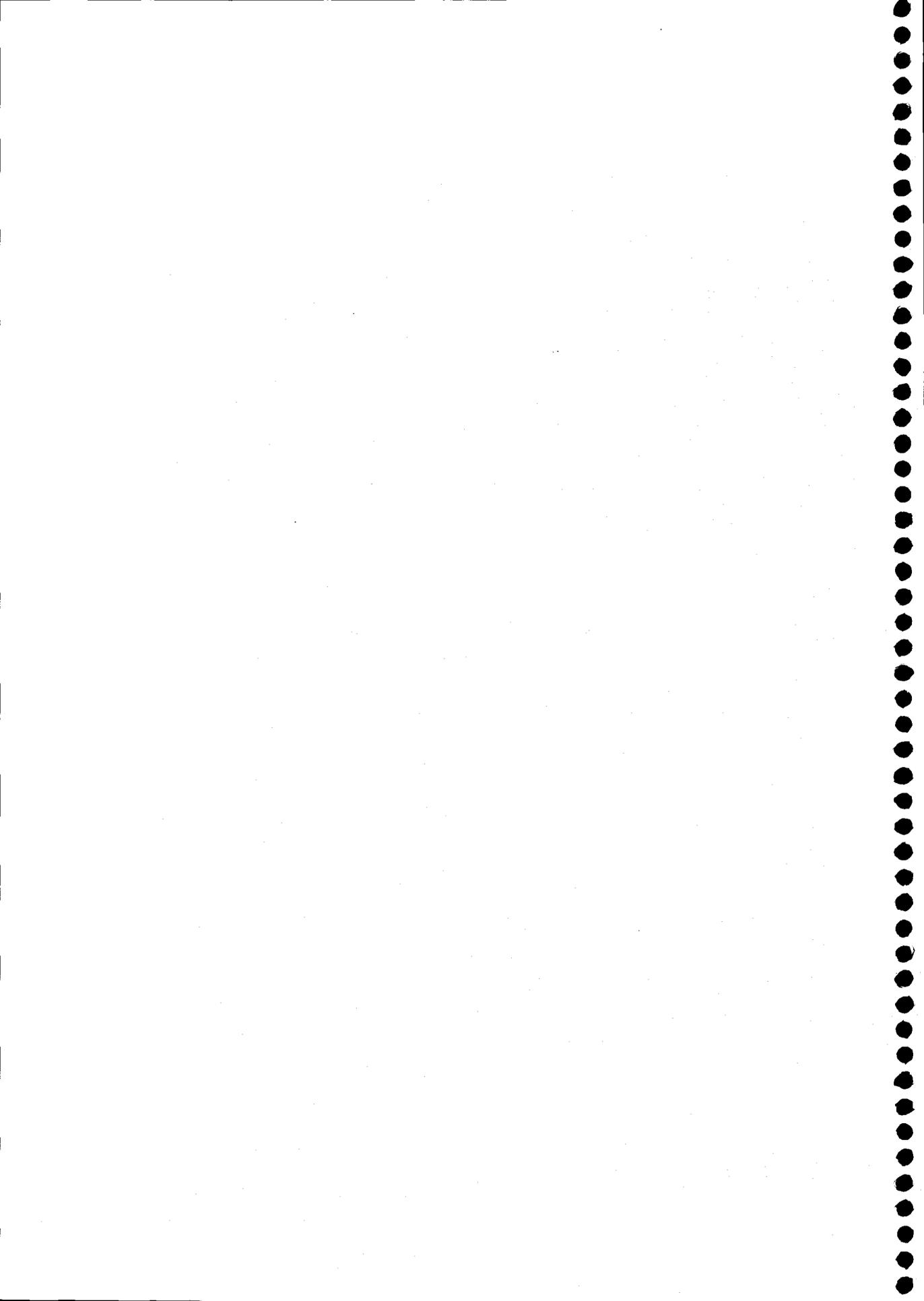
**CAPÍTULO VII. OZONIZACIÓN DEL ÁCIDO 1,3,6-
NAFALENTRISULFÓNICO CATALIZADA
POR CARBÓN ACTIVADO EN FASE ACUOSA**

1. INTRODUCCIÓN	219
2. EXPERIMENTAL.....	222
2.1. Metodología	222
2.2. Métodos analíticos	223
2.3. Ensayo de genotoxicidad. Ensayo "rec" del Bacillus subtilis.....	224
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	225
3.1. Caracterización textural y química de los carbones activados	225
3.2. Ozonización del NTS en presencia de carbones activados	229
3.2.1. Influencia del tamaño de partícula del carbón en la velocidad de ozonización del NTS	229
3.2.2. Influencia del tamaño de partícula en la eliminación de COT durante la degradación del NTS.....	231
3.2.3. Influencia de las propiedades químicas y texturales del carbón activado en la velocidad de ozonización del NTS.....	235
3.2.4. Eliminación de COT durante el tratamiento de ozonización del NTS	239
3.2.5. Influencia de la materia mineral presente en el carbón activado en su capacidad catalítica.....	243

3.2.5.1. Efecto de la desmineralización del carbón en la velocidad de oxidación del NTS	243
3.2.5.2. Efecto de la desmineralización del carbón en la eliminación de COT durante el tratamiento de ozonización del NTS.....	246
3.2.6. Evaluación de la capacidad catalítica durante el proceso de ozonización	249
3.2.6.1. Influencia del tiempo de ozonización del carbón activado en la velocidad de ozonización del NTS.....	249
3.2.6.2. Influencia del tiempo de ozonización del carbón activado en la eliminación de COT durante la degradación del NTS	252
3.2.7. Evolución de la genotoxicidad del NTS durante el tratamiento ozono/carbón activado	256
4. CONCLUSIONES	258
5. BIBLIOGRAFÍA	259
APÉNDICE.....	263



Objetivos y Contenidos



Los efluentes urbanos y los residuos derivados de la actividad agrícola e industrial son las principales fuentes de la contaminación de las aguas superficiales. Dichos vertidos deterioran la calidad del agua, lo que afecta a su utilización posterior para diferentes fines. En estos efluentes existe una gran variedad de contaminantes orgánicos de baja biodegradabilidad, disueltos en bajas concentraciones, muchos de los cuales presentan altos niveles de toxicidad y, por ende, son un gran riesgo para el medio ambiente y la salud humana, dada su alta liposolubilidad y por tanto, fácil bioacumulación.

Desgraciadamente, los sistemas convencionales de tratamiento de efluentes líquidos no son muy efectivos en la eliminación de dichos contaminantes. Es necesario, por lo tanto, buscar alternativas, tecnológicamente viables, que permitan tratar los efluentes industriales antes de ser descargados a las aguas superficiales, de modo que se reduzcan, de forma satisfactoria, sus efectos nocivos.

En la actualidad, dos de los sistemas comúnmente utilizados en el tratamiento de compuestos orgánicos resistentes al tratamiento biológico son el uso del ozono y el carbón activado, aprovechando sus grandes propiedades oxidantes y adsorbentes, respectivamente.

De acuerdo con las grandes ventajas que presentan tanto el carbón activado como el ozono en este campo, el principal objetivo que se persigue con el presente trabajo es estudiar el comportamiento de ambos sistemas, de forma simultánea, para el tratamiento de compuestos de baja biodegradabilidad. Para ello, se han elegido, como compuestos modelo, los ácidos 1-naftalensulfónico, 1,5-naftalendisulfónico y 1,3,6-naftalentrisulfónico. Estos contaminantes están presentes, fundamentalmente, en los efluentes de la industria textil, en la cual se emplean para la síntesis de azocolorantes.

El comportamiento del carbón activado en los procesos de ozonización de estos contaminantes será estudiado desde el punto de vista de su papel como catalizador y adsorbente.

El conocimiento de la influencia de las propiedades texturales y químicas del catalizador en las variables operacionales del proceso de ozonización y las reacciones implicadas en estos sistemas son de gran interés, ya que proporcionarán una valiosa información para el desarrollo de nuevos sistemas, con mayor eficacia y rentabilidad que los hasta ahora existentes, para la eliminación de este tipo de compuestos.

Para presentar los resultados obtenidos en el trabajo experimental realizado y su discusión, la presente Memoria ha sido estructurada en siete Capítulos que, con excepción del primero, poseen el formato de una publicación científica.

En el Capítulo I, a modo de introducción, se presenta una visión general de los sistemas de tratamiento de aguas, haciendo especial hincapié en el uso del ozono y el carbón activado como agentes depuradores.

En el Capítulo II se analiza la actividad genotóxica, hasta ahora desconocida, de los ácidos naftalensulfónicos. Esta propiedad es muy importante para determinar el carácter tóxico de los mismos y para poder comparar la eficacia de los sistemas de tratamiento estudiados en los siguientes capítulos. Este Capítulo se encuentra en vías de publicación en la revista *J. Chem. Tech. and Biotech.*

El comportamiento de los ácidos naftalensulfónicos frente a la ozonización es recogido en el Capítulo III. En este Capítulo se ha realizado un análisis de la influencia de las variables operacionales en el proceso de ozonización, un estudio del mecanismo y la cinética de reacción, y un seguimiento de los subproductos de oxidación generados

durante el tratamiento con ozono de estos contaminantes. Además, la eficacia depurativa del ozono ha sido evaluada analizando la evolución de la genotoxicidad de los compuestos de degradación y la concentración de carbono orgánico total disuelto. De este Capítulo se han escrito dos trabajos de investigación, uno de los cuales ya se encuentra publicado en *J. Chem. Tech and Biotech* 77, 148-154, 2002, y otro que se encuentra aceptado para su publicación en *Phys. Chem. Chem. Phys.*

En el Capítulo IV se recoge el análisis de las modificaciones que provoca el ozono sobre las propiedades texturales, químicas y adsorptivas del carbón activado. Estos resultados son necesarios para comprender los fenómenos de adsorción y catálisis implicados en la ozonización catalizada por carbón activado. Este Capítulo ha sido aceptado para su publicación en la revista *Langmuir*.

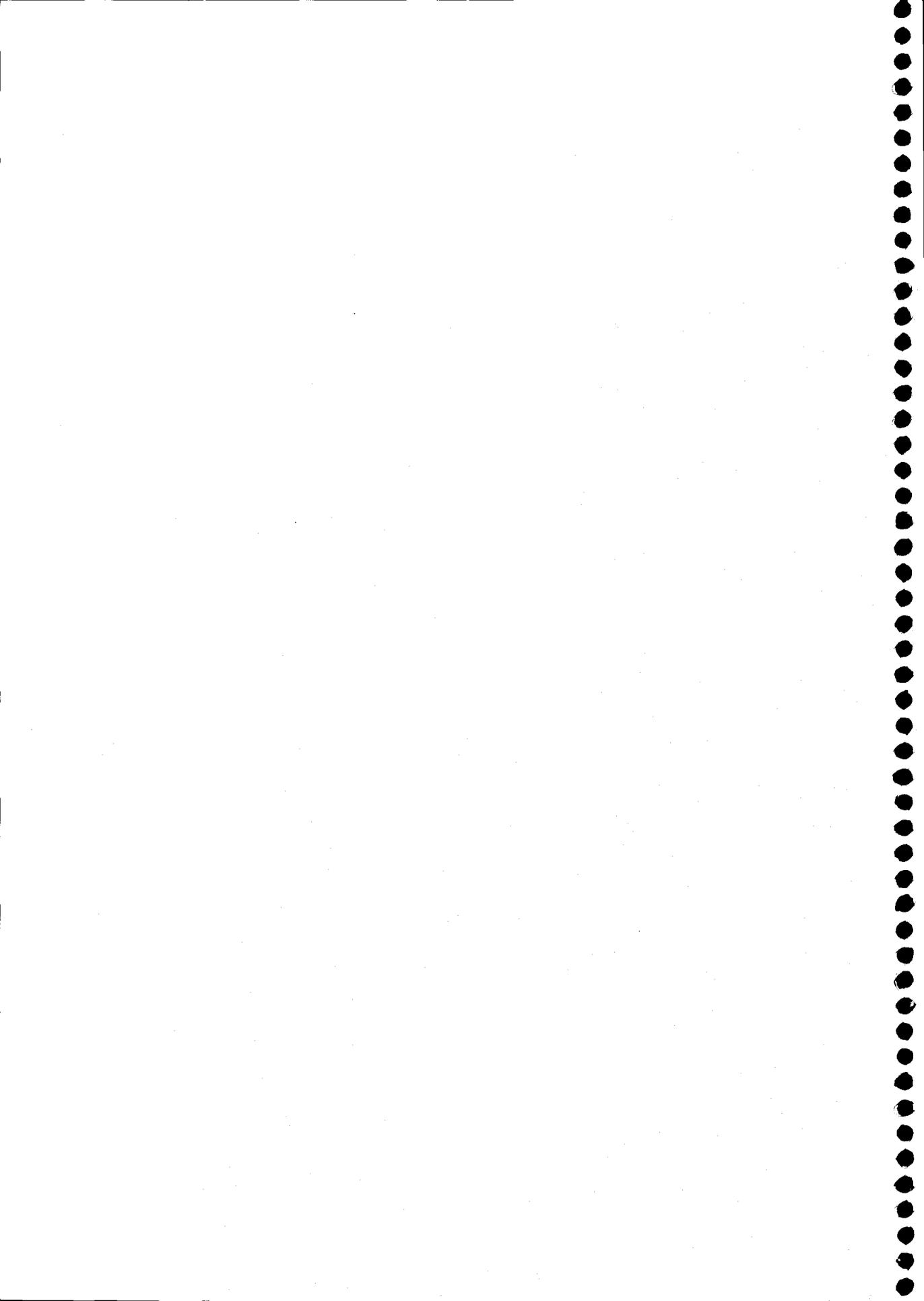
La influencia de la ozonización del carbón activado en el proceso de adsorción de los ácidos naftalensulfónicos es analizada en el Capítulo V. Los resultados obtenidos han sido relacionados, principalmente, con las modificaciones que provoca el tratamiento con ozono sobre la química superficial del carbón activado, las cuales fueron descritas en el Capítulo IV. Este Capítulo ha sido enviado para su publicación en la revista *Carbon*.

En el Capítulo VI se analiza la influencia de la química superficial del carbón activado original y ozonizado, en el proceso de adsorción de Cd(II), Cr(III) y Hg(II), determinándose las interacciones responsables del proceso de adsorción de cada metal sobre el carbón activado. Estos metales se encuentran, generalmente, presentes en las aguas contaminadas con ácidos naftalensulfónicos, y podrían actuar como catalizadores del proceso de ozonización de éstos ácidos. Este Capítulo ha dado lugar a dos artículos que han sido enviados para su publicación a las revistas *Langmuir* y *Environmental Science & Technology*.

El proceso de ozonización de los ácidos naftalensulfónicos catalizado por carbón activado se estudia en el Capítulo VII. En este Capítulo se investiga el efecto catalítico de diferentes carbones activados y los parámetros que afectan el proceso de ozonización. Los resultados obtenidos han sido relacionados con las propiedades químicas y texturales de los distintos carbones activados usados. Al igual que en Capítulo III, la capacidad depuradora de este sistema ha sido determinada siguiendo la evolución de la genotoxicidad y el carbono orgánico total de la disolución durante el tiempo de tratamiento. Estos resultados han sido enviados para su publicación a las revistas *Applied Catalysis B: Environmental* y *Carbon*.

Capítulo I.

**El carbón activado y el ozono en el tratamiento del
agua**



1. INTRODUCCIÓN

El primer objetivo de una estrategia de control ambiental en las industrias es prevenir o reducir la generación de los contaminantes en su fuente. Sin embargo, en la práctica, las limitaciones tecnológicas y las restricciones impuestas por los procesos mismos, hace inevitable la generación de residuos de producción, los cuales deben ser tratados antes de su descarga a los medios receptores.

Las tecnologías de tratamiento de residuos tienen como objetivo disminuir el impacto ambiental de dichas descargas y generar residuos finales que cumplan con los flujos y concentraciones de contaminantes estipulados en la legislación vigente, o en las políticas de la empresa. En este Capítulo se revisarán, de forma general, los principales procesos de tratamiento de los residuos líquidos, haciendo especial hincapié en el uso del carbón activado y el ozono como agentes depuradores.

2. TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS

Existe una amplísima gama de tecnologías que sirven para la remoción, destrucción transformación o utilización de los residuos líquidos.^{1,2}

En la Figura I-1 se presenta, esquemáticamente, la secuencia de tratamientos para un sistema convencional de depuración de residuos líquidos.

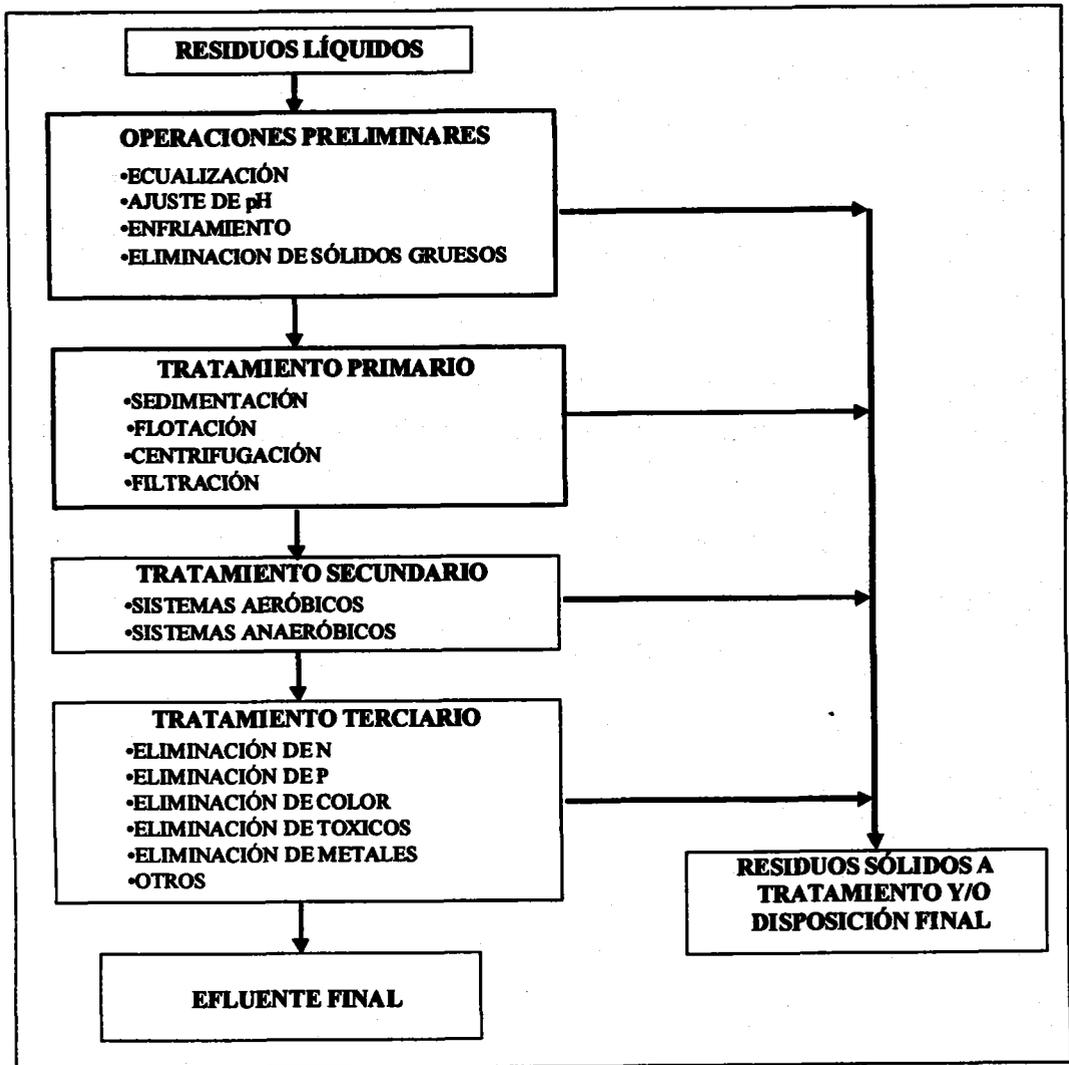


Figura I-1. Sistema típico para el tratamiento de residuos líquidos.

2.1. Tratamiento primario

La primera etapa de un sistema de tratamiento de residuos líquidos incluye, normalmente, la eliminación de sólidos y material no disuelto (ej.: grasas, coloides), neutralización, estabilización de flujo y estabilización térmica. Este tratamiento primario se realiza con el fin de aumentar la efectividad de los tratamientos posteriores.

2.2. Tratamiento secundario

El fin que se persigue con el uso del tratamiento secundario de los residuos líquidos es realizar la depuración del efluente para que cumpla con las normativas vigentes en lo referente a flujos y concentraciones, evitando la aplicación de sistemas de tratamiento posteriores.

Los tratamientos secundarios están basados, principalmente, en el uso de microorganismos. Estos organismos usan como fuente de carbono el material orgánico solubilizado o en estado coloidal presente en el efluente transformándolo en subproductos volátiles o en biomasa bacteriana, provocando la depuración del efluente.

Las diferencias entre los distintos procesos se manifiestan en el tipo de microorganismos utilizados, la configuración de los bioreactores, su modo de operación y el tipo de actividad biológica presente.

Los sistemas de tratamiento 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 ausencia de oxígeno.

2.2.1. Sistemas de tratamiento aeróbico

Los procesos aeróbicos de tratamiento de efluentes están diseñados para acelerar los procesos de aireación natural y bioxidación del material orgánico. Entre los sistemas más usuales se encuentran las lagunas de aireación, los sistemas de lodos activados y los filtros biológicos. En estos sistemas se genera CO_2 como subproducto de la degradación de la materia orgánica.

2.2.2. Sistemas de tratamiento anaeróbico

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 en la depuración de efluentes industriales, es la generación de CH_4 como subproducto de la degradación de la materia orgánica. Este gas puede ser aprovechado para la producción de energía.

2.3. Tratamiento terciario

Desgraciadamente los sistemas de tratamiento convencionales, comentados anteriormente, resultan inadecuados para destruir efectivamente una gran cantidad de compuestos orgánicos a los niveles requeridos, ya que, en su mayoría, no son metabolizables como fuente de carbono, pudiendo incluso inhibir la actividad de los microorganismos o bioacumularse en la cadena trófica. Por lo tanto, se requieren tratamientos más sofisticados para reducir el impacto ambiental potencial de los efluentes y cumplir con las regulaciones cada vez más estrictas. De modo que, en muchos casos, para llevar a cabo una depuración eficaz del agua es necesario someterla al tratamiento terciario.

Entre los sistemas que forman parte del denominado "tratamiento terciario" 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, compuestos cromóforos u otros compuestos orgánicos no biodegradables. Se basan 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.

- *Intercambio iónico* para la eliminación de iones. Es efectivo para eliminar los contaminantes de la fase acuosa, pero traslada el problema a la fase sólida, al concentrar el contaminante en el medio adsorbente.
- *Carbón activado* para eliminación de metales, compuestos orgánicos, cromóforos, etc... Presenta el mismo inconveniente que los sistemas basados en intercambio iónico, ya que el problema ambiental es trasladado desde la fase acuosa a la fase sólida.
- *Precipitación química para eliminación de fósforo*: Se utilizan agentes químicos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 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.

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

A continuación se tratará, con mayor profundidad, el uso del carbón activado y el ozono como agentes depuradores de efluentes líquidos.

3. CARBÓN ACTIVADO

El uso de carbón activado es una de las tecnologías más antiguas aplicadas en el tratamiento de aguas. El 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. Los resultados obtenidos en estos estudios provocaron la implementación, a comienzos de 1930, de columnas de carbón activado en la mayoría de las plantas depuradoras estadounidenses.

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 aguas.

La razón de sus grandes posibilidades hay que buscarla en el aprovechamiento de las propiedades que genera el proceso de activación en el mismo. La activación del carbón proporciona sólidos caracterizados por su elevada área superficial, debido a que se genera un complicado entramado de poros de muy distintos tamaños interconectados entre sí; así como, con unas características químicas apropiadas para diversos procesos tecnológicos. Este hecho hace que sean productos 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).

3.1. Estructura porosa de los carbones activados

Los carbones activados son materiales que poseen un alto poder de adsorción, como resultado, entre otras características, de una importante y variada red de poros. Estos

sólidos suelen ser microporosos y como consecuencia presentan altos valores de superficie, oscilando entre 500 y 3000 m²/g.³

La estructura porosa del carbón activado se debe a la presencia de pequeñas láminas de grafito con numerosos defectos estructurales, apiladas de forma muy desordenada. Los huecos que quedan entre el entrecruzamiento de dichas láminas constituyen la porosidad del carbón.⁴

La porosidad de los sólidos ha sido dividida, en función del diámetro de poros, en tres grupos: microporos (poros de diámetro inferior a 2 nm), mesoporos (poros con un diámetro comprendido entre 2-50 nm) y macroporos (poros con un diámetro superior a los 50 nm).

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 microporos.⁵

Aunque la microporosidad es la principal causa de las elevadas propiedades adsorptivas de los carbones activados, especialmente en el caso de gases, recientemente se ha observado que la composición química superficial, que describiremos brevemente a continuación, también juega un papel muy importante en el proceso de adsorción, sobre todo en los procesos de adsorción en disolución.

3.2. Química superficial del carbón activado

Con frecuencia, las propiedades de los materiales carbonosos no sólo están determinadas por su textura porosa, sino que también juega un papel fundamental las características químico-superficiales.^{6,7} Estos sólidos están irremediablemente asociados a una cantidad apreciable de heteroátomos (principalmente hidrógeno y oxígeno, pero en muchas ocasiones también nitrógeno, azufre y halógenos) que pueden provenir tanto del material de partida como del proceso de activación o tratamientos posteriores, o incluso de la mera exposición al aire.⁸⁻¹¹

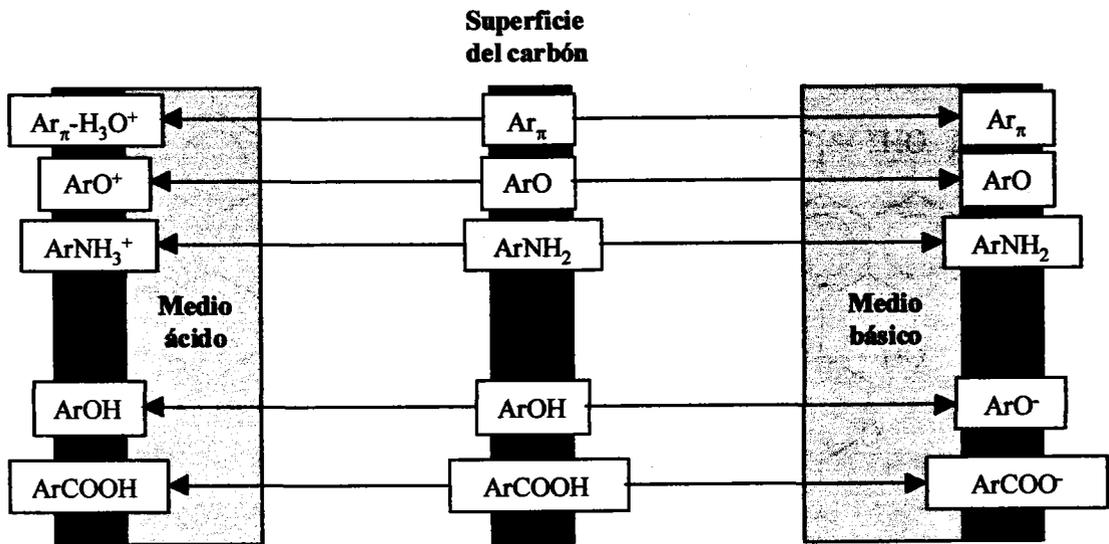
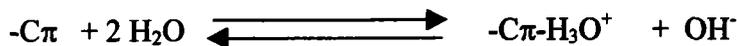


Figura I-2. Representación macroscópica de la química superficial del carbón activado.

Es ampliamente conocida la naturaleza anfótera de los carbones activados, comportándose como bases o como ácidos en función del pH al que sean sometidos (Figura I-2). Al realizar medidas de movilidad electroforética del carbón activado en

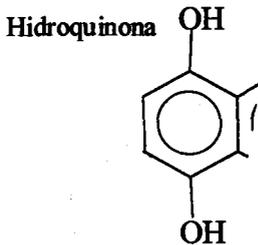
Los carbonos ácidos se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de grupos oxigenados superficiales y, aunque no se ha precisado con exactitud la naturaleza de todas las estructuras de estos grupos químicos superficiales, las principales especies presentes son ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas, quinonas, anhídridos carboxílicos y peróxidos cíclicos.^{7,12,13} Un esquema de estos grupos y una posible disposición en la estructura carbonosa se recoge en la Figura I-3. 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 ($pK_a \approx 3-6$), lactonas ($pK_a \approx 7-9$) y fenoles ($pK_a \approx 8-11$), principalmente.¹³

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 cromeno¹⁴ o γ -pirona¹⁵ 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 superficie.¹³ 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 superficial.¹⁶⁻¹⁸



De acuerdo con esto, las causas principales en 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.

función del pH, se ha observado de esta carga superficial depende de la carga del carbón es nula, se para valores de pH superiores mientras que para valores de $pH < pK_a$ es positiva. Los carbonos activos se denominan L ($pH_{PZC} < pK_a$)



Éte

Electrón sigma
desapareado

El conocimiento de la naturaleza química superficial es de gran importancia para comprender mejor el comportamiento del carbón como adsorbente y catalizador o soporte de catalizadores.

3.3. Adsorción sobre carbón activado en fase acuosa

3.3.1. Adsorción de compuestos aromáticos

La mayoría de los compuestos aromáticos presentan toxicidad para la vida humana. Los sistemas de tratamiento convencionales no son capaces de eliminar las concentraciones de estos compuestos en las aguas residuales. Las legislaciones vigentes, a modo de ejemplo indicar que la concentración permitida de fenoles en agua es de 10 mg/L, por lo que el carbón activado comentado en los apartados previos, se presenta como un agente eficaz para su depuración.

La adsorción de compuestos aromáticos en disolución acuosa ha sido ampliamente estudiada.¹⁹ La mayoría de los estudios realizados se han centrado esencialmente, al estudio de la influencia de la porosidad del carbón y la naturaleza de sus complejos superficiales de oxígeno sobre el poder adsorbente. Para poder optimizar el uso del carbón activado como agente de depuración de compuestos aromáticos es necesario conocer el mecanismo responsable de la adsorción sobre el carbón activado.

Coughlin y col.²⁰ indicaron que la interacción entre los compuestos aromáticos y la superficie del carbón involucra fuerzas dispersivas entre los electrones π del sistema aromático del adsorbato y los electrones π de los planos basales del carbón.

carbón activado. Así, debido a que 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. Esta sugerencia de Coughlin y col.²⁰ fue demostrada experimentalmente por Mahajan y col.²¹ 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.²² aplicaron el modelo propuesto por Muller y col.²³ a la adsorción de anilina y nitrobenzono 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.²⁰

Por otra parte, Mattson y col.²⁴ 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 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.²⁵ estudiaron la adsorción de nitroderivados del fenol sobre carbón activado y justificaron sus resultados mediante el mecanismo donador-aceptor propuesto por Mattson.²⁴ Moreno Castilla y col.²⁶, al analizar la adsorción sobre carbón activado de compuestos fenólicos con diferentes grupos funcionales en su anillo

mento de la naturaleza química superficial del carbón activado es de gran importancia para comprender mejor el comportamiento del carbón activado como catalizador o soporte de catalizadores.

Adsorción sobre carbón activado en fase acuosa

Adsorción de compuestos aromáticos

Los compuestos aromáticos presentan propiedades nocivas para la salud humana y los sistemas de tratamiento convencionales no son capaces de reducir las concentraciones de estos compuestos en las aguas a los niveles exigidos por las normativas vigentes, a modo de ejemplo indicar que la concentración máxima permisible de fenoles en agua es de 10 mg/L, por lo que el uso del carbón activado, por lo tanto, en los apartados previos, se presenta como una alternativa muy interesante para su eliminación.

La adsorción de compuestos aromáticos en disolución acuosa por carbones activados ha sido ampliamente estudiada.¹⁹ La mayoría de los estudios realizados están orientados, principalmente, al estudio de la influencia de la porosidad de los carbones activados y la presencia de sus complejos superficiales de oxígeno sobre el proceso de adsorción. Para optimizar el uso del carbón activado como agente depurador de compuestos orgánicos es necesario conocer el mecanismo responsable del proceso de adsorción de estos compuestos en el carbón activado.

Col.²⁰ indicaron que la interacción entre los compuestos aromáticos y la superficie del carbón involucra fuerzas dispersivas entre los electrones π del anillo del adsorbato y los electrones π de los planos basales de la superficie del

co por el car
omático. Est
los aromático

e agua, el es
de enlaces p
s los grupos
re el carbón a

da por Radov
ia en cuanto a
estos aromát
le la contrib
ción.

nerosas indust
s (Cd, Cr, Hg)
dad.

descarga de me
) y Cd(II) con
la vez más ef

tre ellos, la ac

carbón activado es una de las tecnologías, comúnmente, aplicadas en la depuración de aguas contaminadas con metales pesados.^{28,29}

Radovic y col.¹⁹, en una reciente publicación, han recogido y discutido una amplia bibliografía referente a la influencia de las variables operacionales (pH, temperatura, química superficial,...) en el proceso de adsorción de los metales pesados sobre carbón activado.

Al contrario que en el caso de compuestos aromáticos, es ampliamente aceptado¹⁹ que el mecanismo de adsorción de los metales pesados sobre el carbón activado transcurre mediante un proceso de intercambio iónico entre los protones ionizables superficiales del carbón activado y las especies metálicas disueltas. Además, otros mecanismos específicos como: Adsorción sobre sitios activos, formación de complejos, interacciones de Van der Waals, juegan un papel importante en determinados sistemas.

Las especies metálicas son especies de pequeño tamaño molecular y, normalmente, se encuentran cargadas en disolución, por lo que las interacciones predominantes en el proceso de adsorción sobre carbón activado son las interacciones electrostáticas, que se establecen entre la superficie del carbón (cargada positiva o negativamente, dependiendo del pH de la disolución) y las especies metálicas presentes. Por tanto, como en la mayoría de los casos las especies metálicas son catiónicas, su adsorción en carbones con características ácidas ($\text{pH}_{\text{PZC}} < 7$), se ve favorecida frente a carbones con características básicas ($\text{pH}_{\text{PZC}} > 7$), debido a un potenciamiento de las interacciones electrostáticas atractivas entre la superficie del carbón y la especie metálica disuelta.²⁹⁻³⁸

Se ha observado que las especies metálicas catiónicas, también, se adsorben en carbones de naturaleza básica que presentan densidad de carga positiva.^{39,40} El mecanismo implicado en este proceso de adsorción aún no ha sido dilucidado, ya que, de acuerdo con

todo lo comentado anteriormente, el establecimiento de interacciones electrostáticas repulsivas entre la superficie del carbón y las especies metálicas disueltas debería impedir el proceso de adsorción.

Es interesante destacar que algunos metales pueden sufrir reacciones de oxido-reducción, con la participación de los grupos superficiales del carbón, durante el proceso de adsorción. Un ejemplo típico es el Hg(II). Al contrario que en la mayoría de especies metálicas, se ha observado que al aumentar la oxidación del carbón activado, se produce una disminución en la capacidad de adsorción del Hg(II) sobre el mismo. Esta disminución en la adsorción, al aumentar la concentración de grupos funcionales oxigenados, se ha explicado considerando que la adsorción del Hg(II) sobre el carbón activado transcurre mediante un proceso de adsorción-reducción.⁴¹⁻⁴³

La compleja naturaleza de la superficie del carbón activado y su gran heterogeneidad hacen que, aún en la actualidad, existan ciertas dudas acerca de las interacciones implicadas en el proceso de adsorción de los metales pesados sobre el carbón activado.

Al contrario que los compuestos orgánicos, los metales ocupan un pequeño porcentaje del total del área superficial del carbón activado, por lo que otro gran reto presente en este área es la activación de la superficie del carbón activado para incrementar la adsorción de metales pesados.

El conocimiento de estos procesos de adsorción es de gran interés para optimizar el uso del carbón activado como sistema depurativo de aguas. Además, el conocimiento de estos mecanismos podría tener una gran repercusión en otras áreas de interés tecnológico como son: la preparación y propiedades de catalizadores metálicos soportados, metalurgia y síntesis de productos de interés industrial y farmacéutico.^{44,45}

3.4. El carbón activado como catalizador en fase acuosa

Como ya se ha comentado, la textura porosa y la naturaleza química de los carbones activados los convierte en unos materiales idóneos para ser usados como catalizadores o como soportes de catalizadores con una gran potencialidad en diferentes reacciones.⁴⁴

Hasta ahora, el principal uso del carbón activado como catalizador o como soporte de catalizadores ha sido, básicamente, orientado hacia reacciones en fase gaseosa. Así, existen un elevado número de estudios enfocados a estudiar el papel catalítico del carbón en reacciones implicadas en el control de la contaminación atmosférica.^{46,47} Así es, ampliamente, conocida su capacidad para provocar la dehidrogenación oxidativa de alquil bencenos, oxidación de cumenos, descomposición térmica del NO y oxidación del H₂S. El papel catalítico del carbón y su uso como soporte de catalizadores, también ha sido investigado en numerosas reacciones en fase gaseosa de interés tecnológico.⁴⁸⁻⁵³

El número de estudios enfocados al uso del carbón activado como catalizador, o como soporte de catalizadores metálicos, para reacciones en disolución acuosa es, sin embargo, muy escaso. Kimura y col.⁵⁴ han observado que la presencia del carbón activado cataliza la sustitución de ligandos entre los complejos [Co(C₂O₄)₃]³⁻ y [Co(NH₃)₅(H₂O)]³⁺. También, se ha observado que el carbón activado es capaz de provocar la oxidación del sulfuro a sulfato.⁵⁵ Estos investigadores establecieron una relación entre la actividad catalítica del carbón activado y su estructura porosa, sin indicar la influencia de la química superficial en dicho proceso.

El mayor interés del carbón activado como catalizador o soporte de catalizadores en disolución acuosa está relacionado con los procesos de oxidación de la materia orgánica. Así, se ha observado que el carbón activado es capaz de descomponer el ozono en disolución acuosa en radicales de gran poder oxidante, provocándose un aumento en la

extensión de la ozonización.^{56,57} Zaror y col.⁵⁸ observaron que la velocidad de oxidación con ozono del 1,2-dihidroxibenceno se ve favorecida al adicionar carbón activado al sistema.

Recientemente, Hu y col.⁵⁹ observaron que el Cu reducido soportado sobre carbón activado promovía la eliminación de materia orgánica presente en los efluentes de la industria textil, aunque estos investigadores no justifican los resultados obtenidos.

Estos aspectos serán tratados, posteriormente, con mayor profundidad al analizar la "ozonización catalítica heterogénea". El reducido número de estudios en este campo y la necesidad de diseñar sistemas de tratamiento más eficientes, hacen que sea necesario destinar muchos más esfuerzos para conocer mejor las propiedades catalíticas del carbón activado en los procesos de control de la contaminación acuática.

4. USO DEL OZONO COMO AGENTE DEPURADOR DE LAS AGUAS

El ozono, debido a sus propiedades bactericidas, comenzó a ser utilizado en la depuración de aguas destinadas a consumo humano a principios del siglo XX en Niza (Francia). Actualmente, más de 1000 plantas situadas, principalmente, en países europeos utilizan la ozonización como parte del sistema de tratamiento de aguas destinadas a consumo humano.

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 tratamiento⁶⁰, como son: i) la eliminación de los compuestos que provocan la presencia de olor, sabor y color en el agua, ii) la oxidación de compuestos químicos inorgánicos, tales como hierro y manganeso, 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.

Al contrario de lo que ocurre en el tratamiento de agua potable su aplicación, a gran escala, en el tratamiento de residuos líquidos industriales no está muy extendida. Ésto es debido, principalmente, al elevado coste económico y la complejidad química de los efluentes industriales. 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 muy atractiva para la depuración de estos efluentes.

4.1. Oxidación de microcontaminantes orgánicos con ozono

Según Hoigné y col.⁶¹, la degradación de una molécula orgánica con ozono en medio acuoso transcurre, básicamente, mediante: i) reacción directa entre el ozono molecular y la molécula orgánica siguiendo un mecanismo de cicloadición 1,3 dipolar; ii) reacción radicalaria con los radicales hidroxilo (OH^*) generados por la descomposición del ozono en medio acuoso (Figura I-4).

En la Figura I-4 se representan de forma simplificada las reacciones que intervienen en el proceso de ozonización de la materia orgánica, siendo M un compuesto orgánico reactivo a la oxidación y S un agente atrapador de radicales. La reacción de los radicales hidroxilo con el compuesto S provoca la detención del proceso de oxidación vía radicalaria.

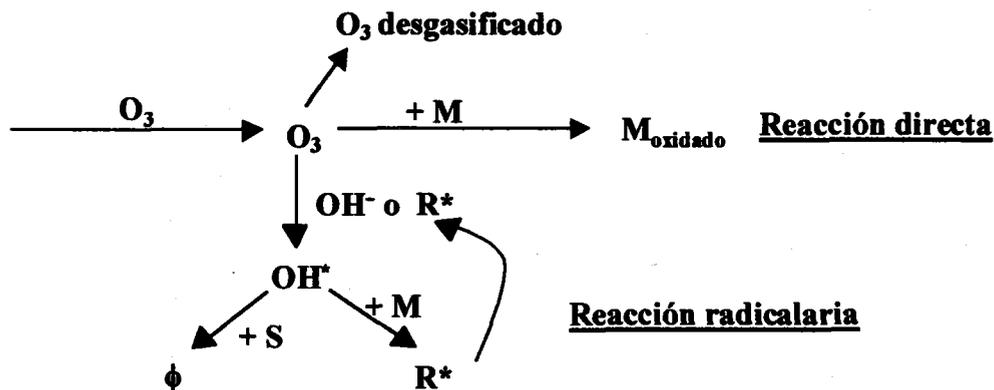


Figura I-4. Reacción entre el ozono y los compuestos orgánicos en medio acuoso.

En las últimas dos décadas, se ha producido un incremento notable en el estudio de la reacción entre el ozono y numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos, prestándose especial atención a la ozonización de compuestos aromáticos.⁶²⁻⁶⁴ La ozonización ha sido, también, utilizada para la eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) disueltos.⁶⁵⁻⁶⁷ En estos casos, se ha observado que la reactividad frente al ozono aumenta al aumentar el número de anillos aromáticos en la molécula orgánica.

El gran uso de pesticidas en la agricultura, ha originado que hayan sido detectados, tanto en aguas subterráneas como en aguas superficiales, en elevadas concentraciones. La baja biodegradabilidad de estos compuestos, junto con su elevada toxicidad ha originado un gran interés por su eliminación, así, existen numerosos estudios donde se presenta la oxidación con ozono como un sistema efectivo en la eliminación de estos compuestos.⁶⁸⁻

⁷⁰ En la mayoría de los casos, la velocidad de ozonización está relacionada con la solubilidad en agua de los mismos. Se ha observado que los pesticidas organoclorados⁶⁴ y los nitrogenados⁷¹ son difícilmente degradados con ozono, mientras que los organofosforados⁷², reaccionan rápidamente con el ozono molecular.

Los efluentes industriales procedentes de diversas industrias (textiles, celulósicas, pinturas, barnices) llevan una apreciable concentración de colorantes. Debido a su estructura altamente compleja y su baja biodegradabilidad, el empleo de ozono en la oxidación de estos compuestos, también, ha sido motivo de estudio en los últimos años.⁷³⁻

⁷⁵

Recientemente, Hoigné y col.⁷⁶⁻⁷⁸ recogieron, a modo de resumen, un elevado número de constantes de reacción entre el ozono y diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos, mostrando la amplia bibliografía existente al respecto.

4.2. Descomposición del ozono en medio acuoso

El mecanismo de descomposición del ozono en medio acuoso comenzó a ser estudiado en 1935 por Weiss y col.⁷⁹ En la actualidad, y gracias al esfuerzo de numerosos investigadores,⁸⁰⁻⁸⁴ puede considerarse que tanto los aspectos cinéticos como el mecanismo de descomposición del ozono en medio acuoso están claramente definidos.

La descomposición del ozono transcurre por una reacción en cadena donde, principalmente, son los iones hidroxilo los iniciadores del proceso de descomposición (Figura I-5).

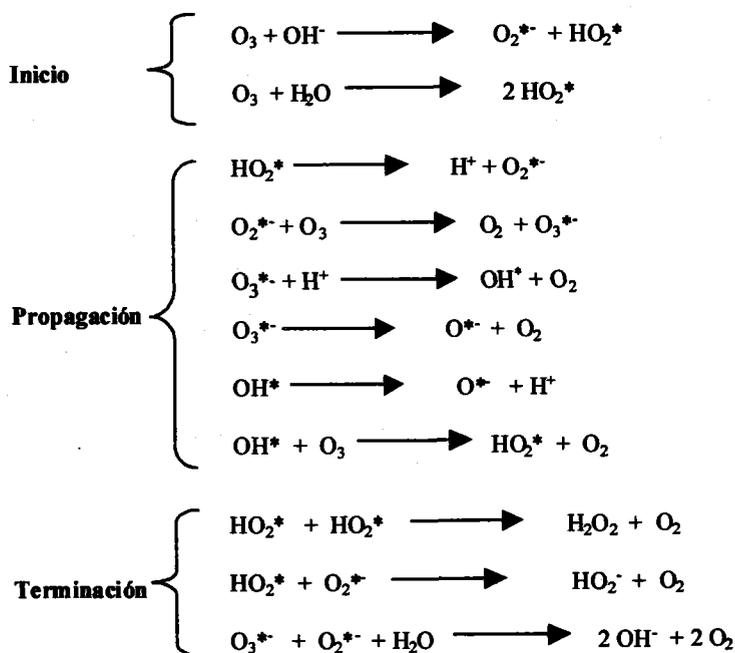


Figura I-5. Mecanismo de descomposición del ozono en medio acuoso.

La gran capacidad oxidante de los radicales hidroxilo ha hecho que se dedique un gran esfuerzo para determinar los factores que controlan este mecanismo radicalario, descubriéndose compuestos químicos que son capaces de iniciar el proceso de descomposición del ozono en agua (radiación UV, peróxido de hidrógeno, metales reducidos), otros que presentan la capacidad de promover la descomposición del ozono (alcoholes primarios y secundarios, ácidos húmicos), y, por supuesto, compuestos que son capaces de inhibir el proceso de descomposición del ozono en solución acuosa (alcoholes terciarios, carbonatos).

Debido a las restricciones de las legislaciones ambientales, cada vez más exigentes, y al elevado coste del uso del ozono como agente depurador, se han llevado a cabo numerosas

investigaciones con el fin de aumentar la eficacia del proceso de ozonización de los contaminantes. Estos nuevos procesos se basan en la generación, en el medio de reacción, de poderosos agentes oxidantes, tales como el radical hidroxilo, el hidropéroxido y el oxígeno singlete. Los procesos que se basan en este principio son denominados, comúnmente, como **Procesos de Oxidación Avanzada (POA)**.

5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

Los procedimientos convencionales de tratamiento del agua, incluido el uso del ozono, no logran la degradación completa de la materia orgánica. En los últimos años, han aparecido nuevas tecnologías, conocidas como POA, que han demostrado ser muy eficientes en la oxidación de un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos.

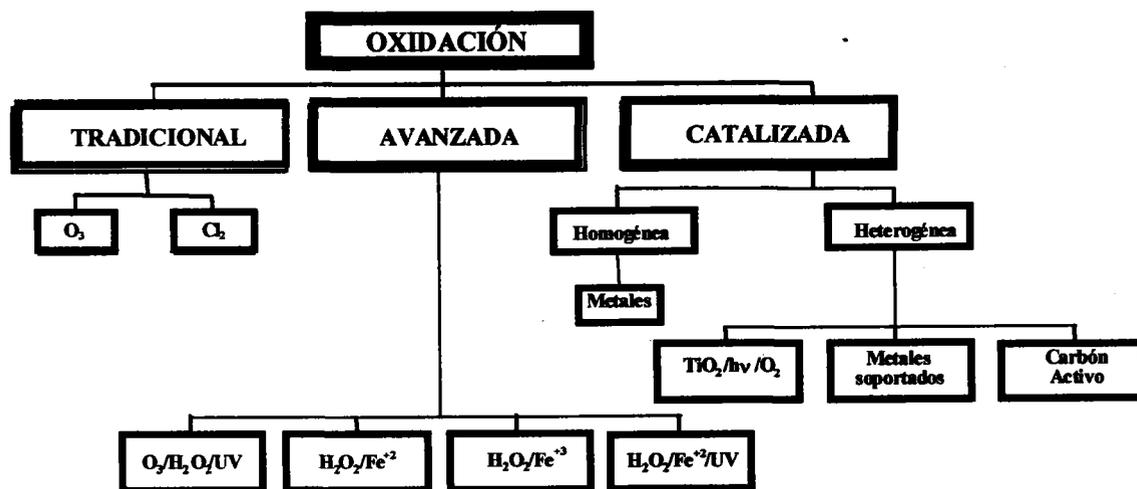


Figura I-6. Procesos de oxidación usados para la depuración de aguas.

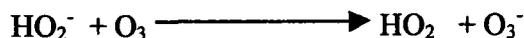
Estos métodos emplean, por lo general, una combinación de radiación UV con agentes fuertemente oxidantes (ozono, peróxido) o catalizadores (semiconductores) que son activados por la radiación UV. La base de todos estos procesos, como ya se ha comentado, es la generación de radicales libres, OH*. Los radicales libres OH* son una especie altamente reactiva, atacando a la mayor parte de las moléculas orgánicas, con constantes de reacción que oscilan entre 10^6 - 10^9 M⁻¹s⁻¹.

La gran variedad de vías (Figura I-6), por las cuales estos radicales pueden ser generados, hace que se vea incrementada la gran versatilidad de los procesos de oxidación avanzada.

5.1. Sistema O₃/H₂O₂

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 sistema O₃/H₂O₂ fue comercializado, con el nombre de Perozono, en 1993 por Wable y col.⁸⁵, aunque este sistema ya había sido aplicado, previamente, por Nakayama y col.⁸⁶ y Hango y col.⁸⁷ para la depuración de efluentes industriales.

El mecanismo por el cual el H₂O₂ favorece la generación de radicales libres fue determinado por Hart y col.⁸⁸ 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. Estos resultados fueron corroborados por Hoigné y col.⁸⁰ un año después.



Aprovechando la capacidad del H_2O_2 para iniciar la descomposición del ozono en fase acuosa (Figura I-7), numerosos investigadores han usado este proceso para llevar a cabo una oxidación más rápida y efectiva de la materia orgánica.⁸⁹⁻⁹⁶

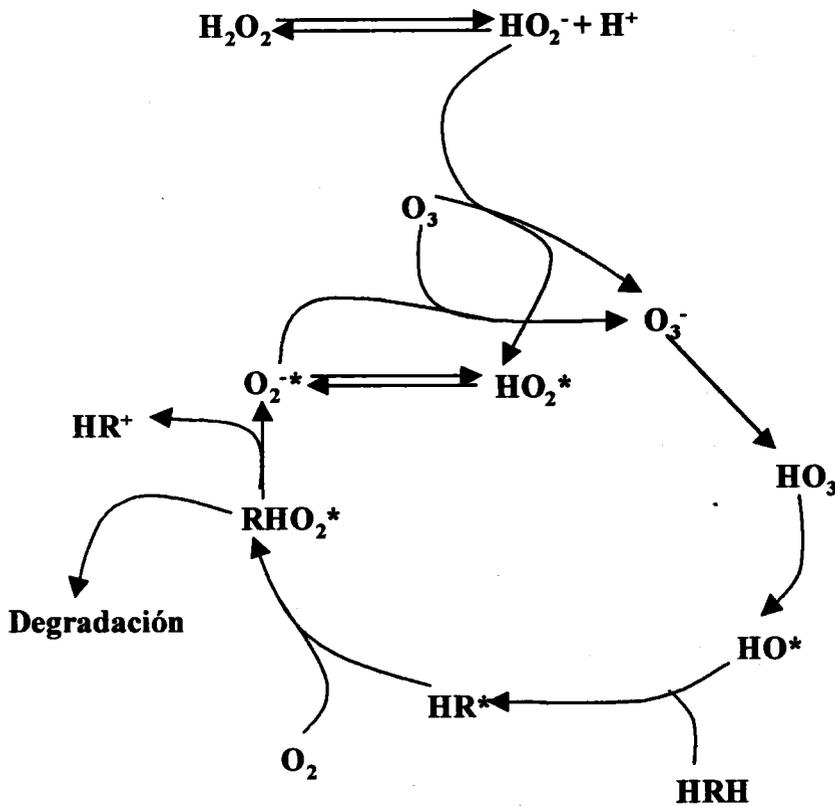


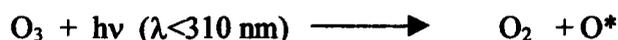
Figura I-7. Mecanismo de oxidación de un compuesto orgánico (HRH) mediante $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

La presencia de H_2O_2 en el sistema favorece el proceso de oxidación, aunque, debido a la necesidad de añadirlo al sistema y la posibilidad de que el H_2O_2 adicionado sea consumido por reacciones con otros contaminantes, ha impedido que este método sea aplicado en la depuración de efluentes a escala industrial.

5.2. Sistema O_3/UV

El proceso de ozonización acoplado con radiación ultravioleta es una de las técnicas de oxidación química más efectivas para el tratamiento de aguas contaminadas. Este proceso es capaz de oxidar sustancias orgánicas a temperatura ambiente, con la consiguiente generación de productos inocuos para el ambiente.

Al igual que el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, al someter el O_3 a radiación UV se provoca la generación de radicales hidroxilo en disolución.⁹⁷ Las reacciones implicadas en este proceso, son las siguientes:



Prengle y col.⁹⁸⁻¹⁰¹, en el "Houston Research Inc." (HRI), fueron los primeros investigadores en comprobar la aplicación del sistema basado en el uso de O_3/UV con fines depurativos. Posteriormente, el proceso fue también estudiado en el centro "Westgate Research" de Los Angeles, donde Zeff y col.¹⁰² extendieron la aplicación de este sistema.

Glaze y col.^{103,104}, especialmente Peyton, analizaron la efectividad del sistema basado en el uso de O_3/UV para la eliminación de microcontaminantes. Estos investigadores

también realizaron estudios con el fin de determinar las reacciones implicadas en el mecanismo por el que transcurre este proceso.¹⁰⁵

Glaze y col.¹⁰⁶ indicaron 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 proceso O₃/H₂O₂.

El sistema O₃/UV ha sido aplicado, especialmente, en la oxidación de derivados aromáticos.¹⁰⁷⁻¹¹¹ Al igual que el proceso basado en el uso de O₃/H₂O₂, este proceso ha sido utilizado para la eliminación de pesticidas^{112,113} y otros compuestos orgánicos,¹¹⁴ mostrando una gran efectividad.

5.3. Reactivo Fenton

Muchos metales como el Cu, Ni, Fe, tienen propiedades especiales para la transferencia de oxígeno, lo cual mejora la utilidad del H₂O₂ como agente oxidante. Este sistema fue desarrollado en 1894 por H.J.H. Fenton,¹¹⁵ pero su utilidad no fue reconocida sino hasta el año 1934, donde el mecanismo fue identificado.¹¹⁶ Hoy en día, este proceso es utilizado para tratar una gran variedad de desechos industriales que contienen compuestos orgánicos tóxicos¹¹⁷ (fenoles, formaldehído, pesticidas,....).

La base de este sistema consiste en la generación de radicales hidroxilo haciendo reaccionar H₂O₂ con sales de Fe(II) a pH próximo a 3 para evitar la precipitación del Fe(OH)₃.

La necesidad de retirar el Fe al final del proceso ha llevado a la fijación del mismo en una matriz sólida, lo que convierte a este proceso en un sistema heterogéneo. El uso de la magnetita (Fe₃O₄) en estos sistemas presenta un interés especial, debido a que en este

óxido se encuentra el Fe en dos estados de oxidación simultáneamente. Este sistema no ha dado, aún, muy buenos resultados.

Una modificación que presenta grandes posibilidades,^{118,119} es la combinación del reactivo Fenton con radiación UV. En este sistema, conocido como Foto Fenton, se potencia enormemente la eficacia del proceso debido a que se produce la reducción del Fe^{+3} , generado en el proceso de formación del radical OH^* , pudiendo intervenir, nuevamente, en la generación del radical.

6. OXIDACIÓN CATALÍTICA

6.1. Ozonización catalítica homogénea

Recientemente, se están investigando nuevas alternativas a los procesos de oxidación avanzada tradicionales mencionados anteriormente. Estas alternativas se basan en la adición de determinados reactivos al sistema, generalmente metales pesados, que aumenten la efectividad del ozono como agente oxidante. El mecanismo por el cual estos metales pesados aumentan la extensión de la ozonización es, aún en la actualidad, motivo de estudio, existiendo mucha incertidumbre al respecto.

Las primeras investigaciones en este campo, fueron realizadas por Hewes y Davinson¹²⁰ Estos investigadores indicaron que la presencia de sulfato de Fe(II) , Mn(II) , Ni(II) o Co(II) , durante el proceso de ozonización de compuestos fenólicos, aumentaba la mineralización de la materia orgánica. Posteriormente, Abdo y col.¹²¹ también observaron que la presencia de sulfatos de zinc y cobre, el nitrato de plata y el trióxido de cromo en

el sistema aumentaba la efectividad en la decoloración de efluentes procedentes de industrias textiles.

Andreozzi y col.¹²² encontraron que el Mn(II) acelera la oxidación del ácido oxálico en condiciones de pH ácido. Consistente, con las conclusiones de Nowell y Hoigné¹²³, que indicaban que la presencia de metales de transición no promueven la generación de radicales libres, Andreozzi y col.¹²² explicaron la mayor oxidación del ácido oxálico mediante la formación de un complejo entre el ácido oxálico y el Mn(II) altamente reactivo frente al ozono.

Investigaciones más recientes realizadas por Gracia y col.^{124,125} mostraron que la presencia de Mn(II) y Ag(I) en el sistema favorece la degradación de sustancias húmicas y la mineralización de la materia orgánica disuelta.

A diferencia de lo que sucede con el resto de los procesos de oxidación avanzada, existen pocos estudios referentes a la ozonización catalítica homogénea. De esta forma, se desconocen las propiedades metálicas que favorecen el proceso de ozonización, así como las reacciones implicadas en este proceso. Además del desconocimiento del mecanismo de reacción, la necesidad de añadir estos metales al sistema aumenta las dificultades para la aplicación de la ozonización catalítica homogénea en la depuración de residuos líquidos.

6.2. Oxidación catalítica heterogénea

6.2.1. Fotocatálisis

La Fotocatálisis es otro método usado para llevar a cabo la eliminación de la materia orgánica. Éste se caracteriza por usar un catalizador, que generalmente es un óxido o sulfuro metálico (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS) y, a diferencia de los métodos discutidos anteriormente, se usa el oxígeno como agente oxidante.¹²⁶

El principio fundamental de este sistema se basa en la fotogeneración de una población de electrones en la banda de conducción (BC) del catalizador y, consecuentemente, “huecos” positivos (h^+) en la banda de valencia (BV) por la aplicación de radiación de energía igual o mayor que la diferencia energética entre ambas bandas. Para los catalizadores mencionados, este ΔE es del orden de 3eV , que corresponde a la energía de la radiación UV, que incluso puede ser suministrado por la luz solar. Los radicales hidroxilo son formados en la superficie del fotocatalizador por reacción directa con el agua adsorbida.

Carey y col.¹²⁷ fueron los primeros investigadores en publicar la degradación fotocatalítica de alcoholes en presencia de Fe_2O_3 . A partir de la publicación de este artículo, han surgido numerosas publicaciones donde se investiga el poder depurador de este novedoso sistema.¹²⁸

Su aplicación a nivel industrial, aún se encuentra en fase de estudio. A modo de ejemplo, Reyes y col.¹²⁹ observaron que la biodegradabilidad de los compuestos presentes en un efluente procedente de una industria de celulosa se incrementaba en un 10% al ser sometido a oxidación fotolítica.

Si bien la degradación fotolítica ha demostrado presentar una elevada capacidad para degradar compuestos orgánicos, existen muchas dificultades para poderla aplicar en el tratamiento real de efluentes, debido a la gran cantidad de parámetros operacionales que

deben ser considerados, (tipo y geometría del fotoreactor, fotocatalizador, intensidad de la radiación, etc.).

6.2.2. Ozonización catalítica

Todos los métodos de oxidación mencionados hasta ahora, salvo la ozonización catalítica homogénea, cuyo mecanismo aún es desconocido, persiguen la generación de radicales hidroxilo en el medio. Sin embargo, debido a su alta reactividad y baja selectividad, los radicales hidroxilo pueden ser consumidos en reacciones con compuestos que, normalmente, se encuentran en efluentes industriales, tales como butanol, metanol, carbonatos y bicarbonatos, que actúan como atrapadores de radicales libres, deteniendo las reacciones de propagación involucradas en la oxidación. Por lo tanto, la presencia de tales agentes inhibidores de radicales libres en las aguas residuales industriales puede reducir la efectividad del mecanismo radicalario en la oxidación de la materia orgánica, incrementando el consumo de ozono para lograr un cierto grado de depuración.

Una baja eficiencia en la utilización del ozono durante la oxidación de compuestos orgánicos puede dar origen a compuestos de mayor actividad mutagénica que el compuesto de partida, además de un mayor costo económico. Por otra parte, en algunos casos (Fenton, Foto-Fenton y ozonización catalítica homogénea) se requiere la adición de metales (altamente contaminantes) al sistema, aumentando, de este modo, los problemas de contaminación.

Con el fin de evitar todos estos problemas, se ha sugerido el uso de catalizadores sólidos para aumentar la extensión de la ozonización. La "ozonización catalítica heterogénea" está muy poco estudiada y, por tanto, es difícil encontrar datos bibliográficos

relacionados con este tema, excepto algunos escuetos informes técnicos protegidos por el celo industrial de la aplicación de esta tecnología.

El uso combinado de ozono y carbón activado en un mismo proceso se presentó como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos.^{130,131} Hasta ahora se pensaba que la mayor eliminación de la materia orgánica, observada al adicionar el carbón activado al sistema, se debía a la alta capacidad de adsorción del mismo.⁵⁸ Sin embargo, estudios realizados, recientemente, por Jans y Hoigné⁵⁶ han mostrado que tanto el negro de carbón como el carbón activado catalizan la descomposición del ozono en fase acuosa. Estos autores indican que ambos tipos de carbones inician la reacción en cadena tipo radicalaria, que continúa en la fase acuosa acelerando la transformación del ozono en radicales libres hidroxilo. Estudios realizados por Zaror y col.^{57,58} también muestran que la estabilidad del ozono en solución acuosa es reducida drásticamente debido a la presencia de carbón activado; estos investigadores sugirieron que ello puede ser debido a una combinación de la descomposición catalizada por la superficie y la participación de los grupos superficiales del carbón activado.

Junto con el uso del carbón activado, han surgido nuevos procesos de oxidación catalíticos heterogéneos que involucran diferentes sólidos con propiedades catalíticas, como el MnO_2 . Así, se ha observado que la adición de MnO_2 provoca la oxidación del ácido oxálico.¹³² El ácido oxálico es refractario a la ozonización, por lo que su oxidación fue explicada debido a la formación de un compuesto intermedio de mayor reactividad frente al ozono.

Siguiendo la misma línea de investigación, Naydenov y Mehandjiev¹³³, y Thompson y col.¹³⁴, observaron la mineralización del benceno y el 1,4 dioxano, en disolución acuosa, cuando la ozonización se realizaba en presencia de MnO_2 . Al contrario que Andreozzi y col.¹³², ambos grupos de investigación explicaron sus resultados considerando la

generación de especies altamente oxidantes en el medio, aunque no mostraron el mecanismo de generación de las mismas.

Ma y Graham¹³⁵ han comprobado que el MnO_2 formado in situ, por ozonización de atrazina en presencia de pequeñas cantidades de $Mn(II)$, origina un mayor grado de oxidación de este pesticida que cuando la ozonización se lleva a cabo en ausencia de $Mn(II)$. Este contaminante presenta una velocidad de reacción muy baja frente al ozono, por lo que el aumento en la velocidad de reacción es debida a la generación de especies intermedias altamente reactivas. Estos resultados serían contrarios a los observados por Andreozzi y col.¹³² en la oxidación de ácido oxálico.

Otro catalizador utilizado es la goetita. Así, Bhat y Gurol¹³⁶ estudiaron la ozonización de clorobenzenos en presencia de goetita y observaron que la adición de la misma al sistema favorece el proceso de oxidación, aunque no ofrecieron ninguna justificación a los resultados observados.

El uso de catalizadores metálicos soportados es una novedosa metodología para promover la descomposición del ozono en medio acuoso. Al-Hayek y col.¹³⁷ observaron que la ozonización del fenol en presencia de $Fe(III)$ soportado sobre alúmina provoca una notable disminución en el valor del carbono orgánico disuelto (COT). Estos investigadores explicaron estos resultados mediante: i) la formación de radicales libres altamente oxidantes, capaces de provocar la mineralización de la materia orgánica transformándola en CO_2 , ii) el aumento de sitios nucleofílicos, que favorecería el proceso de adsorción de las moléculas de fenol. Hu y col.⁵⁹ observaron que el Cu reducido soportado sobre carbón activado promovía la disminución del COT disuelto presente en los efluentes de la industria textil. Sin embargo, estos investigadores no indican la causa de los resultados observados.

Recientemente, Legube y col.¹³⁸ han demostrado que el uso de catalizadores (preparados por impregnación) con metales de transición sobre óxidos (alúmina, zirconia) pueden realmente favorecer la eficiencia del proceso de ozonización y provocar la mineralización de la materia orgánica.

Existe mucha incertidumbre acerca de las variables que favorecen el proceso de "ozonización catalítica heterogénea". En los estudios realizados, hasta ahora, de este proceso de tratamiento de aguas no se han detallado: i) las reacciones por las que transcurre el mecanismo químico superficial que tiene lugar durante el proceso de ozonización; ii) la influencia de las variables operacionales; iii) las propiedades del catalizador que intervienen en el proceso catalítico.

Para el mejoramiento, optimización e implementación a gran escala de este sistema, de forma económica y eficiente, resulta necesario un estudio a nivel fundamental del mecanismo que opera en este proceso catalítico.

7. RELEVANCIA AMBIENTAL DE LOS ÁCIDOS NAFTALENSULFÓNICOS

Los ácidos naftalensulfónicos son utilizados desde el siglo XIX como intermedios para la fabricación de colorantes y en la industria textil. Así, la preparación de la mayor parte de los intermedios naftalénicos para los colorantes azoicos y de trifenilmetano comienza con la sulfonación del naftaleno. En la actualidad, los ácidos sulfónicos son, también, utilizados por la industria del curtido aprovechando que son buenos agentes de mojadura, y por la industria del cemento, debido a sus propiedades plastificantes.

La representación de las moléculas de los ácidos naftalensulfónicos que serán objeto de estudio en esta Memoria se muestra en la Figura I-8.

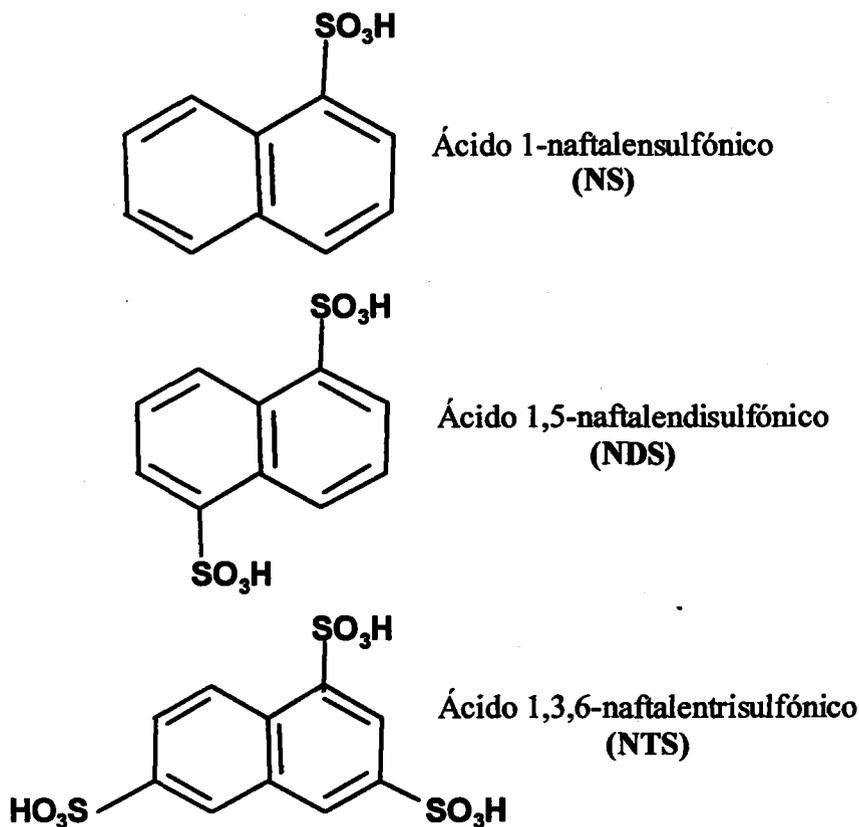


Figura I-8. Ácidos naftalén sulfónicos.

A pesar de su amplio uso y producción, los primeros datos referentes a sus concentraciones en el medio hídrico fueron presentados al comienzo de los años 90.¹³⁹⁻¹⁴² Esta producción y uso ha originado la contaminación tanto de aguas superficiales como de aguas subterráneas.¹⁴⁰ Lange y col.¹⁴¹ realizaron una comparación de las concentraciones de los ácidos aromáticos sulfónicos presentes en las aguas de los ríos

Rin¹⁴¹, Elba¹⁴² y Bormida.¹⁴⁰ Estos investigadores observaron que el 1-ácido naftalensulfónico (1,5 mg/L) y el 1,5-naftalendisulfónico (0,5 mg/L) son los compuestos que se encuentran en una mayor concentración en estos ríos.

A pesar de las elevadas concentraciones en las que se encuentran estos contaminantes en el medio acuático, existen pocos datos acerca de su toxicología y sistemas utilizados para su eliminación del medio ambiente. Greihm y col.¹⁴³ publicaron en 1994 un estudio donde analizan la toxicología de algunos ácidos naftalensulfónicos, no pudiendo establecerse unas conclusiones generales sobre esta familia de compuestos orgánicos.

Los grupos sulfónicos confieren a estas moléculas una elevada solubilidad en agua y una baja reactividad frente a reacciones de adición electrofílica, debido al carácter desactivante que introducen en el anillo bencénico. Esto hace que dichos compuestos sean altamente resistentes a los tratamientos biológicos. Reemtsma y col.¹⁴⁴ observaron que sólo los compuestos monosustituidos pueden ser eliminados mediante los tratamientos convencionales (tratamiento aeróbico, o anaeróbico), mientras que los di- y trisulfonados se mantienen inalterados por un largo período de tiempo. Lange y col.¹⁴⁵ detectaron que estos compuestos se mantenían en concentraciones similares a las iniciales 40 Km más abajo del punto de vertido en el río Rin, corroborando la baja biodegradabilidad observada por Reemtsma y col.¹⁴⁴

Su baja biodegradabilidad, junto con el escaso conocimiento que existe acerca del carácter tóxico de los mismos, hace que estos contaminantes deban ser considerados como "ambientalmente relevantes".

En el caso de compuestos orgánicos refractarios al tratamiento biológico, como los ácidos naftalensulfónicos, se sugiere el uso de oxidantes enérgicos (ozono y POA) para

su degradación, o bien la adsorción sobre carbón activado. Estos sistemas serán objeto de estudio en esta Memoria.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Perry R.H. y Green D., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 6° Ed., McGraw Hill, New York, 1984.
2. Metcalf & Eddie, "Waste Water Engineering: Treatment, Disposal and Reuse", 3° Ed., McGraw Hill Inc., New York, 1991.
3. Gregg S.J. y Sing K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press. London, 1982.
4. Stoeckli H.F., "Microporous carbons and their characterization: the present state of the art", Carbon, 28, 1-6, 1990.
5. 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.
6. Wigmansa T. en "Carbon and Coal Gasification", Ed. J.L. Figueiredo y J.A. Moulijn. Martinus Nijhoff. Dordrecht, 1986.
7. Boehm H.P., "Chemical identification of surface groups", Advances in Catalysis, 16, 179-274, 1966.
8. 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.
9. 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.
10. 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.

11. 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.
12. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. y Orfao J.J.M., "Modification of the surface chemistry of activated carbons", *Carbon*, **37**, 1379-1389, 1999.
13. 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.
14. 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.
15. Voll M. y Boehm H.P., "Basische oberflächenoxide an kohlenstoff-IV. Chemische reaktionen zur identifizierung der oberflächgruppen", *Carbon*, **9**, 481-488, 1971.
16. 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.
17. Fabish T.J. y Schleifer D.E., "Surface chemistry and the carbon black work function", *Carbon*, **22**, 19-38, 1984.
18. Papirer E., Li S. y Connet J.B., "Contribution to the study of basic surface groups on carbons", *Carbon*, **25**, 243-247, 1987.
19. 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.
20. 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.
21. 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.

22. 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 electronegative functional groups by chemically modified activated carbons", *Carbon*, **35**, 1339-1348, 1997.
23. 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.
24. 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.
25. Haderlein S. y Schwarzenbach R.P., "Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 316-326, 1993.
26. 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.
27. 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.
28. Budinova T.K., Gergova K.M., Pyrov N. V. y Minkova V.N., "Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **60**, 177-182, 1994.
29. Leyva-Ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M. y Mendoza-Barrón J., "Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **62**, 64-67, 1995.
30. Aggarwal D., Goyal M. y Bansal R.C., "Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution", *Carbon*, **37**, 1989-1997, 1999.
31. Bautista-Toledo I., Rivera-Utrilla J., Ferro-García M.A. y Moreno-Castilla C., "Influence of the oxygen surface complexes of activated carbon on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: effect of sodium chloride and humic acid", *Carbon*, **32**, 93-100, 1994.
32. Jayson G.G., Sangster J.A., Thompson G. y Wilkinson M.C., "Adsorption of chromium from aqueous solutions onto activated charcoal cloth", *Carbon*, **31**, 487-492, 1993.

33. Corapcioglu M.O. y Huang C.P., "A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. 1. Theoretical considerations", *Water Res. Res.*, **21**, 191-200, 1987.
34. Seco A., Marzal P., Gabaldón C. y Ferrer J., "Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **68**, 23-30, 1997.
35. Carrott P., Ribero Carrott M., Nabias J. y Prates Ramalho J., "Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons", *Carbon*, **35**, 403-410, 1997.
36. Arpa C., Basyilmaz E., Bektas S., Genc O. y Yürüm Y., "Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water", *Fuel Processing Technology*, **68**, 111-120, 2000.
37. Ferro-García M.A., Rivera-Utrilla J., Rodríguez-Gordillo J. y Bautista-Toledo I., "Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products", *Carbon*, **26**, 363-373, 1988.
38. Rivera-Utrilla J., Ferro-García M.A., Mingorance M.D. y Bautista-Toledo I., "Adsorption of lead on activated carbons from olive stones", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, 47-54, 1986.
39. Jia Y.F., Steele C.J., Hayward I.P. y Thomas K.M., "Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons", *Carbon*, **36**, 1299-1308, 1998.
40. Groszek A.J., "Irreversible and reversible adsorption of some heavy transition metals on graphitic carbons from dilute aqueous solutions", *Carbon*, **9**, 1329-1337, 1997.
41. Macías-García, A., Valenzuela-Calahorra C., Espinosa-Mansilla A. y Gómez-Serrano V., "Adsorption of Hg(II) by heat-treated and sulfurized activated carbon", *Anal. Quim.*, **91**, 547-552, 1995.
42. Sinha R.K. y Walker P.L. Jr. "Removal of mercury by sulfurized carbons", *Carbon*, **10**, 754-756, 1972.
43. Namasivayam C. y Kadirvelu K., "Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by product: coirpith", *Carbon*, **37**, 79-84, 1999.

44. 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.
45. Bansal R.C., Donnet J.B. y Stoeckli F., "Active Carbon", Marcel Dekker Inc, New York and Basel, 1988.
46. Carriaso O.C. y Walker P.L. Jr., "Oxidation of hydrogen sulfide over microporous carbons", *Carbon*, 13, 233-239, 1975.
47. Grunewald G.C. y Drago R.S., "Carbon molecular sieves as catalyst and catalyst supports", *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1636-1639, 1991.
48. Chauvel A., Delmon B. y Hölderich W.F., "New catalytic processes developed in Europe during the 1980's", *Appl. Catal. A*, 115, 173-217, 1994.
49. Omata K., Fujimoto K., Shikada T. y Tominaga H., "Vapor-phase carbonylation of organic compounds over supported transition-metal catalyst. 6. On the character of nickel/active carbon as methanol carbonylation catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2211-2213, 1988.
50. Alvarez-Merino M.A., Carrasco-Marín F. y Moreno-Castilla C., "Tungsten catalyst supported on activated carbon", *J. Catalysis*, 192, 374-380, 2000.
51. Pérez Mendoza M.J., "Preparación, caracterización y uso de materiales carbonosos como adsorbentes y catalizadores de la síntesis de metilaminas", Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2000.
52. Carrasco-Marín F., Mueden A. y Moreno-Castilla C., "Surface-treated activated carbons as catalysis for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol", *J. Phys. Chem. B*, 102, 9239-9244, 1998.
53. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hódar F.J., Rivera-Utrilla J. y Rodríguez-Castellón E., "Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene", *Appl. Catal. A*, 183, 345-356, 1999.
54. Kimura M., Miyamoto I., Fujita S. y Kumashiro S., "Difference in the kinetic behaviour on the AC-catalyzed decomposition of $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, and on the AC-catalyzed ligand-substitution reactions between each complex and EDTA in an aqueous solution", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 2897-2900, 1996.

55. Goncharuk V.V., Sergeev V.P., Taranukhina L.D., Baglei L.D., Gorokhovatskaya N.V. y Plygan E., "Activated fibrous carbon materials as catalyst in liquid-phase oxidation of sulfide-containing aqueous solutions", *Ukr. Khim. Zh.*, **61**, 27-31, 1995.
56. 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.
57. Zaror C.A. Arriagada R. y Peña H., "Effect of activated carbon on the stability of ozone dissolved in aqueous solution", *Environmental Technology* (en prensa).
58. Zaror C.A., "Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment", *J. Chem. Tech and Biotech.*, **70**, 21-28, 1997.
59. Hu X., Lei L., Ping Chu H. y Lock Yue P., "Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment", *Carbon*, **37**, 631-637, 1999.
60. Bermond A. y Camel V., "The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment", *Wat. Res.* **32**, 3208-3222, 1998.
61. Hoigné J. y Bader H., "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions", *Wat. Res.* **10**, 377-386, 1976.
62. Doré M., "Ozonation des phenols y des acides phenoxyacyiques", *Wat. Res.*, **12**, 143-155, 1977.
63. Gurol, M.D. y Vastistas R., "Kinetic behaviour of ozone in aqueous solution of substituted phenols", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 54-60, 1984.
64. 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.
65. Beltrán F.J., Gómez-Serrano V. y Durán A., "Degradation kinetics of p-nitrophenol ozonation in water", *Wat. Res.* **26**, 9-17, 1992.
66. Beltrán J.F., Encinar J.M. y Alonso M.A., "Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. Single ozonation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 25-31, 1998.
67. Trapido M., Veressinina Y. y Munter R., "Ozonation and advanced oxidation process of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions.- A kinetic study", *Environ. Technol.*, **16**, 729-740, 1995.

68. Doré, M. "Mecanisme de l'ozonation des herbicides de l'acide phenoxyacetique: 2,4-D y MCPA", *Wat. Res.* **14**, 767-773, 1979.
69. Beltrán, F.J., Benitez F.J., Gonzalez T., Rodríguez B. y Acero J.L., "Kinetics of the bentazone herbicide ozonation", *J. Environ. Sci. Health*, **3**, 519-537, 1996.
70. Adams C. y Randtke S., "Ozonation byproducts of atrazine in synthetic and natural waters", *Env. Sci. Tech.*, **26**, 2218-2227, 1992.
71. Legube B., Guyon S. y Doré M., "Ozonation of aqueous solutions of nitrogen heterocyclic compounds: benzotriazoles, atrazine and amitrole", *Ozone Science & Engineering*, **9**, 233-246, 1987.
72. Meijers R.T., Oderwald-Muller E.J., Nuhn P.A.N.M. y Kruithof J.C., "Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation" *Ozone Science & Engineering*, **17**, 673-686, 1995.
73. Saunders F.M., Gould J.P. y Southerland C.R., "The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes" *Wat. Res.*, **17**, 1407-1419, 1983.
74. Gilbert E., "Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances", *Wat. Res.*, **21**, 1273-1278, 1987.
75. Liakou S., Pavlou S. y Lyberatos G., "Ozonation of azo dyes", *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 279-286, 1997.
76. 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.
77. 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.
78. 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.
79. Weiss J., "The radical HO₂ in solution", *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 668-675, 1935.
80. Staehelin J. y Hoigné J., "Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681, 1982.

81. Staehelin J. y Hoigné J., "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions", *Env. Sci. Tech.*, **19**, 1206-1213, 1985.
82. Gurol M. y Singer P., "Kinetics of ozone decomposition: A dynamic approach", *Env. Sci. Tech.*, **16**, 377-383, 1982.
83. Sotelo J., Beltrán F. y Benitez F., "Ozone decomposition in water: kinetic study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 39-43, 1987.
84. Hewes C. y Davison R., "Kinetics of ozone decomposition and reaction with organics in water", *Aiche Journal*, **17**, 1141-1147, 1971.
85. Wable O., Joussy M., Crisinel P., Ledon H. y Duguy J.P., "Optimisation of perozone process for water treatment: Choice of H₂O₂ injection point", *Proc. Eleventh Ozone World Congr. Ozone Water Wastewater*, **2**, S17-112-S17-118, 1993.
86. Nakayama S., Esaki K., Namba K., Taniguchi Y. y Tabata N., "Improved ozonation in aqueous systems", *Ozone Science & Engineering*, **1**, 119-128, 1979.
87. Hango R.A., Bollyky L.J. y Doane F., "Wastewater treatment for re-use in integrated circuit manufacturing", in *Wasser Berlin* **81**, **5**, 304-312, 1981.
88. Forni L., Bahnemann D. y Hart E.J., "Mechanism of the hydroxide ion decomposition of ozone in aqueous solution", *J. Phys. Chem.*, **86**, 255-259, 1982.
89. 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.
90. Duguy 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.
91. Paillard H., Bruny R. y Doré M., "Optimal conditions for applying an ozone-hydrogenperoxide oxidizing systems" *Wat. Res.*, **22**, 91-103, 1988.
92. 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.

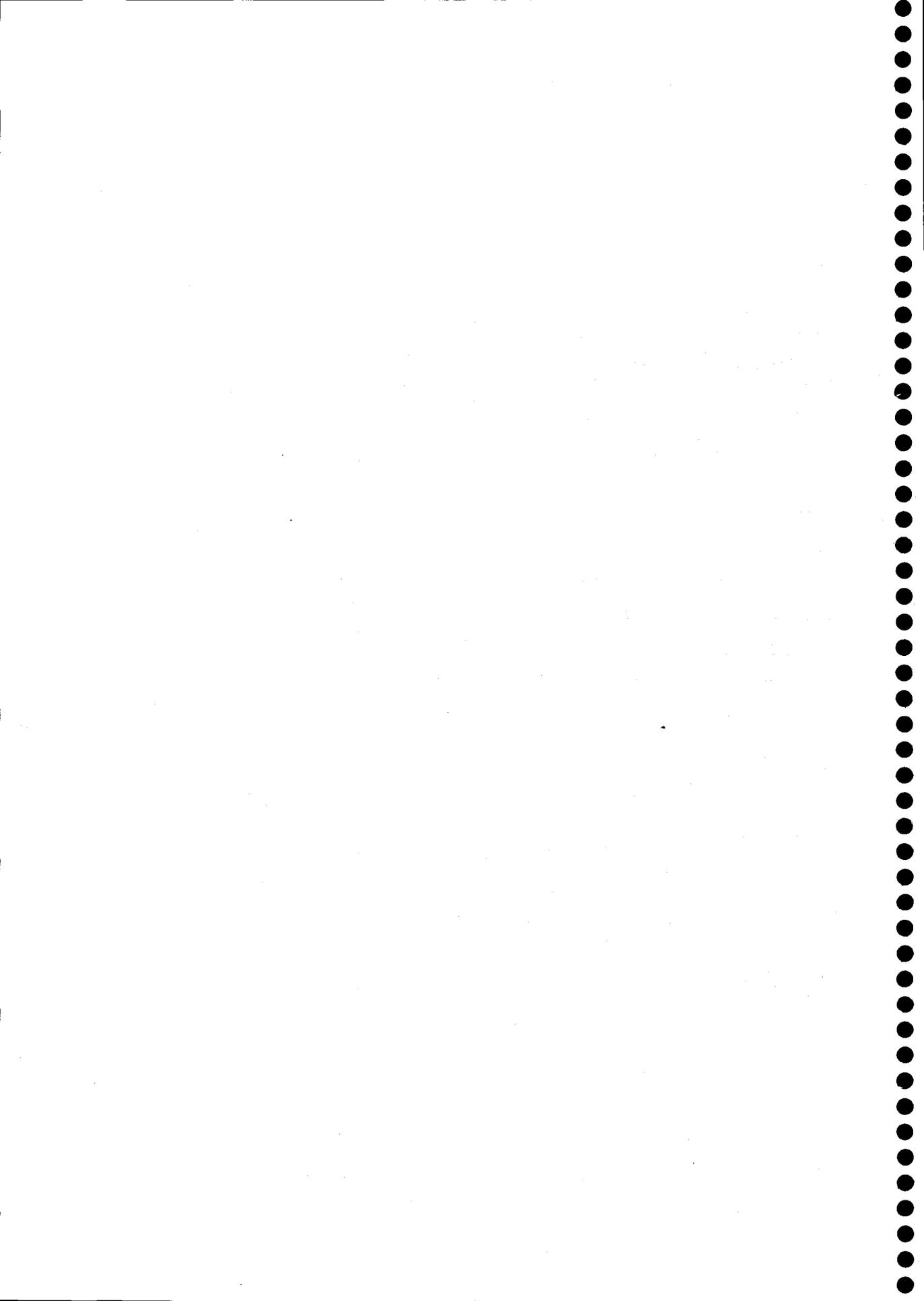
93. Glaze W.H. y Kang J.W., "Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **25**, 1580-1587, 1989.
94. Duguy J.P., "Application of combined ozone-hydrogen peroxide for the removal of aromatic compounds from groundwater. *Ozone Science & Engineering*, **12**, 281-293, 1990.
95. 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.
96. Allemane H., "Oxydation de quelques composés organiques en milieu aqueux par ozonation y ozonation catalytique", Ph D. Thesis, University of Poitiers, France, 1994.
97. Okabe H., "Photochemistry of small molecules", New York, NY: Wiley Interscience, 1978.
98. Garrison R.L., Mauk C.E. y Prengle J.R., "Advanced ozone system for complexed cyanides", *Proc. First International Symposium on ozone for water and wastewater treatment*, R.G. Rice & M.E. Browning Eds., Norwalk, 1975.
99. 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.
100. Prengle H.W. y Mauk C.E., "Ozone/UV oxidation of pesticides in aqueous solution", en *Ozone/Chlorine dioxide oxidation products of organic materials*, R.G. Rice & J.A. Cotruvo Eds., Norwalk, 1978.
101. Prengle H.W., "Evolution of the ozone/UV process for wastewater treatment", Presentado en IOI/EPA colloquium on Wastewater treatment & disinfection with ozone, U.S. Environmental Protection Agency, Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH, 1977.
102. Leitis E., Bryan E.H., Zeff J.D., Crosby D.C. y Smith M., "An investigation into the chemistry of the UV-ozone purification process", Presentado en el 4th Ozone World Congress, Houston, Texas, 1979.
103. 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.

104. 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.
105. 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., 1986), pp. 76-88.
106. Glaze W.H., Kang J.W. y Chapin D.H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone Science & Engineering*, **9**, 335-342, 1987.
107. 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.
108. Espuglas S., Yue P.L. y Pervez M.I., "Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation", *Wat. Res.* **28**, 1323-1328, 1994.
109. Ku Y., Su W.J. y Shen Y.S., "Decomposition of phenols in aqueous solution by the O₃/UV process", *Ozone Science & Engineering*, **18**, 417-442, 1996.
110. Guittonneau S., De Laat J., Duguy J.P., Bonnel C. y Doré M., "Oxidation of parachloronitrobenzene in dilute aqueous solution by O₃+UV: a comparative study", *Ozone Science & Engineering*, **12**, 73-94, 1990.
111. Benítez F.J., Beltrán Heredia J., Acero J.L., y Pinilla M.L., "Simultaneous photodegradation and ozonation plus UV radiation of phenolic acids- Major pollutants in Agro-Industrial Wastewaters", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **70**, 253-260, 1997.
112. Yue P.L. y Legrini O., "Photon energy helps eliminate toxic waste from water" *Water Pollut. Res. J. Can.*, **27**, 123-137, 1992.
113. 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.
114. Takahashi N., "Decomposition of low molecular weight organic compounds by combination of ozonation and other methods", *Kogai to Taisaku*, **25**, 1500-1504, 1989.

115. Fenton H.J.H., "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron", *J. Chem. Soc.*, **65**, 899-1001, 1894.
116. Haber F. y Weiss J., "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proc. R. Soc. Series, A* **147**, 332-341, 1934.
117. Pignatello J.J., "Dark and photoassisted Fe^{3+} - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951, 1992.
118. 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.
119. Pulgarín C. y Kiwi J., "Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides", *Chimia*, **50**, 50-62, 1996.
120. Hewes C.G., Davinson R.R., "Renovation of waste water by ozonation", *Water AIChE Symposium Series* **69**, 72-85, 1972.
121. 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**, 697-708, 1988.
122. 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**, 917-925, 1992.
123. Nowell L.H. y Hoigné J., "Interaction of iron (II) and other transition metals with aqueous ozone", 8th Ozone World Congress, Zurich, September 1987.
124. Gracia R., Aragues J.L. y Ovelleiro J.L., "Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation by-products", *Ozone Science & Engineering*, **18**, 195-202, 1996.
125. Gracia R., Aragues J.L. y Ovelleiro J.L., "Mn(II)-catalysed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products", *Wat. Res.* **32**, 57-64, 1998.
126. Ollis D. y Al-Ekabi H., "Photocatalytic Purification of Water and Air", Elsevier, New York, 1993.
127. Carey J.H., Lawrence J. y Tosine H.M., "Outer sphere oxidation of alcohols and formic acid by charge transfer excited states of iron(III) species", *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, **16**, 697-701, 1976.

128. Matthews R. W., "Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO_2 ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**, 1291-1302, 1989.
129. Reyes J., Dezotti M., Mansilla H., Villaseñor J., Esposito E. y Durán N., "Biomass photochemistry-XXII: Immobilized photocatalyst and its action on kraft E1 effluent", *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, 211-219, 1998.
130. 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.
131. Logemann F.P. y Anne J.H.J., "Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process", *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 353-360, 1997.
132. 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. Cata. A: General*, **138**, 75-81, 1996.
133. Naydenov A. y Mehandjiev D., "Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone", *App. Catal. A: General*, **97**, 17-22, 1992.
134. Thomson P.E., Sharaatt P.N. y Hutchison J., "Heterogeneous catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solutions", *The 1995 ICHIME Research Event, 1st European Conference*, 1995.
135. Ma J. y Graham N.J.D., "Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine", *Ozone Science & Engineering*, **19**, 227-236, 1997.
136. Bhat N., Gurol M.D., "Oxidation of chlorobenzene by ozone and heterogeneous catalytic ozonation", *27th Industrial Waste Mid-Atlantic Conference*, Byhlehem, USA, 1995.
137. Al Hayek N., Legube B. y Doré M., "Ozonation catalytique ($\text{Fe(III)/Al}_2\text{O}_3$) du phénol y de ses produits d'ozonation", *Environ. Technol. Letters*, **10**, 415-422, 1992.
138. Karpel Vel Leitner N., Delouane B., Legube B. y Luck F., "Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution", *Ozone Science & Engineering*, **21**, 261-276, 1999.
139. Shuller, S. y Frimmel F.H., "Characterization of organic sulphur compounds in surface water by ion-pair adsorption under different conditions", *Anal. Chim. Acta*, **283**, 251-256, 1993.

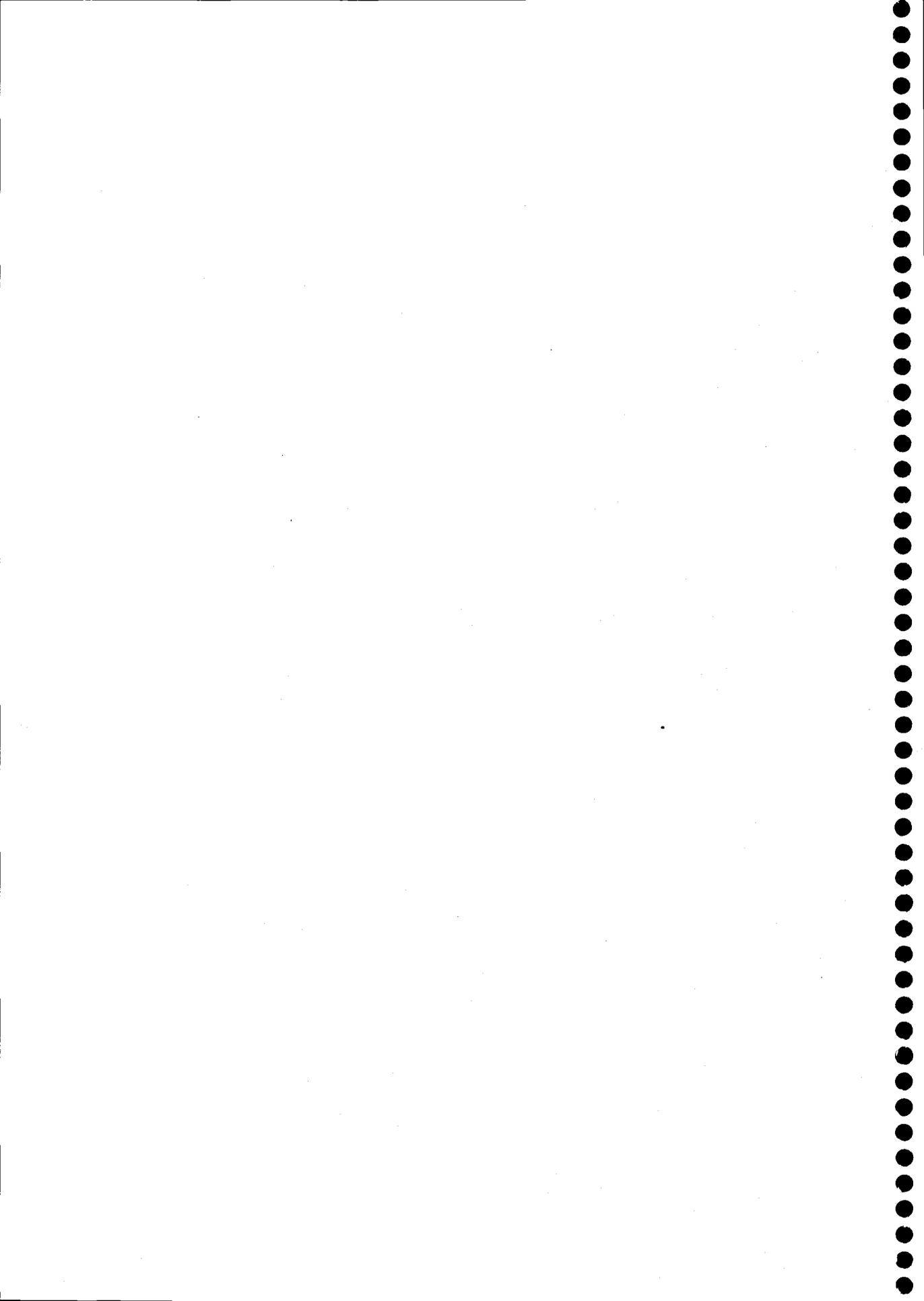
140. Zerbinati O., Ostacoli G., Gastaldi D. y Zelano V., "Determination and identification by high-performance liquid chromatography and spectrofluorimetry of twenty-three aromatic sulphonates in natural waters", *J. Chromatogr.*, **640**, 231-239, 1993.
141. Lange F.T., Wenz M. y Brauch H.J., "The behaviour of aromatic sulfonates in drinking water production from river Rhine water and bank filtrate", *Analytical Methods and Instrumentation*, **2**, 277-284, 1995.
142. Brouwer E.R., Slobodnik J., Lingeman H. y Brinkman U.A., "Determination by reversed-phase ion-pair chromatography of aromatic sulphonic acids in surface water" *Analysis*, **20**, 121-126, 1992.
143. Greimh H., Ahlers J., bias R., Broecker B., Hollander H., Gelbke H.P., Klimisch H.J., Mangelsdorf I., Payz A., Schön N., Stropp G., Vogel R., Weber C., Ziegler Skylakakis K. y Bayer E., "Toxicity and ecotoxicity of sulfonic acids: Structure-activity relationship", *Chemosphere*, **28**, 2203-2236, 1994.
144. Reemtsma T., Jochimsen J. y Jekel M., "Persistence of sulphonated polyphenols in the biological treatment of industrial wastewater", *Vom Wasser*, **81**, 353-363, 1993.
145. Lange F.T., Wenz M. y Brauch H.J., "Trace-level determination of aromatic sulphonates in water by on-line ion-pair extraction/ion-pair chromatography and their behaviour in the aquatic environment", *J.High Resol. Chromatogr.*, **18**, 243-252, 1995.





Capítulo II.

Genotoxicidad de los ácidos naftalensulfónicos



1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos aromáticos sulfónicos son utilizados por la industria química desde el siglo XIX, principalmente en la síntesis de colorantes azoicos. En la actualidad, estos compuestos orgánicos son básicos para la producción de productos de interés farmacéutico y de interés óptico. Además, aprovechando sus propiedades plastificantes son, también, usados por la industria cementera.

Los grupos sulfónicos confieren a estas moléculas una elevada solubilidad en agua y baja biodegradabilidad, por lo que han sido detectados tanto en aguas superficiales¹ como en aguas subterráneas.² Las concentraciones en las que han sido detectados estos compuestos oscilan entre 0,5 mg/L, para los compuestos di y trisulfonados, y 1,5 mg/L, para los anillos monosulfonados. Algunos investigadores³ han propuesto el uso de la concentración del ácido 1,3,6-naftalentrisulfónico (NTS) como parámetro de control de la calidad del agua destinada a consumo humano.

A pesar de las elevadas concentraciones en las que se encuentran estos compuestos en el medio acuático, existen pocos datos acerca de su toxicidad. Recientemente, Greihm y col.⁴ publicaron un estudio donde analizaron la toxicidad de algunos ácidos aromáticos sulfónicos, aunque la ausencia de más estudios impide establecer unas conclusiones generales al respecto sobre esta familia de compuestos orgánicos.

Una propiedad representativa del carácter tóxico de los compuestos orgánicos es la genotoxicidad. La genotoxicidad se debe a modificaciones producidas en el ADN celular al producirse el crecimiento bacteriano en presencia de determinados compuestos orgánicos. Es muy importante conocer el carácter genotóxico de los compuestos orgánicos, ya que modificaciones en el ADN pueden provocar procesos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos en los seres humanos.

De acuerdo con lo planteado anteriormente, los objetivos que se persiguen en este Capítulo son: i) determinar la genotoxicidad de los ácidos naftalensulfónicos; ii) analizar la influencia del número de grupos sulfónicos presentes en el anillo aromático en su actividad genotóxica. Para ello se estudiará el comportamiento de los ácidos 1-naftalensulfónico (NS), 1,5-naftalendisulfónico (NDS) y 1,3,6-naftalentrissulfónico (NTS) frente al ensayo "rec" del *Bacillus subtilis*⁵ y el ensayo de Ames.⁶

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los ácidos 1-naftalensulfónico (NS), 1,5-naftalendisulfónico (NDS) y el 1,3,6-naftalentrissulfónico (NTS) fueron suministrados por Fluka.

2.2. Microscopía electrónica

Muestras de *Escherichia coli* ATCC 25922, en ausencia y en presencia de los ácidos naftalensulfónicos, fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido.

Para llevar a cabo estas experiencias, las muestras se fijaron con glutaraldehído 2,5%, se lavaron con solución amortiguadora y se fijaron con tetraóxido de osmio. Después de deshidratar con etanol las muestras, se infiltraron en una mezcla de epon-araldita y etanol. El análisis se realizó en un microscopio electrónico JEOL, modelo JEM-2000FX, con sistema EDAD NORAN incorporado.

2.3. Ensayos de toxicidad

2.3.1. Efecto de los ácidos naftalensulfónicos sobre el crecimiento de *Escherichia coli* ATCC 25922

Se evaluó el crecimiento de *E. coli* ATCC 25922 en presencia de NS (3×10^{-4} M), NDS ($1,5 \times 10^{-4}$ M) y NTS ($5,7 \times 10^{-5}$ M). Se seleccionaron estas concentraciones puesto que son las concentraciones en las que estos compuestos han sido detectados en el ambiente.²

Para llevar a cabo este ensayo, se usaron tres matraces que contenían 100 mL de caldo nutritivo (Merck). A cada uno de estos matraces se añadió 1 mL de ácido naftalensulfónico, NS (3×10^{-2} M), NDS ($1,5 \times 10^{-2}$ M) o NTS ($5,7 \times 10^{-3}$ M), y 1 mL de cultivo de *E. coli* ATCC 25922 con una concentración de 10^4 UFC/mL (unidades formadoras de colonia) aproximadamente. Como control, se incubó un matraz con 100 mL de caldo nutritivo con la cepa bacteriana en ausencia de ácidos naftalensulfónicos. Las muestras fueron incubadas a 37 °C durante 24 horas.

A diferentes tiempos, se tomaron muestras de cada uno de los matraces. El recuento bacteriano se realizó utilizando la técnica de la microgota.⁷

2.3.2. Ensayo "rec" del *Bacillus subtilis*

Este ensayo fue realizado de acuerdo al procedimiento descrito por Mazza.⁵ Se usaron dos cepas isogénicas del *Bacillus subtilis*. La cepa *Bacillus subtilis* 1652, rec (+), tiene la capacidad de reparar los daños en el ácido desoxirribonucleico (ADN); por lo que no ve afectado su crecimiento por la presencia de sustancias químicas con actividad genotóxica.

En cambio, la cepa *Bacillus subtilis* 1791, rec (-), es incapaz de reparar los daños producidos en el ADN, y, por consiguiente, disminuye su crecimiento en presencia de sustancias que actúen sobre el ADN.

Para llevar a cabo este ensayo, a dos series de tubos que contenían 2 mL de soft agar se le agregaron 0,1 mL de diferentes concentraciones de cada uno de los compuestos en estudio. Posteriormente, a cada una de las series se les agregó 0,1 mL de cultivo de las cepas *B. subtilis* 1652 y *B. subtilis* 1791, respectivamente. El tubo fue agitado y el contenido vertido en placas que contenían agar nutritivo. Las colonias fueron contadas después de 24 horas de incubación a 37°C.

La medida cuantitativa del daño en el ADN se expresa como eficiencia de placa (N/N_0) de la cepa *B. subtilis* 1791, donde N es el recuento total de bacterias en presencia del compuesto y N_0 es el recuento total de bacterias en ausencia del compuesto.

Los resultados también pueden expresarse como la afinidad relativa (A), que se define como la relación entre la eficiencia de placa de la cepa *B. subtilis* 1791 y *B. subtilis* 1652.

$$A = \frac{N/N_{0\text{rec}(-)}}{N/N_{0\text{rec}(+)}} \quad (1)$$

2.3.3. Ensayo de Ames

Este ensayo fue realizado de acuerdo con el procedimiento descrito por Ames y col.⁶ en 1975 y modificado por Maron y Ames⁸ en 1983. Las cepas usadas fueron *Salmonella thyphimurium* TA-98 y *Salmonella thyphimurium* TA-100. Ambas cepas han sido modificadas genéticamente para detectar daños en el ADN bacteriano. Así, la *S. thyphimurium* TA-98 ve favorecido su crecimiento en presencia de compuestos químicos

que provocan daños en el ADN por corrimiento de bases nitrogenadas en el mismo; mientras que la cepa *S. thyphimurium TA-100* ve aumentado su crecimiento en presencia de compuestos químicos que provocan daños en el ADN por sustitución de bases nitrogenadas en el mismo.

Para llevar a cabo este ensayo, 0,1 mL de disolución de compuesto de diferente concentración fue añadido a diferentes tubos con 2 mL de top agar. Posteriormente, se adicionó 0,1 mL de cultivo de *Salmonella thyphimurium TA-98* o *Salmonella thyphimurium TA-100*. Las concentraciones finales para cada uno de los compuestos ensayados fueron de $2,8 \times 10^{-5}$, $5,8 \times 10^{-5}$ M, $1,2 \times 10^{-4}$ M, $2,3 \times 10^{-4}$ M. Los tubos fueron agitados, y su contenido fue vertido sobre una placa de agar mínimo. Las colonias fueron contadas después de 48 horas de incubación a 37°C.

De acuerdo con lo expuesto por Ames y col.⁶, la mutagenicidad fue expresada en términos del número de colonias por litro y por placa. La relación de mutagenicidad (RM) de la muestra se estimó a partir de la siguiente relación:

$$RM = \frac{\text{Número de colonias en la muestra}}{\text{Número de colonias naturales}} \quad (2)$$

Se consideró que el compuesto presentó actividad genotóxica cuando esta relación fue igual o superior a 2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto de los ácidos naftalensulfónicos sobre el crecimiento de *E. coli* ATCC 25922

Para determinar si el crecimiento bacteriano se afectaba por la presencia de los ácidos naftalensulfónicos en el medio, se analizó la influencia de la presencia de estos compuestos sobre el crecimiento de la bacteria *E. coli* 25922.

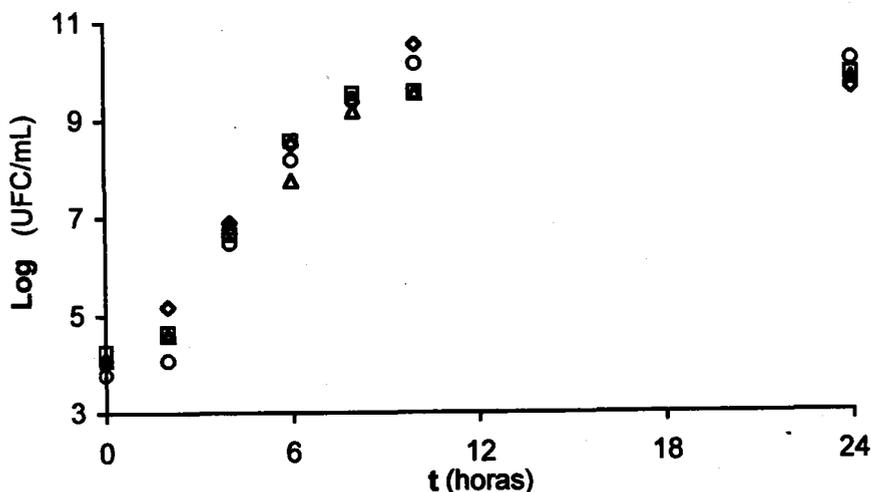


Figura II-1. Curvas de crecimiento de *E. Coli* ATCC 25922. (○), Control; (◇), NS; (□), NDS; (△), NTS.

En la Figura II-1, donde se ha representado el crecimiento de la *E. coli* en función del tiempo, se observa que el comportamiento bacteriano es muy similar en presencia de todos los ácidos aromáticos sulfónicos estudiados (NS, NDS y NTS). Se aprecia que el crecimiento bacteriano se ve, ligeramente, inhibido por la presencia de estos compuestos en el medio.

Las observaciones de las bacterias de *E. coli* 25922 por microscopía electrónica, después de ser incubada, durante 24 horas, en presencia de cada uno de los compuestos en

estudio, demostraron la formación de largos filamentos (Figura II-2B, II-2C, II-2D) en comparación con el control (Figura II-2A).

El tamaño medio de las células bacterianas en ausencia de los compuestos es de 3 μm y, en presencia de éstos, oscila entre 4 μm para el caso del NTS y 7,2 μm en el caso del NS. Este comportamiento podría deberse a que la presencia de los ácidos naftalensulfónicos inhibiría el proceso de duplicación bacteriana. El proceso de división celular en bacterias está muy relacionado con la réplica del material genético, por lo que estos resultados indicarían el posible carácter genotóxico de los compuestos estudiados.

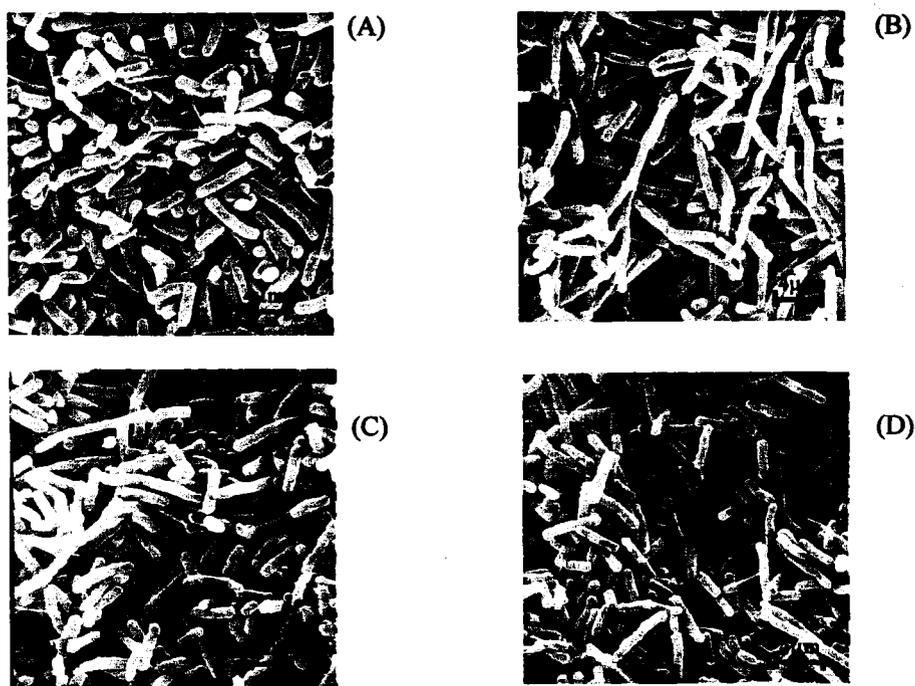


Figura II-2. Fotografías de microscopía electrónica. (A), Control; (B), NS; (C), NDS; (D), NTS.

3.2. Ensayo "rec" del *Bacillus subtilis*

El ensayo "rec" del *B. subtilis* ha sido usado en este estudio como un ensayo preliminar para la determinación de la genotoxicidad de estos compuestos. Este ensayo, propuesto por Mazza,⁵ proporciona una medida cuantitativa del daño que produce el compuesto sobre el ADN bacteriano.

Se ha realizado este ensayo con los tres ácidos naftalensulfónicos. A título de ejemplo, en la Figura II-3 se exponen los resultados obtenidos para el NTS. Los datos correspondientes al NS y al NDS se exponen en el Apéndice (Figuras AII-1 y AII-2, respectivamente).

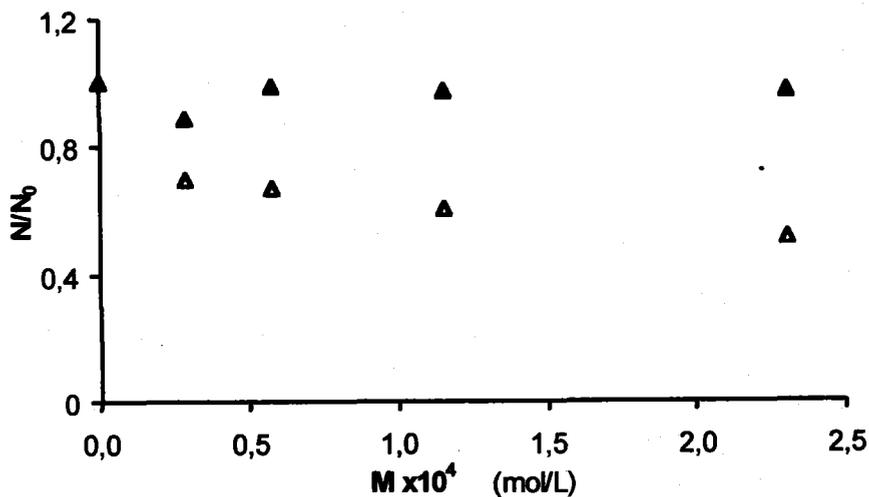


Figura II-3. Ensayo "rec" del *Bacillus Subtilis* para el NTS.

(▲), *B. Subtilis* 1652; (△), *B. Subtilis* 1791.

Se observa que el *B. subtilis* 1652 no es afectado por la presencia de estos compuestos, pero cuando se ensaya el *B. subtilis* 1791 se observa una disminución en el número de bacterias, (N/N_0) menor que 1, lo que indica que estos compuestos presentan actividad genotóxica. Este efecto fue observado para todos los compuestos objeto de estudio.

Si representamos los valores de la afinidad relativa (A) frente a la concentración de cada ácido sulfónico, se puede observar que el compuesto con mayor actividad genotóxica es el NS, oscilando el valor de A entre 0,5-0,7 dependiendo de la concentración estudiada (Ver Figura II-4). Además, también cabe mencionar que, para todos los compuestos estudiados, hay una relación dosis-efecto, ya que cuanto mayor es la concentración del compuesto químico mayor es el efecto genotóxico observado.

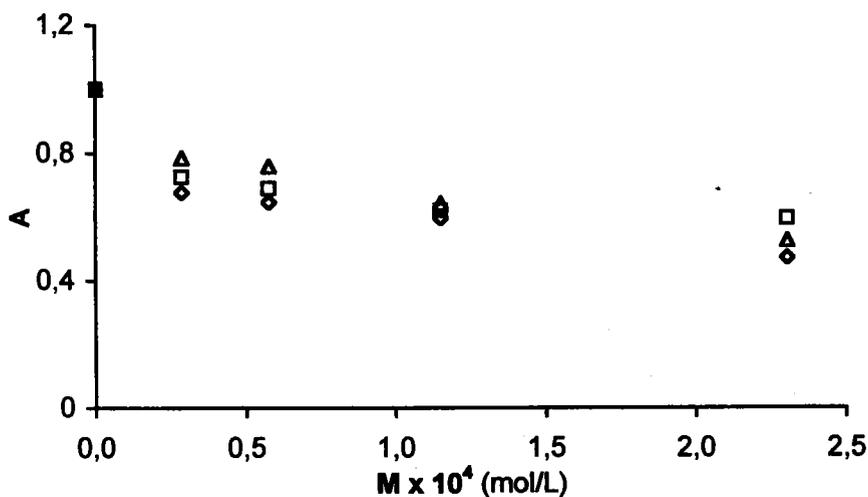


Figura II-4. Comparación actividad mutagénica de los ácidos naftalensulfónicos mediante el ensayo "rec" del *Bacillus subtilis*. (\diamond), NS; (\square), NDS; (\triangle), NTS.

En la Figura II-4 se puede observar que, a medida que aumenta el número de grupos sulfónicos en el anillo aromático, la actividad genotóxica disminuye. La presencia de un

mayor número de grupos sulfónicos en el anillo aromático genera: i) un aumento de las interacciones electrostáticas repulsivas entre los grupos sulfónicos ionizados del anillo aromático y la pared bacteriana (ambos con cargas negativas), ii) un aumento del impedimento estérico, iii) un aumento de la solubilidad en agua, provocando una disminución del coeficiente octanol/agua (K_{ow}) y, por tanto, de su lipofobicidad. Estos efectos provocan una disminución en la tendencia de los ácidos naftalensulfónicos a penetrar al interior de la célula bacteriana, por lo que se ve disminuída su actividad sobre el ADN.

3.3. Ensayo de Ames

Con los resultados obtenidos con el ensayo "rec" del *B. subtilis*, se demuestra que los compuestos estudiados presentan actividad genotóxica. Una vez demostrada la actividad genotóxica, se procedió a realizar el ensayo de Ames para dilucidar el probable mecanismo de acción de los ácidos naftalensulfónicos sobre el ADN. Como ya se comentó anteriormente, en este ensayo se utilizan dos cepas bacterianas modificadas genéticamente. La cepa *S. thyphimurium TA-100* ve aumentado su crecimiento cuando el compuesto químico provoca una sustitución de bases nitrogenadas en el ADN bacteriano, mientras que la cepa *S. thyphimurium TA-98* ve aumentado su crecimiento cuando el daño al ADN bacteriano se produce por corrimiento de bases nitrogenadas en el mismo.⁸

En la Tabla II-1 se muestran los resultados obtenidos al ensayar los ácidos naftalensulfónicos con estas cepas bacterianas.

Tabla II-1. Resultados del ensayo de Ames.

Concentración (M)	NS				NDS				NTS			
	TA-98		TA-100		TA-98		TA-100		TA-98		TA-100	
	UFC	RM	UFC	RM	UFC	RM	UFC	RM	UFC	RM	UFC	RM
$2,8 \times 10^{-5}$	18	0,9	24	1,8	12	0,6	22	1,7	9	0,4	20	1,6
$5,8 \times 10^{-5}$	13	0,6	26	2,0	13	0,6	24	1,8	9	0,4	22	1,7
$1,2 \times 10^{-4}$	10	0,5	26	2,0	12	0,6	25	1,8	8	0,4	24	1,8
$2,3 \times 10^{-4}$	10	0,5	27	2,1	14	0,7	28	2,2	10	0,5	27	2,1
Control	21		13		21		13		21		13	

Los resultados presentados en la Tabla II-1 corroboran los obtenidos en el ensayo "rec" del *B. subtilis*. Éstos demuestran que el NS presenta actividad mutagénica a partir de concentraciones ($5,8 \times 10^{-5}$ M), como ponen de manifiesto los valores de RM al ensayar la cepa *S. thyphimurium TA-100*, mientras que para el NDS y NTS son necesarias concentraciones mas elevadas ($2,3 \times 10^{-4}$ M) para observar actividad mutagénica.

Además, los resultados observados en la Tabla II-1 indican que el efecto genotóxico de los ácidos naftalensulfónicos se debería a una mutación del ADN provocada por una sustitución de base nitrogenada, ya que la relación de mutagenicidad es igual o superior a 2 al ensayar los compuestos con *S. thyphimurium TA-100*.

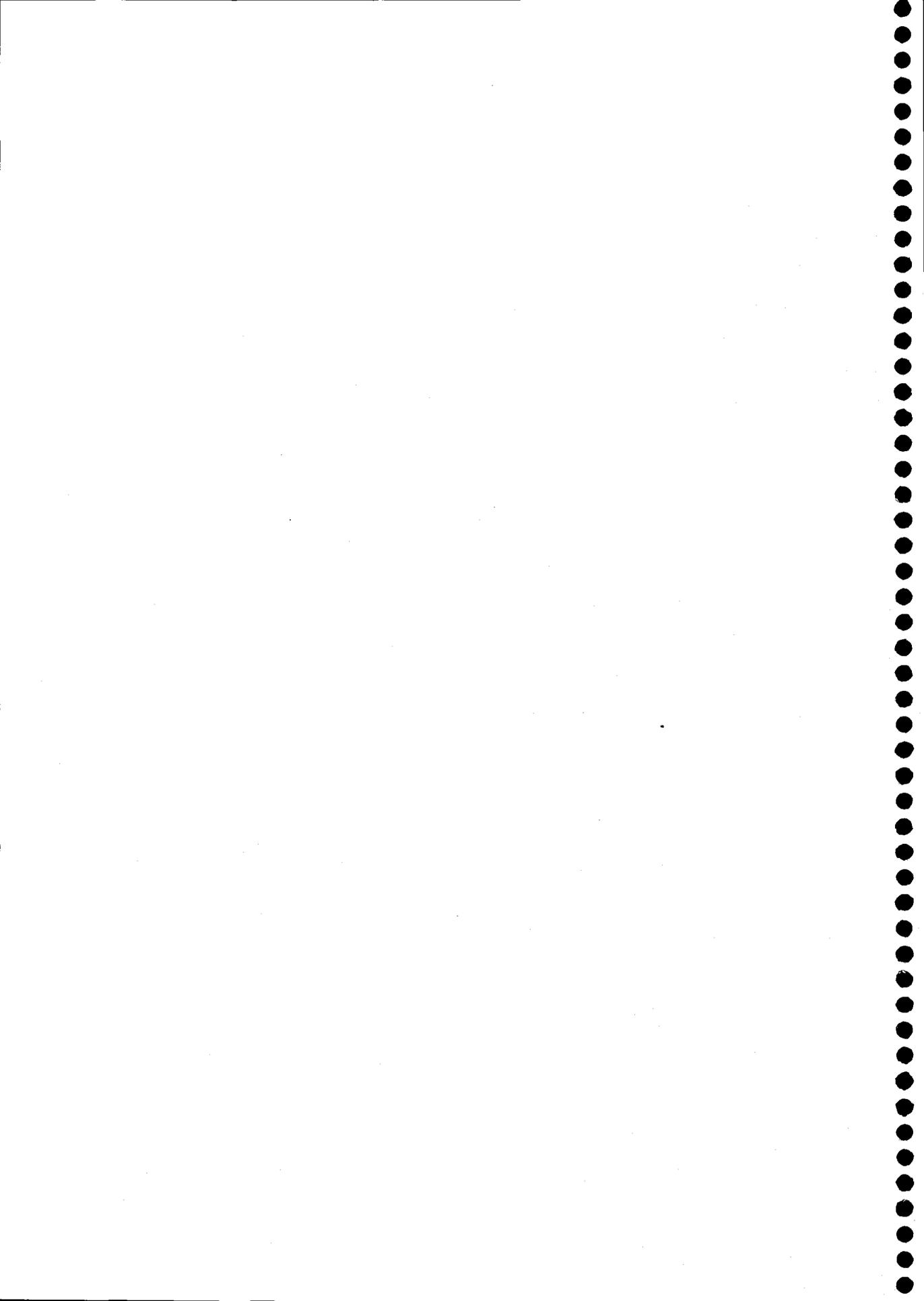
4. CONCLUSIONES

- ◆ Los resultados obtenidos indican que los compuestos naftalensulfónicos presentan actividad genotóxica, fundamentalmente a elevadas concentraciones.
- ◆ Se ha observado que la actividad genotóxica de los ácidos naftalensulfónicos disminuye al aumentar el número de grupos sulfónicos sobre el anillo aromático. Esto se debería a: i) un aumento en las interacciones electrostáticas repulsivas entre la pared bacteriana y los grupos sulfónicos del anillo aromático; ii) un aumento del impedimento estérico para la penetración hacia el interior de la bacteria; iii) un aumento en la solubilidad en agua, que disminuye su lipofobicidad.
- ◆ Los resultados del ensayo de Ames indican que el mecanismo probable por el que se produciría el daño en el ADN sería por sustitución de bases nitrogenadas.

Los resultados obtenidos en este Capítulo han mostrado la potencial toxicidad, hasta ahora desconocida, de los ácidos naftalensulfónicos. Este hecho, junto con su alta solubilidad en agua y baja biodegradabilidad, hace que estos compuestos deban ser considerados como compuestos ambientalmente relevantes, siendo necesario el uso de tratamientos alternativos a los convencionales para la depuración de efluentes y aguas destinadas a consumo humano contaminadas con estos compuestos orgánicos. Entre las alternativas de proceso para la depuración de aguas se encuentran el ozono, debido a sus elevadas propiedades oxidantes, y el carbón activado, debido a sus propiedades adsorbentes. En los siguientes Capítulos se analizarán la eficacia de ambos procesos, de forma separada y conjunta, en la depuración de aguas contaminadas con ácidos naftalensulfónicos.

5. BIBLIOGRAFÍA

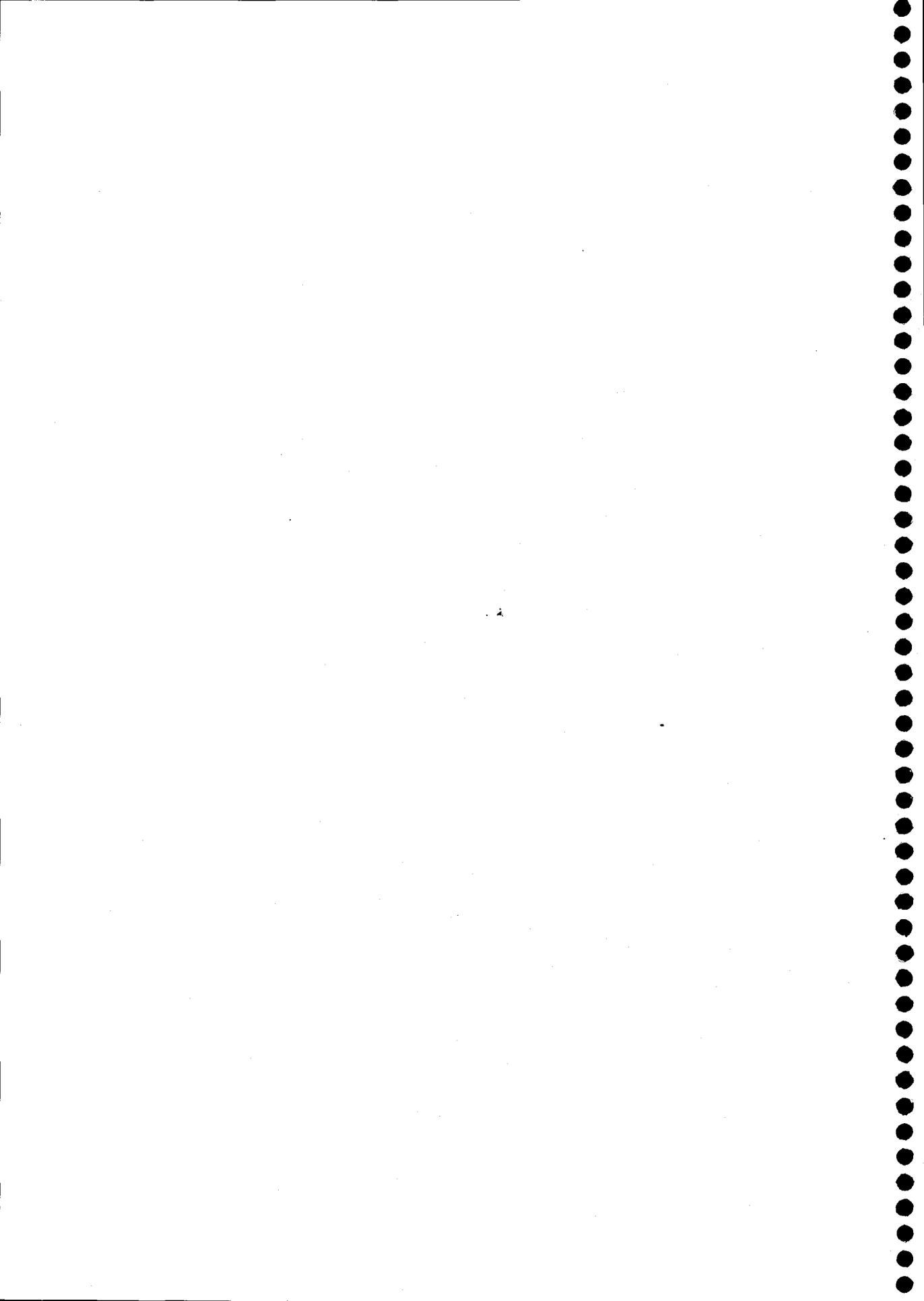
1. Brouwer E.R., Slobodnik J., Lingeman H., y Brinkman U.A.T., "Determination by reversed-phase ion-pair chromatography of aromatic sulphonic acids in surface water", *Analysis*, **20**, 121-126, 1992
2. Lange F.T., Wenz M. y Brauch H.J., "The behaviour of aromatic sulfonates in drinking water production from river Rhine water and bank filtrate", *Analytical Methods and Instrumentation*, **2**, 277-284, 1995.
3. Fitchner S., Lange Th., Schmidt W. y Brauch H.J., "Determination of aromatic sulfonates in the river Elbe by on-line ion-pair extraction and ion-pair chromatography", *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 57-68, 1995.
4. Greim H., Ahlers J., Bias R., Broecker B., Hollander H., Gelbke H.P., Klimisch H.J., Mangelsdorf I., Paetz A., Schön N., Stropp G., Vogel R., Weber C., Ziegler Skylakakis K. y Bayer E., "Toxicity and ecotoxicity of sulfonic acids: Structure-activity relationship", *Chemosphere*, **28**, 2203-2236, 1994.
5. Mazza G., "Bacillus subtilis "rec Assay" test with isogenic strains", *Appl. and Environ. Microb.*, **43**, 177-184, 1982.
6. Ames B.N., McCann J. y Yamasaki E., "Methods for detecting carcinogens and mutagens with Salmonella / mammalian microsome mutagenicity test", *Mutat. Res.*, **31**, 347-364, 1975.
7. Claus G.W., "Understanding microbes: a laboratory textbook for microbiology", Ed. Balkwill, D., New York, Freeman, 1989.
8. Maron D. y Ames B.N., "Revised methods for the Salmonella mutagenicity test", *Mutat. Res.*, **113**, 173-212, 1983.





Capítulo II.

Apéndice



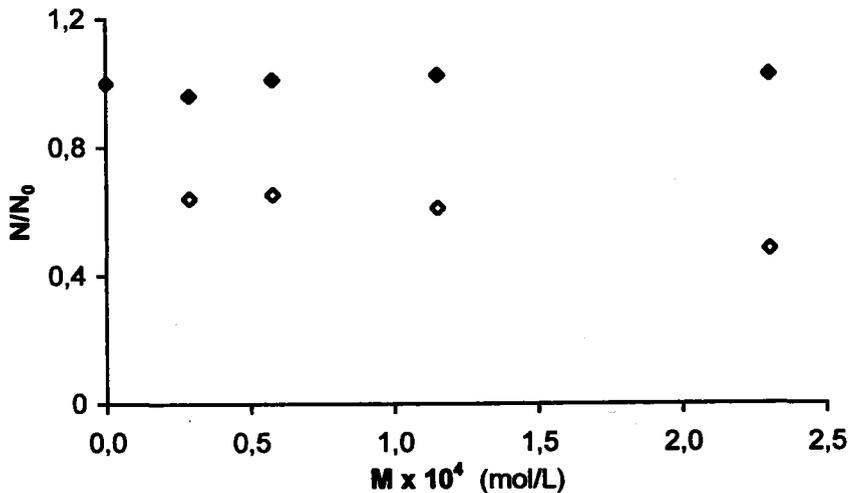


Figura AII-1. Ensayo "rec" del *Bacillus Subtilis* para el NS. (\blacklozenge), *B. Subtilis* 1652; (\diamond), *B. Subtilis* 1791.

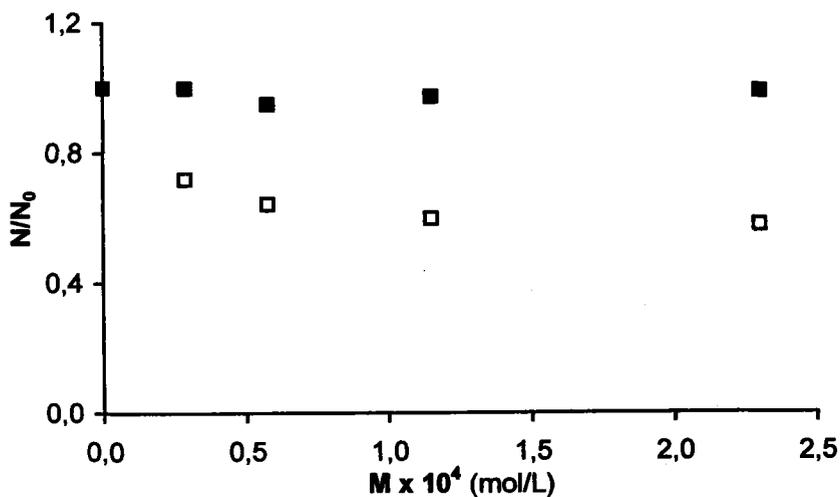
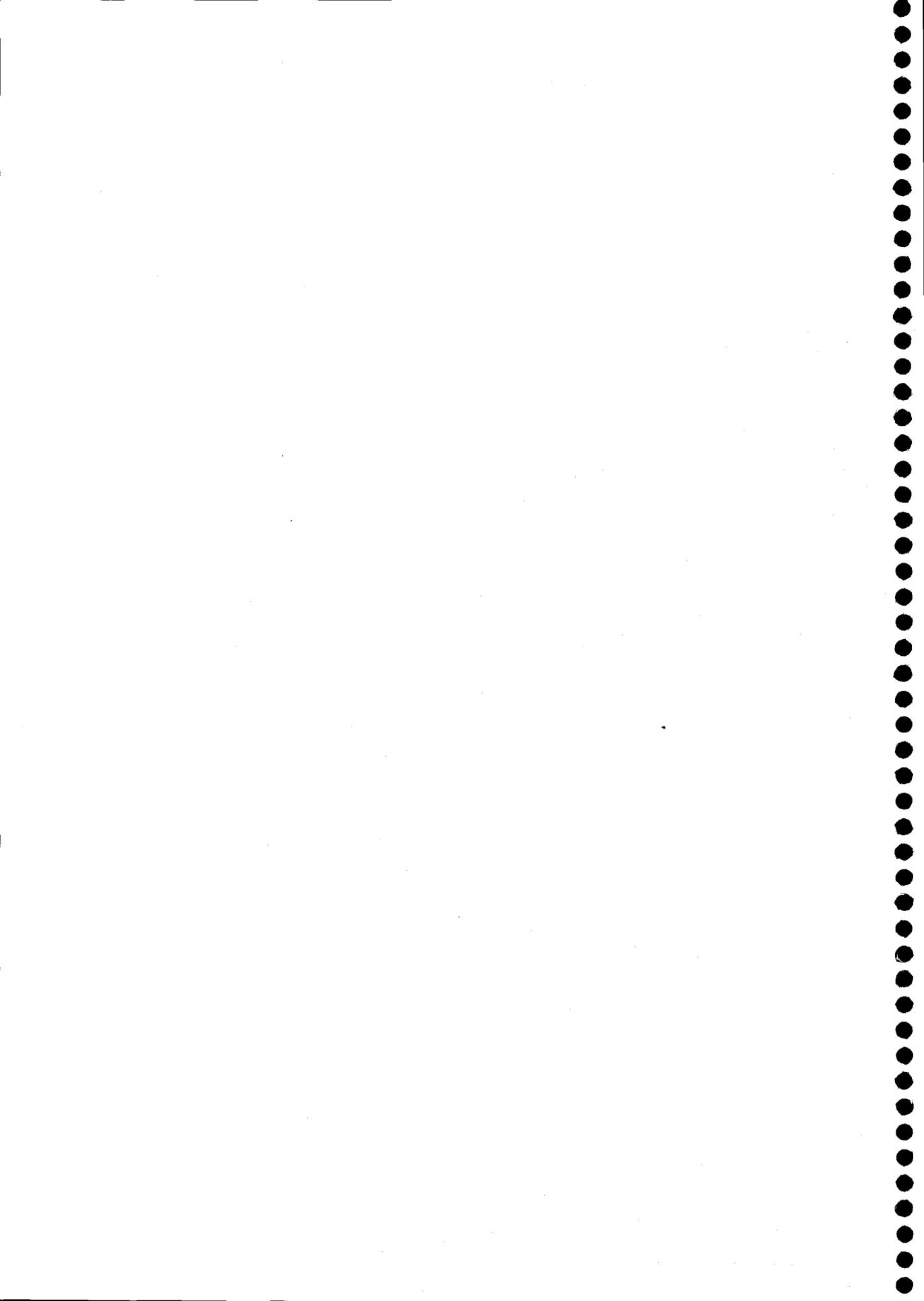
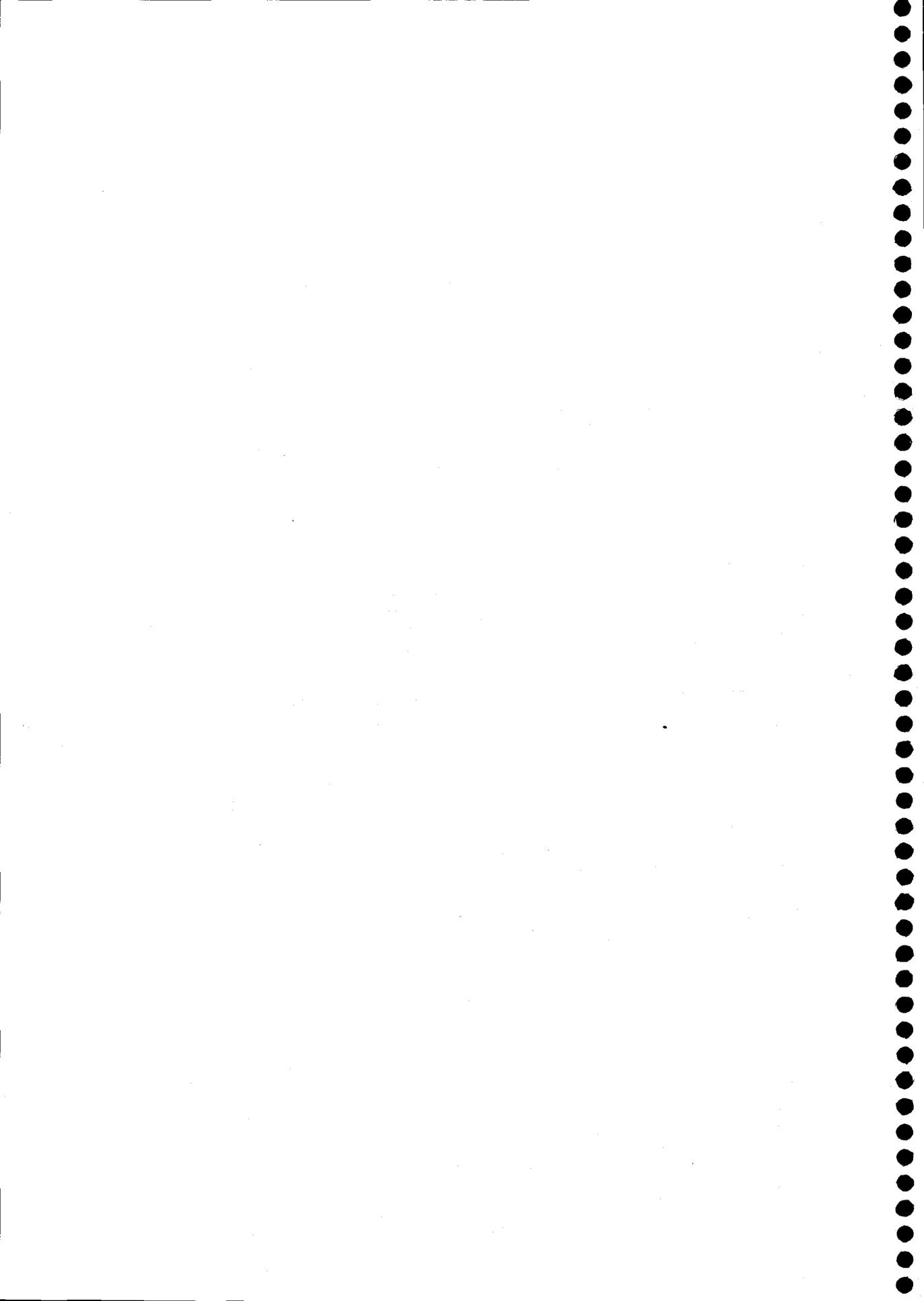


Figura AII-2. Ensayo "rec" del *Bacillus Subtilis* para el NDS. (\blacksquare), *B. Subtilis* 1652; (\square), *B. Subtilis* 1791.



Capítulo III.

**Degradación de los ácidos naftalensulfónicos con
ozono en disolución acuosa.**



1. INTRODUCCIÓN

En la década pasada se impuso un nuevo parámetro en el control de la calidad de las aguas como es la cantidad de azufre orgánico disuelto (AOD). El contenido de AOD en aguas superficiales oscila entre 1 µg/L, en aguas poco contaminadas, y 100 µg/L en aguas de río, aunque han sido encontrados valores de hasta 7 mg/L en aguas superficiales¹. El 60% del AOD procede, principalmente, de los compuestos lineares sulfónicos (CLS) que son utilizados, básicamente, como compuestos tensoactivos de los detergentes; el 40% restante procede de compuestos aromáticos sulfónicos (CAS), que son utilizados por las industrias químicas en diferentes procesos productivos.² Mientras que el comportamiento de los CLS en el medio ambiente y en los sistemas de tratamiento de aguas se encuentra ampliamente estudiado,³⁻⁵ pocos estudios referentes a estos aspectos existen acerca de los compuestos aromáticos sulfónicos.

Los compuestos naftalensulfónicos son compuestos ampliamente utilizados en la industria química, en especial en la industria textil. Su uso ha originado la contaminación tanto de aguas superficiales como de aguas subterráneas.⁶⁻⁸ La presencia del grupo sulfónico en el anillo aromático provoca la desactivación del mismo frente al ataque bacteriano, por lo que estos compuestos han sido detectados hasta 40 Km aguas abajo del punto de vertido.⁶ Así, Reemtsma y col.¹ observaron que, los naftalenos di y trisulfonados permanecen inalterados al ser sometidos a tratamiento aeróbico.

En el caso de compuestos orgánicos refractarios al tratamiento biológico, se sugiere el uso de oxidantes energéticos para su degradación. El ozono es, comúnmente, empleado para la destrucción de anillos aromáticos, debido a su afinidad por los dobles enlaces y/o a la formación de radicales hidroxilo. Su efectividad ha sido demostrada en la degradación de numerosos compuestos orgánicos.⁹⁻¹¹ El proceso de oxidación con ozono

se encuentra limitado por la cinética química, así como por la posible generación de compuestos intermedios más tóxicos que el compuesto de partida.

De acuerdo con lo expuesto, el objetivo de este Capítulo es estudiar la influencia de las variables operacionales (pH, T, concentración de atrapador de radicales y concentración de contaminante) en el proceso de ozonización de los ácidos naftalensulfónicos, así como la influencia del número de grupos sulfónicos, presentes en los anillos aromáticos, en la reactividad de estos contaminantes frente al ozono.

La eficacia del proceso de ozonización en la eliminación de los ácidos naftalensulfónicos será evaluada realizando un estudio cinético del proceso de ozonización (determinando la estequiometría, los valores de las constantes directas, constantes radicalarias y energías de activación), siguiendo los productos secundarios de oxidación, la genotoxicidad y el valor del carbono orgánico total disuelto (COT) con el tiempo de tratamiento con ozono de cada ácido naftalensulfónico.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El ácido 1-naftalensulfónico (NS), ácido 1,5-naftalendisulfónico (NDS) y el ácido 1,3,6-naftalentrisulfónico (NTS) fueron suministrados por Fluka. El *para*-clorobenzoato de sodio (PCBA) fue suministrado por Merck. El glioxal y los ácidos: sulfosalicílico, mucónico, maleico, fumárico, tartárico, oxálico, acético, glioxílico y fórmico fueron suministrados por Merck. En cromatografía líquida se utilizó como intercambiador iónico el bromuro de *tert*-butil amonio, TBABr, (Fluka) y como regulador del pH en la fase

móvil NaH_2PO_4 (Merck). Como compuesto para atrapar radicales se usó el alcohol *tert*-butílico (2-metil-2-propanol) T-BuOH (Merck). En cromatografía de intercambio iónico fueron utilizados el ácido ftálico (Merck), TRIS (Merck) y ácido bórico (Merck). Todas las disoluciones acuosas fueron preparadas con agua ultrapura obtenida en un equipo Millipore Milli-Q.

2.2. Sistema experimental

El sistema experimental usado consistió, básicamente, en un generador de ozono, un reactor con agitación de 2 litros y un espectrofotómetro como se muestra en la Figura III-1, donde se indican los detalles de este sistema.

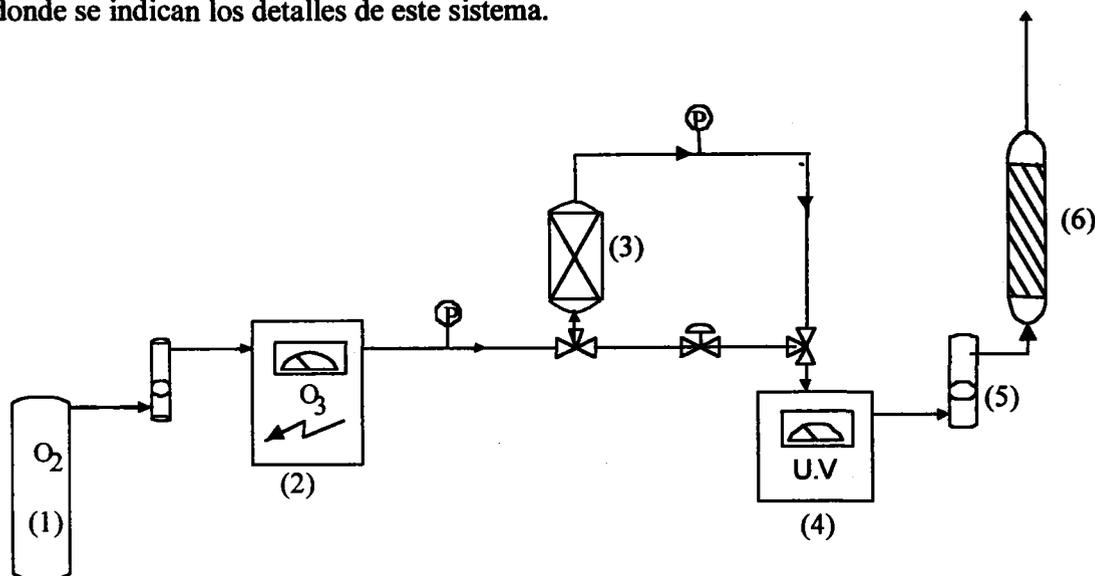


Figura III-1. Sistema experimental utilizado. (1) oxígeno, (2) ozonizador, (3) reactor, (4) espectrofotómetro, (5) flujómetro, (6) trampa de celulosa.

El ozono se generó, a partir de oxígeno, mediante un ozonizador OZOKAV con una capacidad máxima de 76 mg/min. El reactor utilizado consta de un recubrimiento para el control de temperatura, accesorios para entrada y salida de gas, alimentación de reactivos y muestreo. El reactor presenta 4 espaciadores de 1 cm de ancho en su interior para evitar la formación de vórtices durante la agitación (260 rpm).

En cada experimento, el reactor se llena con un 1 L de disolución reguladora del pH deseado (2,7,9). Este pH se consigue adicionando la cantidad adecuada de ácido fosfórico e hidróxido sódico a la disolución acuosa. La corriente mezcla ozono-oxígeno es dirigida hacia el espectrofotómetro donde se analiza la presión parcial de ozono antes de introducirla en el reactor.

Una vez ajustadas la presión parcial de ozono (1100Pa) y la temperatura deseada en el reactor (15,25,35 °C), la corriente gaseosa se introduce en el reactor, durante un período de 35 minutos, hasta conseguir la saturación de la disolución acuosa. Posteriormente, se inyecta 1 mL de una solución concentrada de ácido naftalensulfónico y se inicia el experimento. A intervalos regulares de tiempo, son retiradas varias muestras del reactor para evaluar la concentración del ácido naftalensulfónico, el carbono orgánico total disuelto (COT), los productos de oxidación secundarios generados, la genotoxicidad de los mismos y la concentración de ozono disuelto. La reacción de ozonización fue detenida mediante el uso de nitrito sódico.

Para la determinación del factor estequiométrico de la reacción directa, el reactor debe operar en modo discontinuo. Para ello, se llevaron a cabo experimentos mezclando disoluciones acuosas de ozono y ácido naftalensulfónico en concentraciones conocidas. La disolución de ozono se preparaba haciendo burbujear una corriente de ozono-oxígeno, a través de agua ultrapura, a pH 2 y en presencia de T-BuOH (10^{-2} M), hasta que se consiguió la saturación. La concentración de compuesto se varía mediante la inyección de

volúmenes variables de una disolución concentrada de ácido naftalensulfónico. Después de 30-120 s, en función del ácido naftalensulfónico objeto de estudio, se procede a la toma de muestra, midiendo las cantidades de ozono y ácido consumidas. Al igual que en los experimentos en modo semicontínuo, descritos anteriormente, la reacción de ozonización se detenía mediante el uso de nitrito sódico.

2.3. Métodos analíticos

La concentración de ozono en la mezcla gaseosa se analizó espectrofotométricamente,¹² utilizando un espectrofotómetro Spectronic modelo Genesis 5, mientras que la concentración de ozono disuelto en las disoluciones acuosas se determinó colorimétricamente por el método de Karman-Indigo.¹³

El seguimiento de la concentración del NS, NDS, NTS, PCBA y ácido sulfosalicílico fue realizado mediante el uso de un equipo Merk-Hitachi con detección UV, utilizando una columna RP-18 (5µm) LiChrosphere 100, de 250 mm de largo. La fase móvil utilizada consistía en una disolución de metanol-agua (35/65), conteniendo como intercambiador iónico TBABr (5×10^{-3} M) y como regulador del pH NaH_2PO_4 (10^{-2} M), a un flujo de 1,3 mL/min.

El seguimiento de los productos finales de oxidación de los ácidos naftalensulfónicos (glioxal y ácidos: mucónico, tartárico, glioxílico, fumárico, oxálico, acético, y fórmico) fue realizado mediante el uso de una columna LiChrosphere 100 de 150 mm de largo. La fase móvil utilizada estaba compuesta de 90% de una disolución reguladora de pH 2,3 y 10% de metanol a un flujo de 0,6 mL/min.

La determinación de sulfatos fue realizada mediante cromatografía de intercambio iónico, con un detector conductimétrico. La columna utilizada fue Polyspher IC AN-1 y la fase móvil consistía en una disolución de ácido ftálico ($1,5 \times 10^{-3}$ M), TRIS ($1,38 \times 10^{-3}$ M), ácido bórico (0,3 M) a un flujo de 1,3 mL/min, a 40 °C y pH 4.

La determinación del carbono orgánico total disuelto (COT) fue realizada con un equipo Shimadzu COT-5000A.

2.4. Ensayo de genotoxicidad de los productos de degradación de los ácidos naftalensulfónicos

2.4.1. Ensayo "rec" del *Bacillus subtilis*

El fundamento de este ensayo se expuso en el Capítulo II, apartado 2.3.2. El procedimiento seguido para determinar la evolución de la genotoxicidad durante el tratamiento con ozono fue similar al mostrado en el Capítulo II. En este caso, a tubos con 2 mL de soft agar se le adicionaron 0,1 mL de la muestra a analizar, y 0,1 mL del cultivo de las cepas *B. subtilis* 1652 y *B. subtilis* 1791. El contenido fue agitado y vertido sobre placas que contenían agar nutritivo. Las colonias fueron contadas después de 24 horas de incubación a 37 °C.

La medida cuantitativa del daño en el ADN se expresa como eficiencia de placa (N/N_0) de la cepa *B. subtilis* 1791; donde N es el recuento total de bacterias en presencia del contaminante y N_0 es el recuento total de bacterias en ausencia del contaminante.

Los resultados también pueden expresarse como la afinidad relativa (A), que se define como la relación entre la eficiencia de placa de la cepa *B. subtilis* 1791 y *B. subtilis* 1652.

$$A = \frac{N/N_0 \text{rec}(-)}{N/N_0 \text{rec}(+)} \quad (1)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia de las variables de operación

Con el fin de determinar la influencia de las variables operacionales en la ozonización de los ácidos naftalensulfónicos, se llevaron a cabo experimentos de ozonización del NTS modificando la concentración del atrapador de radicales (0-0,1 M de T-BuOH), la concentración inicial de compuesto ($5,75 \times 10^{-5}$ - $1,73 \times 10^{-4}$ M), el pH (2-9) y la temperatura (15-35 °C). Para todos estos experimentos se mantuvo constante la velocidad de agitación a 260 rpm y la presión parcial de ozono en 1100 Pa.

3.1.1. Influencia de la concentración de atrapador de radicales

Una serie de experimentos de ozonización del NTS, realizados a pH 2, fueron llevados a cabo en presencia de diferentes concentraciones de T-BuOH. Este alcohol es un compuesto que reacciona muy lentamente con ozono¹⁴ ($k_d = 0,03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), sin embargo, su capacidad para reaccionar con radicales hidroxilo es muy elevada¹⁵ ($k_{OH} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). De acuerdo con el mecanismo de descomposición del O₃, expuesto en el apartado 4.2. del Capítulo I, la alta reactividad frente a los radicales hidroxilo es aprovechada para inhibir

la descomposición del ozono en fase acuosa y, así, impedir la reacción entre los radicales libres y el NTS en el proceso de ozonización.

Con el fin de eliminar al máximo la presencia de estos radicales hidroxilo en disolución, los experimentos fueron realizados a $\text{pH} = 2$, ya que se ha demostrado que el ión OH^- inicia el proceso de descomposición del ozono en fase acuosa.¹⁶

El efecto de la concentración de T-BuOH en la ozonización del NTS se muestra en la Figura III-2. Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de T-BuOH disminuye la velocidad de degradación del NTS, lo que es debido a la disminución de la concentración de radicales hidroxilo al aumentar la cantidad de T-BuOH presente.

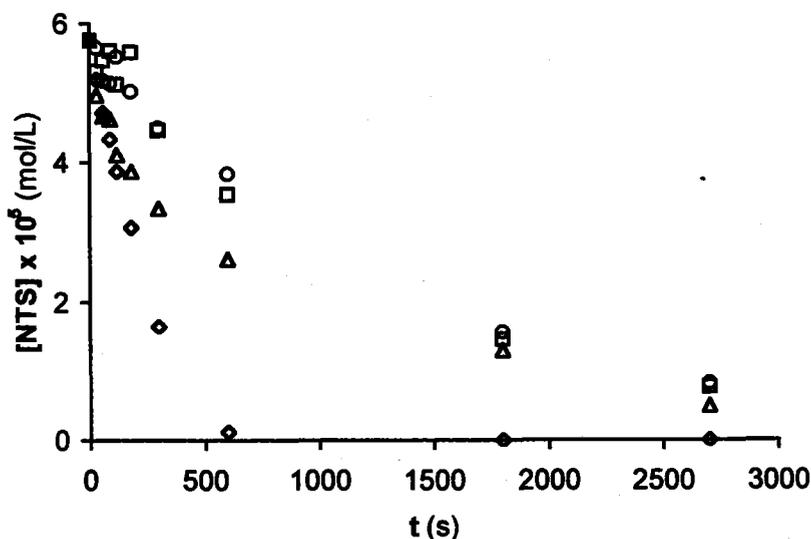


Figura III-2. Influencia de la concentración de T-BuOH en la degradación del NTS. T 25 °C, $\text{pH} = 2$, $[\text{NTS}] = 5,75 \times 10^{-5} \text{ M}$. $[\text{T-BuOH}]$: (◇), 0 M; (△), 0,001 M; (□), 0,01 M; (○), 0,1 M.

En la Figura III-2 se aprecia que, a partir de una concentración 0,01 M de T-BuOH, un aumento de la concentración de este alcohol no provoca una disminución de la velocidad de ozonización. Por tanto, se puede deducir que esta concentración de T-BuOH es la concentración mínima a la cual se produce la inhibición de todos los radicales libres presentes en disolución.

Se siguió la evolución de la concentración de ozono en disolución en función de la cantidad de T-BuOH presente, observándose un leve incremento de la misma al aumentar la concentración de T-BuOH en disolución, como se puede apreciar en la Figura III-3. Esto se debe, principalmente, a la detención del proceso de descomposición del ozono en fase acuosa, ya que los radicales hidroxilo reaccionan preferentemente con el T-BuOH.¹⁷

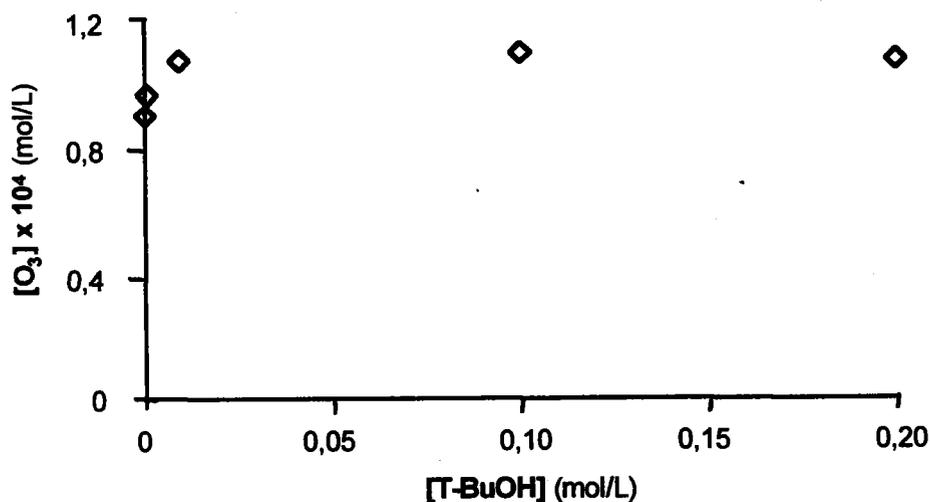


Figura III-3. Variación de la concentración de ozono disuelto en función de la concentración de T-BuOH. T 25 °C, pH 2, [NTS] $5,75 \times 10^{-5}$ M.

En la Figura III-3 se representa el valor medio de la concentración de O₃ disuelto, medida durante todo experimento. Se pudo observar que la concentración de ozono disuelto se

mantuvo, prácticamente, constante durante todos los tratamientos de ozonización. Estos resultados indican que la reacción entre el ozono y el NTS es lenta.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se eligió una concentración de T-BuOH de 0,01 M para llevar a cabo el resto de los experimentos.

3.1.2. Influencia de la concentración inicial de NTS

Como se puede observar en la Figura III-4, un aumento de la concentración de NTS incrementa la velocidad de oxidación del mismo.

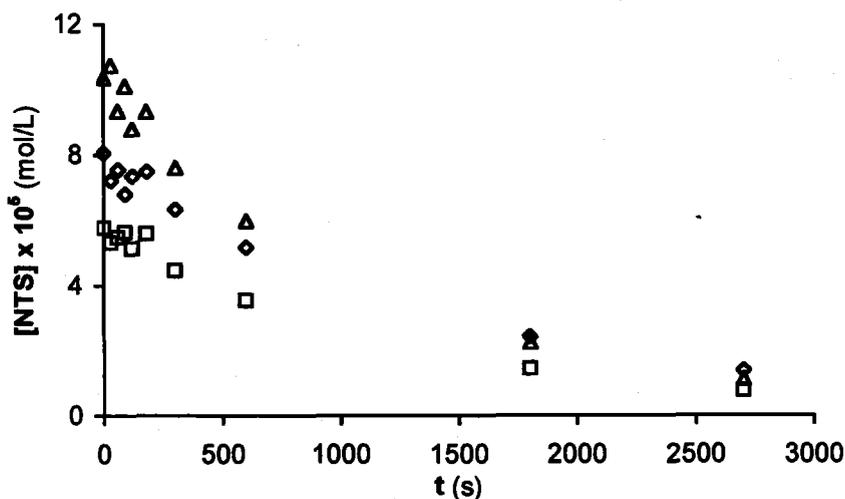


Figura III-4. Influencia de la concentración de NTS en su degradación con ozono. T 25 °C, pH 2, [T-BuOH] 0,01 M. (□), $5,75 \times 10^{-5}$ M; (◊), $8,05 \times 10^{-5}$ M; (Δ), $1,03 \times 10^{-4}$ M.

Otro hecho importante deducido de estos experimentos es la presencia de ozono en disolución, independientemente de la concentración de ácido estudiada. Su concentración se mantiene constante, e igual al inicial ($1,04 \times 10^{-4}$ M), en todos los experimentos. Esto

nos induce a pensar que la reacción, por vía directa, de ozonización del NTS es muy lenta.

3.1.3. Influencia de la temperatura

El efecto de la temperatura fue investigado, a pH 2 y en presencia de T-BuOH (0,01 M), con el propósito de observar su influencia, exclusivamente, sobre la reacción directa de ozonización. La Figura III-5 muestra los resultados obtenidos.

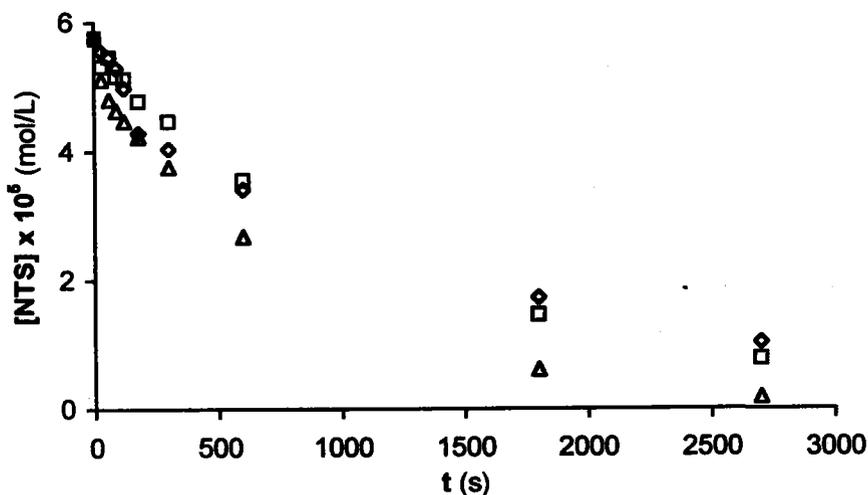


Figura III-5. Influencia de la temperatura en la ozonización de NTS. pH 2, [T-BuOH] 0,01 M, [NTS] $5,75 \times 10^{-5}$ M. (□), 15 °C; (◇), 25 °C; (△), 35 °C.

Un aumento de la temperatura provoca, en general, un aumento en la velocidad de reacción, a pesar de que al aumentar la temperatura disminuye la concentración de ozono disuelto. Además, no se produce el consumo del ozono disuelto inicial, manteniéndose constante su concentración en disolución en el rango de $6,25 \times 10^{-5}$ – $1,25 \times 10^{-4}$ M dependiendo de la temperatura usada. Estos resultados nos indican que la reacción entre

el ozono y el NTS es una reacción de cinética lenta. Resultados similares fueron observados para los casos del NS y NDS. Estos resultados se recogen en el Apéndice (Figuras AIII-1 y AIII-2 respectivamente).

3.1.4. Influencia del pH

Debido a la acción catalítica del ión hidroxilo en la descomposición del ozono, y la probable elevada contribución de las reacciones radicalarias en la oxidación del NTS, el pH es, quizás, el parámetro experimental que más debe influir en el proceso de ozonización de este ácido.

Por otro lado, el pH del medio determina el grado de desprotonación del NTS. Así, se han determinado, mediante valoración potenciométrica, las constantes de acidez para los distintos hidrogeniones protonizables presentes en dicho compuesto. La primera constante de acidez no fue posible determinarla mediante ésta técnica, a pesar de que se alcanzó $\text{pH}=1$, sin la observación de un cambio notable en el valor del pH de la disolución, lo que indica que $K_1 < 1$. Mientras que si pudieron ser detectadas las otras dos, alcanzando los valores de $K_2 = 2,3 \times 10^{-4}$, y $K_3 = 3,75 \times 10^{-10}$.

El rango de pH estudiado está comprendido entre 2-9, con el objetivo de evitar la descomposición de los radicales hidroxilo en otras especies radicalarias que también puedan contribuir al proceso de oxidación.¹⁸

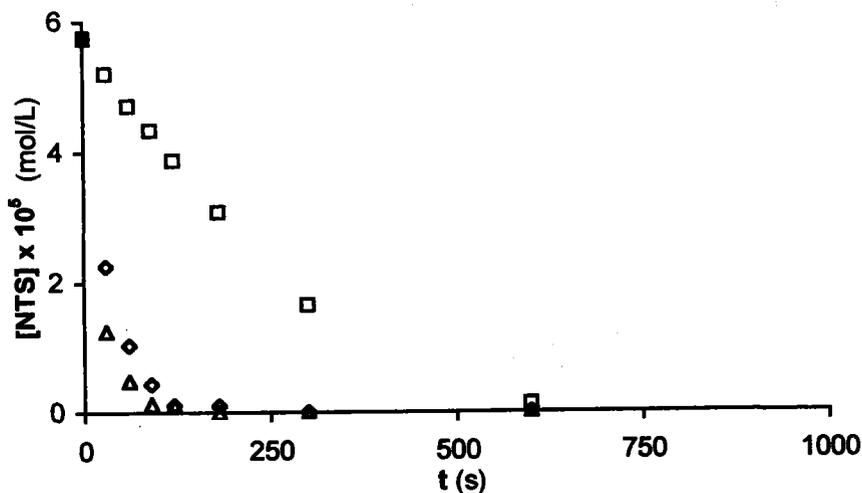


Figura III-6. Influencia del pH en la ozonización de NTS.

T 25°C. $[NTS] 5,75 \times 10^{-5}$ M. pH: (□), 2; (◇), 7; (△), 9.

Se puede observar (Figura III-6) que al aumentar el pH de la disolución se produce un notable aumento de la velocidad de oxidación del compuesto. Ésto se debe a dos hechos motivados por el aumento del pH: (i) La principal causa es el incremento de radicales hidroxilo en disolución debido a la descomposición del ozono por acción de los iones hidroxilo; (ii) de acuerdo con los valores del pK_a del NTS ($pK_2 \cong 4$, y $pK_3 \cong 10$), la especie presente a pH 7 y 9 es más reactiva que la presente a pH 2, ya que se encuentra doblemente desprotonada y el carácter desactivante de los grupos sulfónicos desprotonados presentes en el NTS es menor, por lo que se produce una mayor densidad electrónica sobre el anillo, y, por tanto, una mayor afinidad por la reacción con ozono. Cabe señalar que este aumento no es lineal, ya que la velocidad de descomposición del ozono en medio acuoso incrementa de forma exponencial con respecto al pH, de acuerdo con lo expuesto por Gottschalk¹⁹ en 1997.

3.2. Determinación de los parámetros cinéticos

Una vez conocida la influencia de las variables experimentales en el proceso de ozonización del NTS, se procedió a realizar un estudio detallado de la reacción entre el ozono y los tres ácidos naftalensulfónicos (NS, NDS y NTS) analizando sus parámetros cinéticos.

3.2.1. Determinación de la estequiometría de reacción. Mecanismo de reacción

El factor estequiométrico es un parámetro difícil de calcular debido a la presencia de reacciones competitivas que, también, conllevan un consumo de ozono. En este trabajo, la estequiometría de la reacción directa entre el ozono y el correspondiente ácido naftalensulfónico se determinó a partir de experimentos donde se mezclaban disoluciones saturadas de ozono, con una concentración próxima a $1,04 \times 10^{-4}$ M, con disoluciones de ácido, cuya concentración osciló entre 1 y 8 veces la concentración inicial de ozono. Estos experimentos se llevaron a cabo a pH 2 y en presencia de T-BuOH (0,01 M) para evitar la contribución de la reacción radicalaria al proceso de oxidación. El tiempo transcurrido entre la inyección del ácido naftalensulfónico y la detención de la reacción de oxidación osciló entre 30 s, para el NS, y 120 s, para el NTS.

La estequiometría de la reacción de oxidación puede ser determinada, a partir de estos experimentos, mediante la ecuación 2:

$$Z = \frac{(C_{O_3})_0 - (C_{O_3})_f}{(C_M)_0 - (C_M)_f} \quad (2)$$

donde: $(C_{O_3})_0$ es la concentración de ozono inicial, $(C_{O_3})_f$ es la concentración de ozono final, $(C_M)_0$ es la concentración de ácido naftalensulfónico inicial y $(C_M)_f$ es la concentración de ácido naftalensulfónico final.

En la Figura III-7 se presenta la relación entre los moles de ozono y ácido naftalensulfónico consumidos (Z) frente a la relación de concentraciones iniciales de ácido sulfónico y ozono (R).

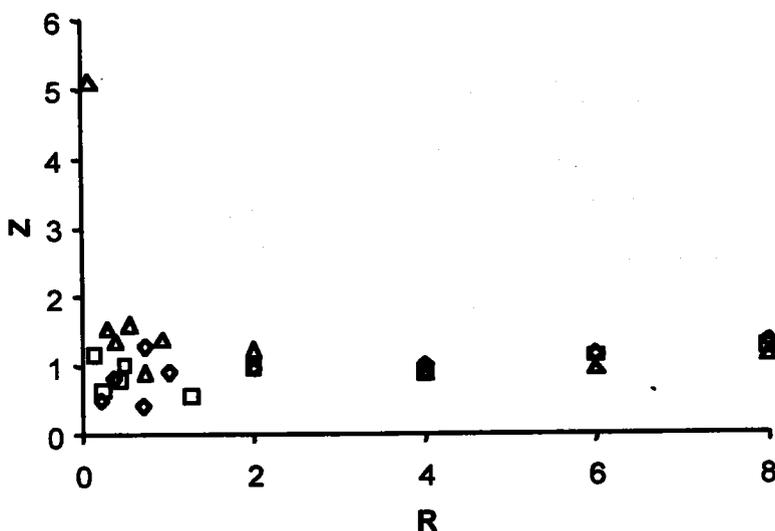


Figura III-7. Estequiometría de reacción directa del ozono con los ácidos naftalensulfónicos. T 25 °C, pH 2,3, [T-BuOH] 0,01 M. (◇), NS; (□), NDS; (△), NTS.

Se observa que para valores bajos de R los valores de Z varían entre 0,5 y 1,5. Esto se debe a que a bajas concentraciones de ácido naftalensulfónico parte del ozono es consumido por oxidación de compuestos intermedios generados en la degradación del ácido sulfónico. A valores elevados de R , se alcanza un valor constante de Z , debido a que, prácticamente, todo el ozono es consumido, en la reacción de oxidación del ácido.

Se puede observar que el factor estequiométrico encontrado es, aproximadamente, de un mol de ozono consumido por mol de ácido naftalensulfónico para los tres casos.

Según Bailey y col.²⁰, los compuestos aromáticos pueden reaccionar frente al ozono siguiendo tres mecanismos distintos: i) cicloadición 1,3 dipolar u ozonólisis en el enlace o enlaces que tengan un mayor carácter de doble enlace; ii) ataque electrofílico al enlace más apolar o al átomo con menor energía de localización; iii) mediante una adición conjugada donde exista un dieno altamente reactivo.

Bailey y col.²⁰ sugirieron, a partir de resultados obtenidos en la oxidación de compuestos aromáticos, que cuando la estequiometría observada es 1, el mecanismo que actúa principalmente, es la cicloadición 1,3 dipolar. Estos resultados fueron corroborados, posteriormente, por Beltran y col.¹⁷ al analizar la oxidación de hidrocarburos aromáticos policíclicos con ozono. Estos autores observaron que la oxidación del fenantreno, que transcurre, exclusivamente, vía cicloadición 1,3 dipolar, presentaba un factor estequiométrico de 1 mol de ozono consumido por mol de hidrocarburo consumido. Pryor y col.²¹ observaron que la ozonización de alquenos con sustituyentes desactivantes se produce siguiendo, principalmente, el mecanismo de cicloadición 1,3 dipolar al doble enlace. Además, las olefinas con el doble enlace conectado con grupos activantes son más reactivas frente al ozono que las que tienen grupos desactivantes.

Basándonos en los resultados obtenidos y la bibliografía citada anteriormente, se propone que el ataque del ozono a los ácidos aromáticos sulfónicos se produce siguiendo el mecanismo de cicloadición 1,3 dipolar al doble enlace con mayor densidad electrónica.

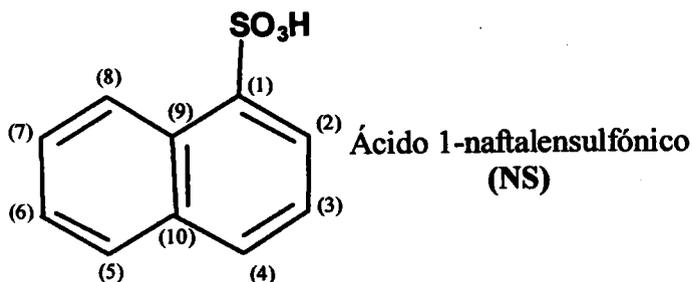


Figura III-8. Ácido 1-naftalensulfónico.

Para definir el enlace con mayor densidad electrónica en los tres ácidos naftalensulfónicos estudiados, se realizó un estudio teórico de la distribución de la misma en los anillos aromáticos (Figura III-8). Para ello se usó el programa informático Gaussian 98. Este programa, usando medidas de densidad electrónica en el punto crítico de enlace, nos indicará los enlaces más reactivos frente al ataque del ozono. Los resultados se presentan en la Tabla III-1.

La densidad electrónica fue analizada usando el formalismo topológico Atoms in Molecules (AIM) desarrollado por Bader.²² Esta teoría postula que el punto crítico de enlace es la posición más representativa para caracterizar las propiedades del enlace entre dos átomos.

En la Tabla III-1, se puede observar que, en los tres ácidos, los enlaces con mayor densidad electrónica son los enlaces 1-2, 3-4, 5-6, 7-8, con valores cercanos a $0,34 \text{ ea}^{-3}$; siendo, por tanto, estos enlaces los más reactivos frente al ozono (Figura III-9).

Tabla III-1. Densidad electrónica en el punto crítico de enlace ρ (ea_0^{-3}).

Enlace	NS	NDS	NTS
1-2	0,339	0,340	0,340
2-3	0,304	0,304	0,306
3-4	0,345	0,346	0,343
4-10	0,303	0,304	0,303
10-5	0,302	0,302	0,304
5-6	0,344	0,340	0,344
6-7	0,305	0,304	0,302
7-8	0,342	0,346	0,343
8-9	0,302	0,303	0,303
9-1	0,297	0,296	0,297
9-10	0,318	0,317	0,319

De acuerdo con estos resultados y con los aspectos expuestos anteriormente acerca de la reacción directa del ozono con los compuestos aromáticos, pensamos que el mecanismo que opera en la reacción ácido naftalensulfónico-ozono es el expuesto en la Figura III-9. Esta reacción transcurre siguiendo el mecanismo de cicloacidación 1,3 dipolar, formándose, en un primer paso, el ozónido "primario" o "inicial". La ruptura de este compuesto intermedio originará la aparición de productos carbonílicos que serán, posteriormente, degradados en sucesivas oxidaciones.

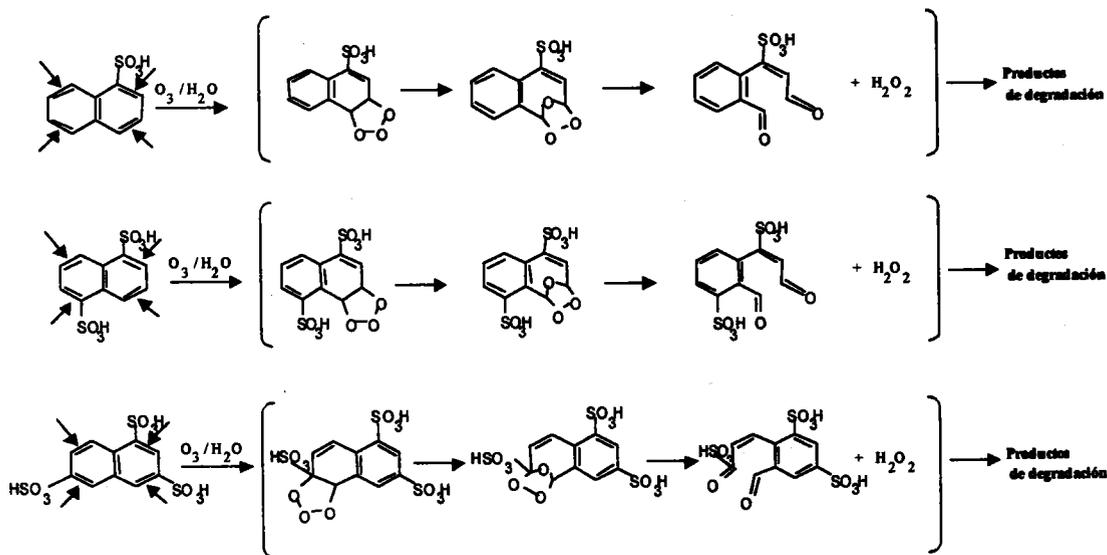


Figura III-9. Mecanismo de la reacción directa entre el ozono y los ácidos naftalensulfónicos.

3.2.2. Determinación de la constante directa de reacción

La oxidación de un compuesto orgánico en agua por ozono, como ya se comentó en el Capítulo I de esta Memoria, puede ser debida a dos contribuciones: i) ataque directo del ozono, ii) ataque de los radicales hidroxilo.²³ Estos radicales hidroxilo aparecen debido a la descomposición del ozono, fundamentalmente iniciada por el ión hidroxilo, o por otras sustancias que se encuentran en disolución a nivel de trazas. De este modo, la velocidad de oxidación con ozono, en medio acuoso, de un compuesto orgánico puede ser representada matemáticamente mediante la ecuación (3):

$$\frac{dC_M}{dt} = r_D + r_{OH} = k_D C_M C_{O_3} + k_{OH} C_M C_{OH} \quad (3)$$

donde r_D representa la contribución de la ozonización directa y r_{OH} la contribución de la oxidación radicalaria; siendo k_D y k_{OH} las correspondientes constantes de reacción.

Para llevar a cabo el estudio cinético de la reacción directa del ozono frente a los diferentes ácidos naftalensulfónicos, se realizaron experimentos a pH 2 y en presencia de T-BuOH en concentración 0,01 M, con el fin de eliminar la contribución de la reacción radicalaria al proceso de oxidación total. En estos experimentos el reactor operó en modo semicontínuo, manteniéndose en el reactor una concentración aproximada de ozono disuelto de $1,04 \times 10^{-4}$ M. Los resultados obtenidos se exponen en la Figura III-10.

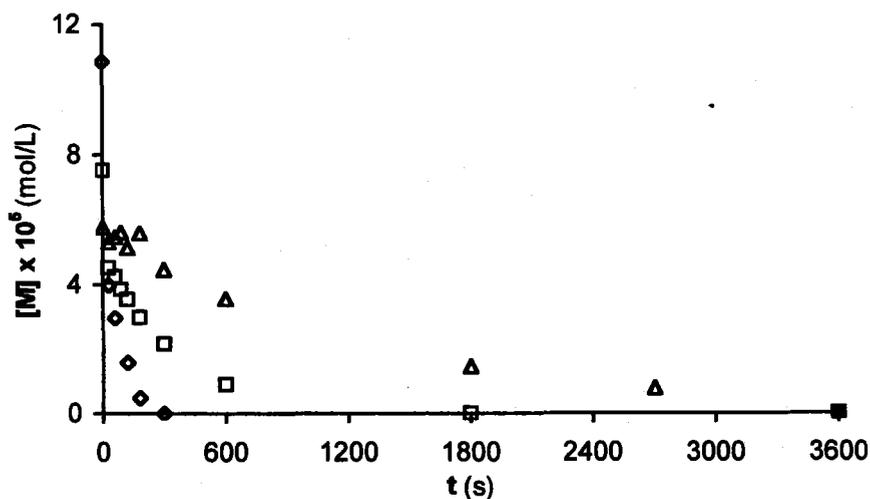


Figura III-10. Degradación de los ácidos naftalensulfónicos con ozono, pH 2, T 25°C, [T-BuOH] 0,01 M. (◇), NS; (□), NDS; (△), NTS.

En esta Figura se puede observar como a medida que aumenta el número de grupos sulfónicos sobre el anillo aromático del ácido se produce una mayor resistencia de este compuesto a la oxidación con ozono. Esto se debe a una disminución de la densidad electrónica sobre el anillo aromático por el carácter atrayente de electrones de los grupos sulfónicos presentes en el mismo. Estos grupos funcionales retiran la densidad electrónica del anillo aromático, provocando la desactivación del anillo aromático frente a ataques electrofílicos.^{24,25}

Según los resultados publicados por Hoigné²⁶, la reacción entre un compuesto orgánico aromático y el ozono se puede considerar de segundo orden. Bajo las condiciones experimentales utilizadas, pH = 2 y [T-BuOH] = 0,01 M, el proceso de oxidación por ozono de un compuesto orgánico aromático puede ser representado mediante la ecuación (4):

$$\frac{dC_M}{dt} = r_D = k_D C_M C_{O_3} \quad (4)$$

Integrando la ecuación 4, se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C_M}{C_{M_0}}\right) = k_D C_{O_3} t = k_{obs} t \quad (5)$$

Así, al representar $\ln(C_M/C_{M_0})$ frente al tiempo, los datos se ajustan a una línea recta, con un coeficiente de regresión cercano a 0,99 en todos los casos. De esta representación se obtiene el valor de k_{obs} , y sustituyendo el valor de la concentración de ozono disuelto se deduce el valor de k_D .

En la Tabla III-2 se exponen los valores de las constantes de reacción directa para los distintos ácidos naftalensulfónicos. Se observa que la constante de reacción disminuye, considerablemente, a medida que aumenta el número de grupos sulfónicos sobre el anillo aromático. Los valores encontrados son muy inferiores al valor de la constante de reacción del naftaleno frente al ozono²⁷ ($k_D = 1500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), lo que corrobora la influencia de los grupos sulfónicos presentes en el anillo aromático en la desactivación del mismo frente al ataque del ozono. Si comparamos estos resultados con los publicados por Hoigné y col.²⁸ acerca de la oxidación de compuestos aromáticos, se puede observar la baja reactividad de los ácidos sulfónicos frente a la reacción con ozono. Sin embargo, la constante de reacción del NTS es muy similar a la encontrada por otros investigadores para compuestos aromáticos con grupos desactivantes en su anillo.¹⁴

Tabla III-2. Parámetros cinéticos de la ozonización de ácidos naftalensulfónicos.

	k_D ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	E_a (Kj/mol)	$10^{-9} K_{OH}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	δ (%)
NS	$111,8 \pm 0,3$	$37,9 \pm 0,4$	$5,73 \pm 0,01$	69
NDS	$23,6 \pm 0,2$	$38,4 \pm 0,5$	$4,92 \pm 0,01$	66
NTS	$6,7 \pm 0,2$	$37,2 \pm 0,3$	$3,68 \pm 0,02$	20

k_D = Constante de reacción directa; E_a = Energía de activación de la reacción directa;
 k_{OH} = Constante de reacción radicalaria; δ = Contribución de la reacción directa al proceso global

Mediante la ecuación 6 es posible calcular la contribución de la reacción directa al proceso global de oxidación con ozono a pH 2.

$$\delta = \frac{k_D C_{O_3} C_M}{(dC_M/dt)} \times 100 \quad (6)$$

Para calcular dC_M/dt se realizaron experimentos de ozonización de los tres ácidos a pH 2 y en ausencia de T-BuOH. Bajo estas condiciones, como ya se mencionó anteriormente, la degradación de los ácidos naftalensulfónicos puede ser representada mediante la siguiente expresión matemática.

$$\frac{dC_M}{dt} = (k_D C_{O_3} + k_{OH} C_{OH}) C_M = k_T C_M \quad (7)$$

Al integrar esta ecuación se obtiene la ecuación 8.

$$\ln\left(\frac{C_M}{C_{M_0}}\right) = k_T t \quad (8)$$

Cuando $\ln(C_M/C_{M_0})$ se representa frente al tiempo, se obtiene una línea recta, con un coeficiente de regresión próximo a 0,99, para todos los casos estudiados. Así, de este gráfico es posible determinar el valor de k_T , e introducirlo en las ecuaciones 6 y 7 para calcular δ (ecuación 9).

$$\delta = \frac{k_{obs}}{k_T} \times 100 \quad (9)$$

En la Tabla III-2 se han incluido los valores de δ ; pudiéndose observar como, a pH 2, la contribución de la reacción directa de oxidación al proceso degradativo total disminuye a medida que aumenta el número de grupos sulfónicos sobre el anillo aromático de los tres ácidos. Ésto es debido al aumento de grupos con carácter atrayente de electrones, que provoca la desactivación del anillo aromático frente al ataque del ozono. En el caso del NTS, el proceso de oxidación con ozono a pH 2 transcurre, prácticamente, mediante reacción radicalaria.

3.2.3. Determinación de la energía de activación de la reacción de ozonización

Se analizó la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción de oxidación de los ácidos naftalensulfónicos con ozono. En todos los casos, se observó un aumento de la velocidad de oxidación al aumentar la temperatura de 15 °C a 35 °C. En la Tabla III-2 se recogen, también, los valores de la energía de activación de la reacción directa de ozonización para cada ácido sulfónico, calculada mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius. Los valores obtenidos son similares entre sí, no apreciándose influencia del número de grupos sulfónicos en la energía de activación de la reacción. Estos resultados corroboran que la reacción directa de ozonización de los ácidos naftalensulfónicos transcurre, para todos ellos, siguiendo la misma vía, siendo la más probable la cicloadición 1,3 dipolar al enlace carbono-carbono con mayor densidad electrónica. Los valores de energía de activación presentados en la Tabla III-2 son similares a los encontrados, por otros autores, en la oxidación de compuestos aromáticos con grupos desactivantes en su anillo.^{14,29}

3.2.4. Determinación de la constante indirecta de reacción

Para completar el estudio cinético de la reacción de oxidación de los ácidos naftalensulfónicos con el ozono es necesario determinar la constante de reacción radicalaria. Hoigné and Bader³⁰ proponen el uso de la cinética competitiva para la determinación de constantes cinéticas elevadas ($k > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). En este caso, se consideró como compuesto de referencia el *para*-clorobenzoato de sodio (PCBA), ya que se trata de un compuesto que reacciona mu rápidamente frente a los radicales libres ($k = 4,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), además de ser fácilmente detectado mediante cromatografía líquida con detector UV.

Estos experimentos de ozonización fueron realizados a pH 9 para favorecer el proceso de descomposición del ozono en radicales hidroxilo y variando la relación entre las concentraciones de PCBA y ácido naftalensulfónico, con el fin de observar la competitividad de las reacciones de oxidación. Suponiendo que las reacciones están transcurriendo bajo una cinética de pseudo-primer orden, la constante radicalaria del ácido aromático sulfónico puede ser calculada mediante la ecuación 10.

$$\frac{k_{\text{OH}_2}}{k_{\text{OH}_1}} = \frac{\ln [M_2]_t / [M_2]_0}{\ln [M_1]_t / [M_1]_0}$$

donde $[M_1]$ y $[M_2]$ son las concentraciones de PCBA y ácido naftalensulfónico, respectivamente.

En la Tabla III-2 se han incluido los valores de las constantes radicalarias para cada ácido naftalensulfónico. Se observa una leve disminución de la constante de reacción radicalaria al aumentar el número de grupos sulfónicos sobre el anillo aromático, debido a la desactivación del mismo provocada por el carácter atrayente de electrones de los

grupos sulfónicos. Se observa, de este modo, que la constante radicalaria del NS es 1,5 veces mayor que la del NTS. Los valores obtenidos para la constante radicalaria de los diferentes ácidos naftalensulfónicos son similares a los encontrados por otros autores en la oxidación con ozono en medio acuoso de compuestos orgánicos aromáticos.³¹

3.3. Análisis de los productos de oxidación

Se realizó un seguimiento, mediante cromatografía líquida, de los productos de oxidación que usualmente aparecen en la degradación de compuestos aromáticos con ozono en fase acuosa (ácido sulfosalicílico, ácido mucónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido acético, ácido glioxílico, glioxal, y ácido fórmico). En los cromatogramas correspondientes se observó una gran diferencia en los productos finales de oxidación de cada ácido naftalensulfónico, observándose algunos picos que no pudieron ser identificados. Reemtsma y col.¹ han detectado, durante el proceso de degradación bacteriana del ácido 1,6 y 2,6-naftalendisulfónico, la presencia del ácido 5-sulfosalicílico como compuesto intermedio de degradación, sin embargo, este compuesto no fue detectado durante el proceso de oxidación con ozono de los ácidos naftalensulfónicos estudiados.

Los compuestos orgánicos intermedios identificados en la oxidación del NS han sido glioxal y ácido acético. Estos compuestos aparecen después de 60 s de tratamiento con ozono. No se detectó la presencia de ácido oxálico, como ocurre en la oxidación de otros derivados sulfónicos.²⁵ Se realizó un seguimiento de la concentración de iones sulfato en disolución, detectándose concentraciones del orden de 0,04 M después de los primeros segundos de reacción (Figura III-11).

En la oxidación del NDS se detectó la presencia de compuestos altamente oxidados, como el ácido oxálico y el glioxal, después de 90 s de tratamiento con ozono. Al igual que en el caso del NS, se detectó la presencia de sulfatos después de 60 s de tratamiento (Figura III-11).

Los productos finales identificados en la oxidación con ozono del NTS han sido, ácido oxálico y ácido fórmico. Estos compuestos se detectaron después de 600 s de tratamiento con ozono. El elevado tiempo necesario para la detección de compuestos altamente oxidados en el caso del NTS, nos induce a pensar en la formación de compuestos intermedios altamente estables al proceso de oxidación con ozono. A diferencia de lo observado en los casos del NS y NDS (Figura III-11), después de 60 s de reacción aún no se detectaron iones sulfatos presentes en disolución. Esto es debido a que el proceso de ozonización del anillo aromático es mucho más lento que en los casos del NS y NDS.

Se observó que la concentración de iones sulfato sigue aumentando después de que todo el NDS ha sido consumido, indicando la formación de compuestos intermedios aromáticos sulfonados durante el proceso de ozonización (Figura III-11).

En la Figura III-11 se compara la evolución de la concentración de iones sulfato con el tiempo de ozonización para cada ácido naftalensulfónico. Se observa que después de 60 min de tratamiento, prácticamente, el 100 % de los grupos sulfónicos del NS se transformaron en sulfatos. En el caso del NDS, después de 60 min, solamente un 69 % de los grupos sulfónicos se transformaron en sulfatos. En el caso del NTS, después de 60 min de tratamiento, solamente un 43 % de los grupos sulfónicos se transformaron en sulfatos. Estos resultados indican la formación de compuestos orgánicos sulfonados altamente estables al proceso de oxidación, especialmente en el caso del NTS, durante el proceso de ozonización.

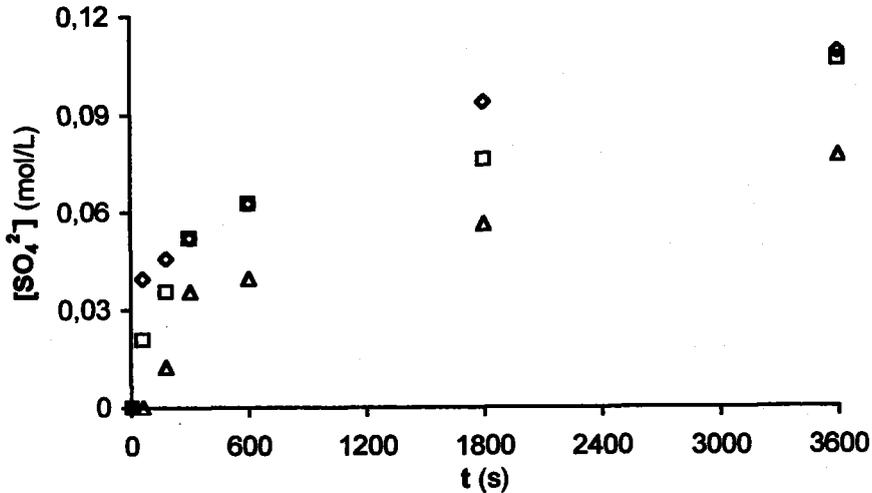


Figura III-11. Variación de la concentración de sulfatos con el tiempo de tratamiento de los ácidos naftalensulfónicos con ozono. pH 2, T 25°C, [T-BuOH] 0,01 M. (◇), NS; (□), NDS; (△), NTS.

El análisis de los productos de oxidación de cada ácido naftalensulfónico confirma que el mecanismo de acción del ozono sobre los ácidos aromáticos sulfónicos no se produce en el enlace más polar de la molécula (enlace carbono-azufre), sino, principalmente, en el enlace carbono-carbono con mayor densidad electrónica (Figura III-9).

3.4. Evolución del COT durante el tratamiento con ozono de los ácidos naftalensulfónicos

Desde el punto de vista de la aplicabilidad del ozono en la depuración de aguas contaminadas con ácidos naftalensulfónicos, es necesario determinar la evolución de la cantidad de materia orgánica disuelta con el tiempo de tratamiento. Por ello, se fue

determinando la cantidad de COT en disolución a medida que transcurría el proceso de ozonización.

En la Figura III-12 se muestra la variación del COT con el tiempo de ozonización de los ácidos naftalensulfónicos. Se observa que el valor del COT permanece, prácticamente, constante durante el tiempo de tratamiento. Estos resultados indican que, si bien, el ozono oxida la materia orgánica, degradándola sucesivamente en compuestos de menor peso molecular, no presenta la capacidad oxidante suficiente para provocar una mineralización de la misma transformándola en CO_2 .

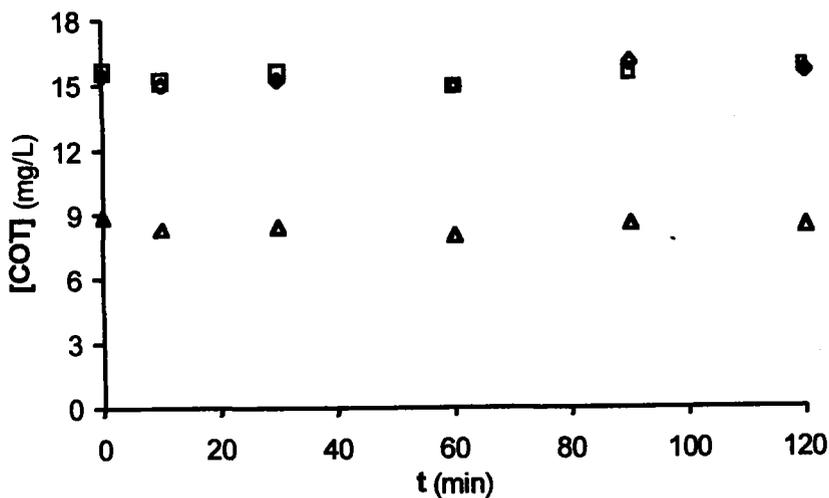


Figura III-12. Evolución del COT durante el tiempo de ozonización de los ácidos naftalensulfónicos. pH 2, T 25°C.
(◇), NS; (□), NDS; (△), NTS.

3.5. Evolución de la genotoxicidad de los compuestos de degradación de los ácidos naftalensulfónicos durante el tratamiento con ozono

Se ha evaluado la variación de la actividad genotóxica de los productos secundarios generados durante el proceso de ozonización de los ácidos naftalensulfónicos. La actividad genotóxica de los subproductos de oxidación disminuye en el orden NS > NDS > NTS. (Figura III-13).

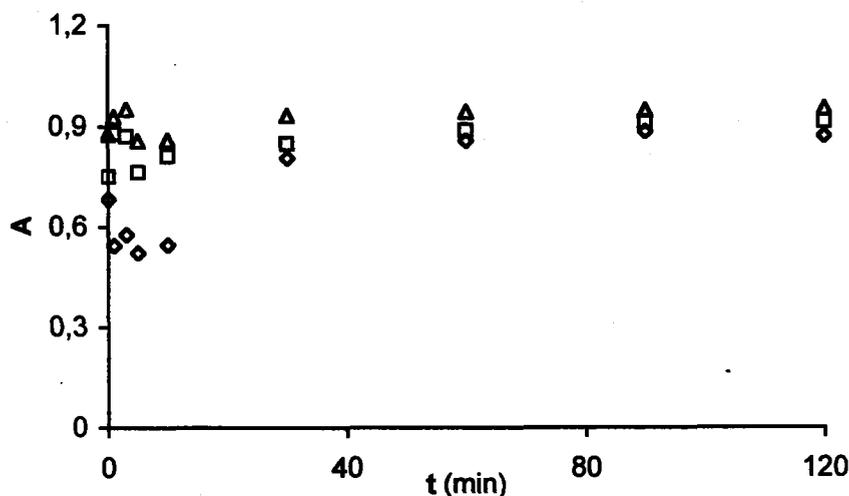


Figura III-13. Evolución de la genotoxicidad de los compuestos obtenidos durante el tiempo de tratamiento. pH 2, T 25°C. (◇), NS; (□), NDS; (△), NTS.

El análisis de los productos de oxidación, discutido anteriormente, confirmó la presencia de subproductos de oxidación que contienen el grupo sulfónico en su molécula orgánica. Se pudo observar que, para el caso del NS, después de 10 minutos de tratamiento, el 57% de los grupos sulfónicos del NS son transformados a sulfatos. Sin embargo, en los casos del NDS y NTS, solamente, un 41% y 22%, respectivamente, son transformados a

sulfatos. La presencia del grupo sulfónico en la molécula orgánica, como ya se comentó en el Capítulo II, impediría la penetración de los compuestos orgánicos al interior de la bacteria, y por tanto, su actividad sobre el ADN; explicándose, así, la mayor genotoxicidad de los subproductos de oxidación del NS con respecto a los del NDS y NTS.

En la Figura III-13, se observa que, a elevados tiempos de tratamiento, se produce una eliminación de la actividad genotóxica en todos los casos. Esto se debe a que los principales compuestos existentes, en estas condiciones, son, principalmente, compuestos altamente oxidados de corta cadena lineal (ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético...).

4. CONCLUSIONES

- ◆ Los ácidos aromáticos sulfónicos presentan una baja reactividad frente al ozono, disminuyendo a medida que aumenta el número de grupos sulfónicos presentes en la molécula. El carácter atrayente de electrones de los grupos sulfónicos provoca la desactivación del anillo aromático frente a la reacción con ozono. La estequiometría de la reacción de ozonización, en todos los casos estudiados, es de un mol de ozono consumido por mol de ácido naftalensulfónico degradado. La energía de activación de la reacción, en todos los casos, es próxima a 40 Kj/mol. Estos resultados indican que la reacción con el ozono de los diferentes ácidos naftalensulfónicos transcurre siguiendo la misma vía, siendo, la más probable, la cicloadición 1,3 dipolar al enlace carbono-carbono con mayor densidad electrónica.
- ◆ En los tres ácidos naftalensulfónicos estudiados, los enlaces carbono-carbono con mayor densidad electrónica son los de las posiciones 1-2, 3-4, 5-6 y 7-8.

- ◆ La reacción radicalaria, con valores de las constantes de reacción del orden $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, domina la ozonización de los ácidos naftalensulfónicos, frente a la reacción directa, cuya constante de reacción oscila entre $6,72-111,76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- ◆ La necesidad de un tiempo superior a los 10 min para eliminar la genotoxicidad de los compuestos de degradación de los ácidos naftalensulfónicos y la no reducción del COT con el tiempo de tratamiento, indican que un sistema basado en el uso exclusivo de ozono no sería totalmente eficaz en la depuración de aguas contaminadas con estos ácidos. Es, por tanto, necesario buscar alternativas tecnológicamente viables que permitan la eliminación de estos contaminantes de los cuerpos de agua, como pueden ser el carbón activado y los procesos de oxidación avanzada.

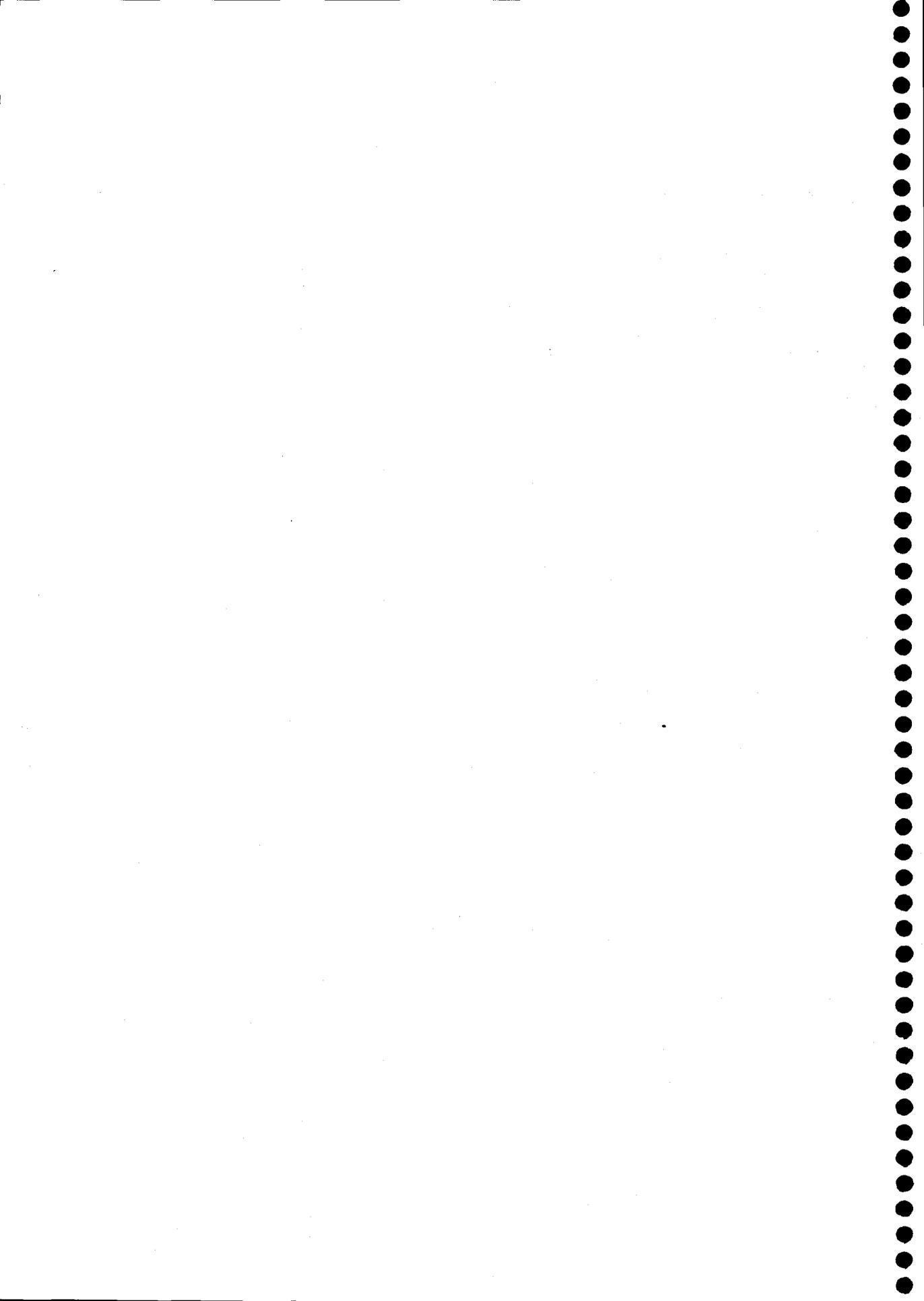
5. BIBLIOGRAFÍA

1. Reemtsma, Jochimsen J. y Jekel M., "Persistence of sulphonated polyphenols in the biological treatment of industrial water", *Vom Wasser*, **81**, 353-363, 1993.
2. Booth G., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Eds: B. Elvers, S. Hawkins, y G. Schulz, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 5th Edn, Vol. A17, 9-57, 1991.
3. Schöberl P., "Der biologische 5-phenyldecansulfonat-Abbau", *Tens. Deterg.*, **16**, 146-149, 1979.
4. Giger W., Brunner P.H., Ahel M., EcEvoy J., Marcomini A. U. y Schaffner C., "Organische waschmitterlinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klärschlamm", *Gas, Wasser, Abwasser*, **67**, 111-121, 1987.
5. Holysh M., Paterson S.U. y Mackay D., "Assesment of the environmental fate of linear alkylbenzenesulphonates", *Chemosphere*, **15**, 3-20, 1986.

6. Zerbinati O., Ostacoli G., Gastaldi D. y Zelano V., "Determination and identification by high-performance liquid chromatography and spectrofluorimetry of twenty-three aromatic sulphonates in natural waters", *J. Chromatogr.*, **640**, 231-240, 1993.
7. Lange F.T., Wenz M. y Brauch H.J., "The behaviour of aromatic sulfonates in drinking water production from river Rhine water and bank filtrate", *Analytical Methods and Instrumentation*, **2**, 277-284, 1995.
8. Brouwer E.R., Slobodnik J., Lingeman H. y Brinkman U.A., "Determination by reversed-phase ion-pair chromatography of aromatic sulphonic acids in surface water", *Analysis*, **20**, 121-126, 1992.
9. Zaror C.A., "Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **70**, 21-28, 1997.
10. 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.*, **28**, 1580-1587, 1989.
11. Guittoneau S., De Laat J., Duguet J.P., Bonne L.C. y Doré M., "Oxidation of parachloronitrobenzene in dilute aqueous solution by $O_3 + UV$, and $H_2O_2 + UV$: A comparative study", *Ozone Science & Engineering*, **12**, 73-94, 1990.
12. Masschelein, W.J., "Measurement of high ozone concentrations in gases by KI titration and monitoring by UV-absorption", *Ozone Science & Engineering* **20**, 489-493, 1998.
13. Bader H. y Hoigné J., "Determination of ozone in water by the Indigo method", *Water Res.*, **15**, 449- 456, 1981.
14. Hoigné J. y Bader H., "Rate constants of the of ozone with organic and inorganic compounds. I. Non dissociating Organic Compounds", *Water Res.*, **17**, 173-183, 1983.
15. Hoigné, J. "Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters", *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 1-8, 1997.
16. Staehelin J. y Hoigné J., "Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681, 1982.

17. Beltrán F.J., Ovejero G., Encinar J.M. y Rivas J., "Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 1. Ozonation", *Ind. Eng Chem Res*, **34**, 1596-1606, 1995.
18. Von Sonntag, C., Dowideit P., Fang X., Mertens R., Pan X., Nien Schuchmann M. y Schuchmann H.P., "The fate of peroxy radicals in aqueous solution", *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 9-15, 1997.
19. Gottschalk C., "Oxidation organischer Mikroverunreinigungen in natürlichen und synthetischen Wässern mit ozon und Ozon/Wasserstoffperoxid", PhD Thesis, Dept. Environm., Berlin, 1997.
20. Bailey P.S., "Ozonation in organic chemistry", Academic Press, Inc. New York, 1982.
21. Pryor W.A, Giamalva D. y Church D.F., "Kinetics of ozonation. 1. Electron-deficient alkenes", *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6858-6861, 1983.
22. Bader R.F.W. *Atoms in molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
23. Staehelin J. y Hoigné J., "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters an inhibitors of radical chain reactions", *Environ. Scien. Technol.* **19**, 1206-1213, 1985.
24. Vollhardt Peter Peter C., "Organic chemistry", Neil E. Schore and W.H. Freeman Company, USA, 1994.
25. Liakou S., Pavlou S. y Lyberatos G., "Ozonation of azo Dyes", *Wat. Sci. Tech.*, **4**, 279-286, 1997.
26. Hoigné, J. "Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes", *The Handbook of Environmental Chemistry*, Ed. J. Hrubec. Springer-Verlag, Berlin, Vol. 5 Part C, 1998.
27. Legube B., Sugimitsu H., Guyon S. y Dorè M., "Ozonation of naphtalene in aqueous solution II. Kinetic studies of the initial reaction step", *Water Res.*, **20**, 209-214, 1986.
28. Hoigné J. y Bader H., "Rate constants of the reactions of ozone with organic and inorganic compounds. I. Non dissociating organic compounds, *Water Res.* **17**, 173-183, 1983.
29. Beltrán F.J., Encinar J.M., y Alonso M.A., "Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation in water. 1. Single ozonation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 25-31, 1998.

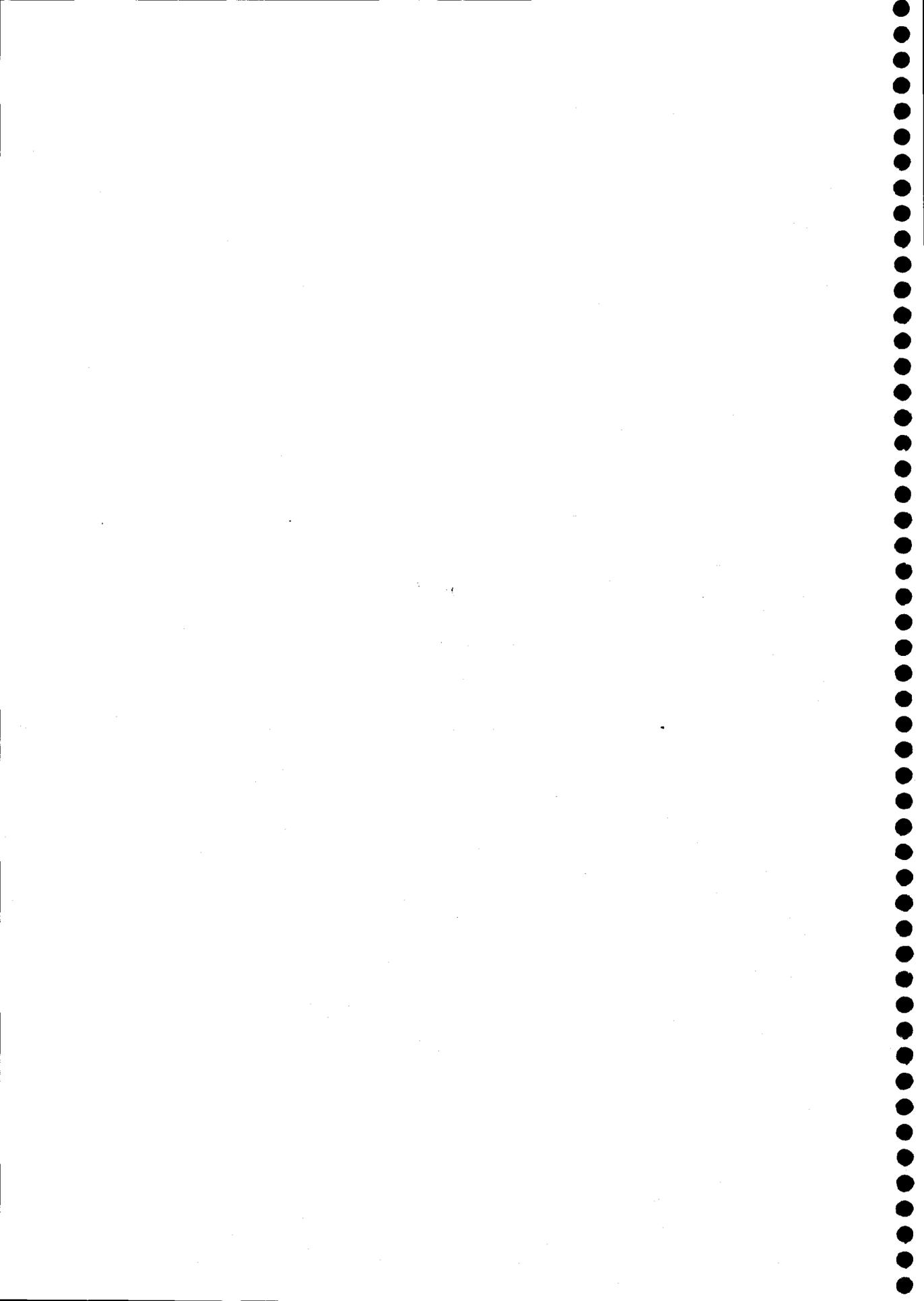
30. Hoigné J. y Bader H., "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions", *Water Res.* **10**, 377-386, 1976.
31. Hagg W.R. y David Yao C.C., "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants", *Enviro, Sci. Technol.*, **26**, 1005-1013, 1992.





Capítulo III.

Apéndice



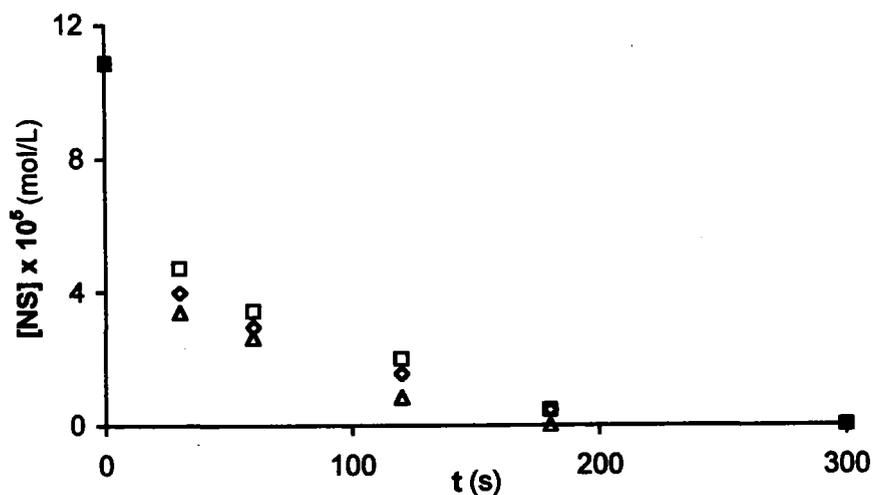


Figura AIII-1. Influencia de la temperatura en la ozonización de NS. pH 2, [T-BuOH] 0,01 M, [NTS] $1,05 \times 10^{-4}$ M. (□), 15 °C; (◇), 25 °C; (△), 35 °C.

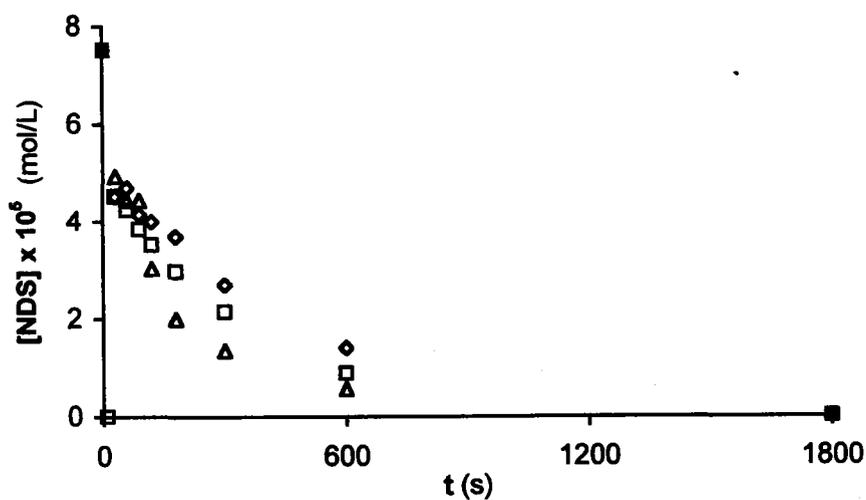
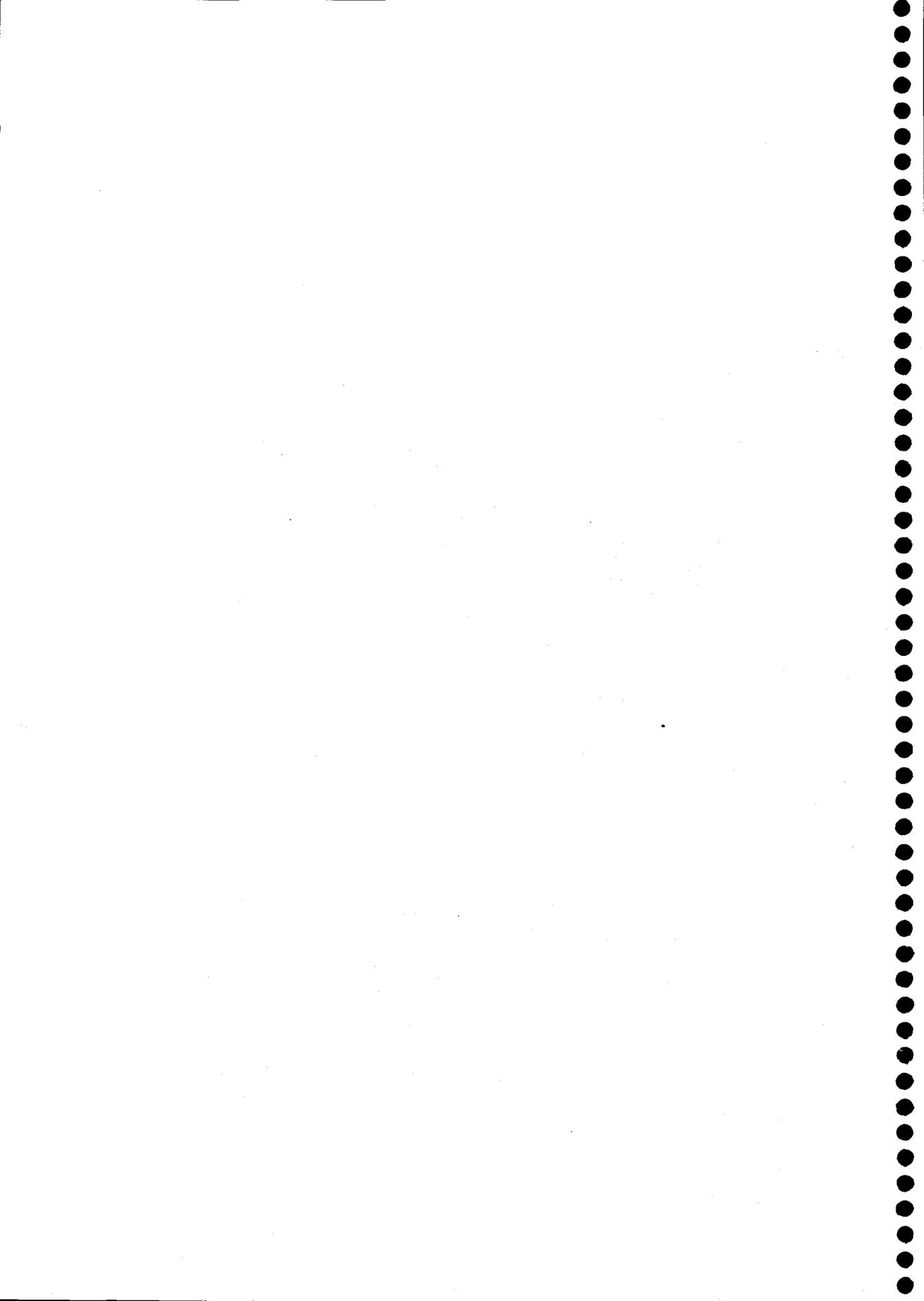


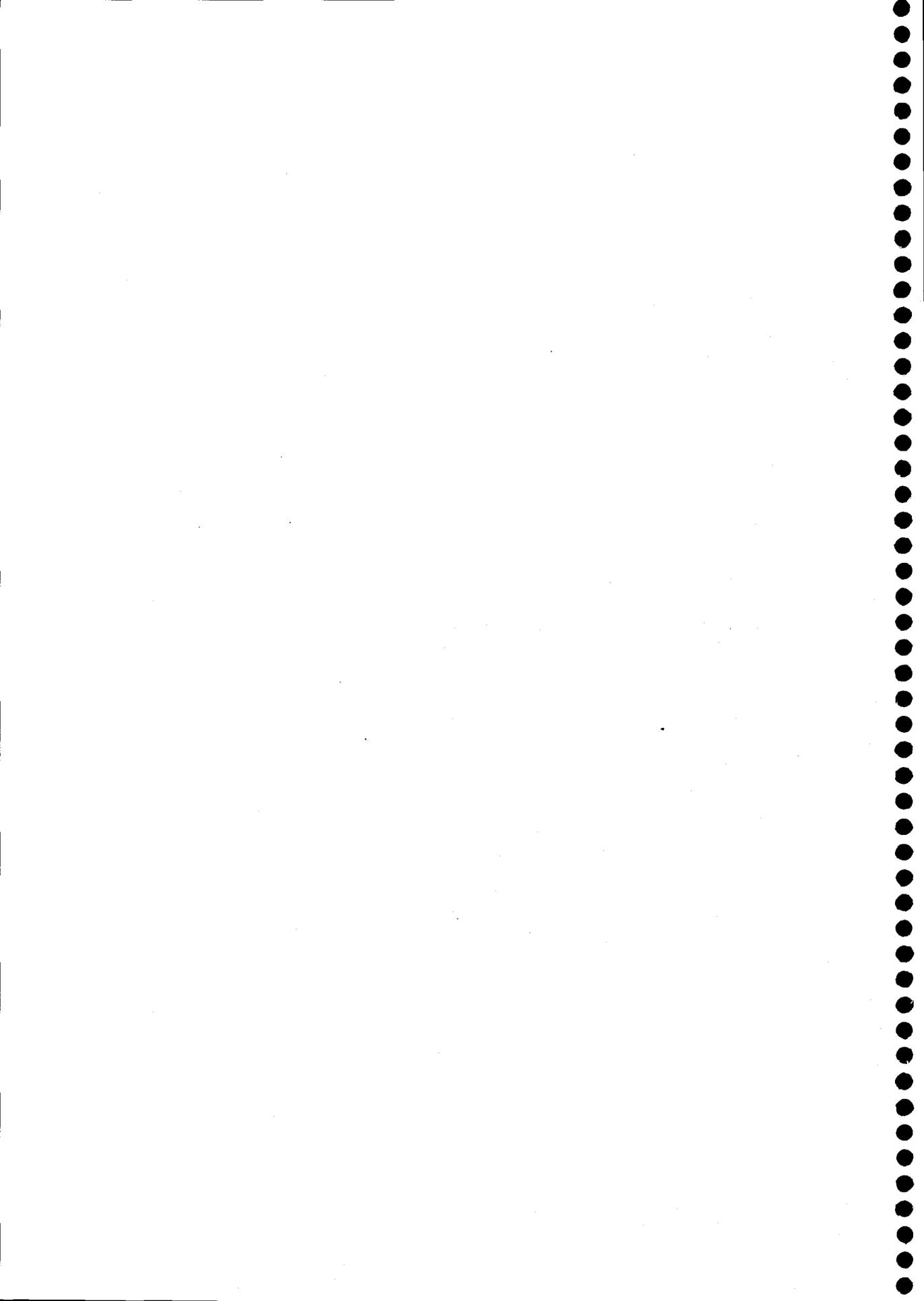
Figura AIII-2. Influencia de la temperatura en la ozonización de NDS. pH 2, [T-BuOH] 0,01 M, [NTS] $1,05 \times 10^{-4}$ M. (□), 15 °C; (◇), 25 °C; (△), 35 °C.





Capítulo IV.

**Ozonización del carbón activado.
Efecto del ozono sobre las propiedades químicas y
texturales del carbón activado**



1. INTRODUCCIÓN

El carbón activado ha sido, ampliamente, usado como poderoso adsorbente en el tratamiento de aguas y gases.¹ Recientemente, se ha comenzado a profundizar en el estudio de la naturaleza química de la superficie del carbón activado, ya que se ha demostrado que estos carbones catalizan varias reacciones de oxidación, reducción, halogenación, deshidrogenación, polimerización y sustitución nucleofílica, entre otras.²⁻⁵ Se ha detectado que la reactividad de los carbones está directamente relacionada con sus propiedades químicas. Los grupos carboxílicos, radicales libres hidroquinónicos, quinonas, iones metálicos e impurezas nitrogenadas del carbón, son los responsables de algunos aspectos de la reactividad química hacia sustratos orgánicos.²

La utilización combinada de ozono y carbón activado, en un mismo proceso de tratamiento, ha sido identificada, en los últimos años, como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos.^{6,7} Se ha demostrado que la combinación del alto poder oxidante del ozono y la alta capacidad de adsorción del carbón activado, permite una efectiva eliminación de los contaminantes orgánicos de alta toxicidad y baja biodegradabilidad.⁷ Además, se ha comprobado que dicho proceso elimina la actividad mutagénica de compuestos orgánicos tóxicos.⁸

En el proceso de tratamiento combinado ozono-carbón activado se ha constatado que el ozono modifica la composición química de los grupos superficiales del carbón activado.^{9,10} Estas modificaciones pueden determinar tanto la capacidad adsorptiva, como la eficiencia de regeneración del lecho de carbón activado y, por último, su viabilidad económica. Además, a través del conocimiento de la química superficial del carbón activado original y tratado se puede llegar al desarrollo de adsorbentes más específicos y efectivos para un determinado proceso.

De acuerdo con lo expuesto, el objetivo de este Capítulo es investigar las modificaciones, por la acción del ozono, de las propiedades químicas superficiales del carbón activado, así como de sus propiedades adsorptivas y texturales.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Tratamiento del carbón activado

Para este estudio se utilizó un carbón activado de origen bituminoso, Filtrasorb 400 (Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, USA), denominado F, con tamaño de partícula comprendida entre 0,5-0,8 mm. El carbón fue lavado con agua desionizada, secado en estufa a 170°C durante 24 horas, y almacenado en un desecador hasta su uso.

El carbón activado fue tratado con ozono en un reactor de lecho fijo cargado con 2 g de carbón, bajo un flujo constante de ozono de 76 mg O₃/min, operando a 25°C y 1 atm de presión. El ozono fue obtenido en un generador OZOKAV, y alimentado al reactor para diferentes tiempos de exposición (10, 20, 30, 60 y 120 min).

La determinación de la cantidad de ozono, a la entrada y salida del reactor, se realizó utilizando un espectrofotómetro Spectronic, modelo Genesis 5, con celda de flujo, a una longitud de onda de 253,7 nm. Transcurrido el tiempo de tratamiento, el carbón fue secado en estufa. A las muestras de carbón tratado con O₃ se le denominarán con la letra F seguida del número de minutos de tratamiento. Así, se prepararon las muestras: F10, F20, F30, F60 y F120. Todas estas muestras de carbón activado se han caracterizado, analizando sus características texturales y químicas.

2.2. Caracterización de la naturaleza química superficial

2.2.1. Determinación de los grupos funcionales superficiales

2.2.1.1. Método de neutralización selectiva

La determinación de los grupos funcionales ácidos y básicos de la superficie del carbón activado se realizó mediante el método propuesto por Boehm.¹¹ Se prepararon disoluciones de NaHCO_3 (0,02N), Na_2CO_3 (0,02N), NaOH (0,02N y 0,1N) y HCl (0,02N) utilizando agua desionizada. Se adicionaron 20 mL de las disoluciones mencionadas a viales con 0,2 g de carbón activado. Las muestras fueron agitadas 48 horas 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, el carbón fue separado de la disolución por decantación. El exceso de base o de ácido fue determinado mediante valoración por retroceso de la disolución. Para ello, se utilizaron disoluciones de HCl (0,02 y 0,1 N) y NaOH (0,02N).

2.2.1.2. Desorción térmica programada (DTP)

Estos experimentos fueron realizados sometiendo las muestras de carbón activado a una temperatura de 1273 K, en flujo de He. La velocidad de calentamiento fue de 50 K/min. La cantidad de CO_2 , CO , y H_2O desorbidas de las muestras se determinaron con un espectrómetro de masas. Los detalles experimentales de esta técnica se encuentran recogidos en publicaciones previas.^{12,14}

2.2.1.3. Análisis por espectrometría de Rayos X (XPS)

La determinación de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de las muestras de carbón activado fue realizada mediante el uso de espectrometría de fotoemisión de Rayos X. Los espectros de XPS fueron obtenidos con un equipo VG Escalab 220i-X1, usando como fuente la procedente de Al K α X-ray (1486,6 eV). Los análisis se realizaron en un cámara con una presión de 4×10^{-9} mbar. Los espectros se obtuvieron con un intervalo de 50 eV, mientras que los espectros de energía de alta resolución fueron realizados con un intervalo de 25 eV.

2.2.2. Análisis de las cenizas

El contenido total de las cenizas se determinó por incineración del carbón a 850 °C. Los componentes de las cenizas del carbón fueron analizados por fluorescencia de rayos X. El contenido en cenizas del carbón fue del 6,6%. El contenido de diferentes elementos presentes en las cenizas se recoge en la Tabla IV-1.

Tabla IV-1. Análisis por fluorescencia de rayos-X de los elementos presentes en las cenizas del carbón activado.

Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
20,19	0,82	8,41	6,32	0,02	0,49	1,79	0,31	0,55	0,02

2.2.3. Determinación del pH del punto de carga cero (pH_{PZC})

El pH_{PZC} de las muestras de carbón fue determinado empleando el método de valoración másica descrito por Noh y Schwarz.¹⁵ Se prepararon disoluciones de $NaNO_3$ (0,01 M) a pH 3, 6 y 11 utilizando HNO_3 (0,1 M) y $NaOH$ (0,1 M). En frascos erlenmeyer de 250 mL, se añadieron 100 mL de disolución de diferente pH inicial y cantidades crecientes de muestras de carbón (0,05-2 g). El pH del equilibrio fue medido después de 24 horas de agitación a 25 °C y representado frente a la cantidad de carbón usada.

2.3. Caracterización textural

El área superficial de las muestras de carbón (S_{N_2}), así como el volumen de microporos (V_{micro}) y mesoporos (V_{meso}), fueron obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Estas isotermas se obtuvieron utilizando un aparato de adsorción Micromeritics, modelo Gemini 2370. Los valores de área superficial (S_{N_2}) se determinaron utilizando la ecuación de BET. Aplicando el método α a los datos de adsorción de N_2 , se determinaron los volúmenes de microporos (V_{mic}) y mesoporos (V_{me}), así como la superficie externa (S_{ext}). Esta superficie es la correspondiente a los meso- y macroporos de las muestras.^{16,17}

2.4. Propiedades adsortivas

La capacidad de adsorción de las muestras se evaluó analizando el poder adsortivo frente a una disolución de azul de metileno. Para ello, se siguió el método descrito por Barton.¹⁸ Se colocaron 0,1 g de cada una de las muestras de carbón en frascos de 50 mL y se les agregó 25 mL de disolución de azul de metileno, de 1200 mg/L de concentración, al 5 %

de ácido acético. En paralelo, se preparó un blanco con la disolución de azul de metileno sin carbón. Los frascos se agitaron durante 24 horas, a 25 °C. La concentración de azul de metileno se determinó espectrofotométricamente (Spectronic Genesis 5).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización química superficial

3.1.1. Análisis de neutralización selectiva

En la Tabla IV-2 se muestran los resultados de la neutralización de los grupos superficiales ácidos y básicos del carbón activado original y del tratado con ozono. En el caso de la muestra F120, no fue posible cuantificar sus grupos superficiales, puesto que se atacaba por los reactivos usados en estas experiencias, no pudiendo, por tanto, llevar a cabo las valoraciones correctamente.

De acuerdo con Boehm,¹¹ el NaHCO_3 neutraliza los ácidos carboxílicos, el Na_2CO_3 neutraliza ácidos carboxílicos y lactonas, y el NaOH neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenóles. La determinación de cada grupo superficial se realiza por diferencia entre los resultados de las neutralizaciones. Los grupos carbonilos se determinan por la diferencia entre la cantidad de NaOH 0,1 N y 0,02 N consumida por el carbón. Se establece, además, que la neutralización por HCl representa la cantidad de grupos superficiales básicos.

Tabla IV-2. Neutralización de los grupos superficiales de las muestras de carbón activado ($\mu\text{eq/g}$).

	F	F10	F20	F30	F60
NaHCO₃ 0,02 N	0	228	456	608	988
Na₂CO₃ 0,02 N	38	304	627	836	1330
NaOH 0,02 N	95	532	779	969	1387
NaOH 0,1 N	234	702	1030	1498	2059
HCl 0,02 N	570	437	399	304	171

A medida que se prolonga el tiempo de tratamiento con el ozono, se modifica la naturaleza de los grupos sobre la superficie del carbón, disminuyendo la concentración de grupos básicos y aumentando la cantidad de grupos ácidos. El contenido de grupos fenólicos disminuye con el tiempo de ozonización, generándose grupos más oxidados como lactonas, grupos carbonilos y carboxílicos. Con un tiempo prolongado de exposición al ozono las funciones más oxidadas, carbonilos y carboxilos, aumentan su concentración sobre la superficie del carbón activado.

En la Figura IV-1 se observa la modificación, debido a la acción del ozono, del contenido de los grupos funcionales superficiales ácidos y básicos del carbón activado.

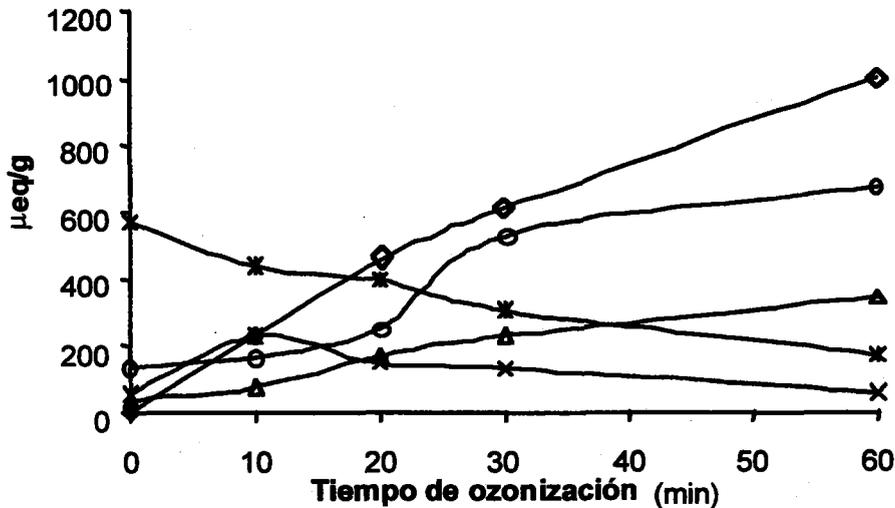


Figura IV-1. Variación en el contenido de grupos funcionales superficiales del carbón con el tiempo de ozonización. (*), Grupos básicos; (◊), Grupos carboxílicos; (○), Grupos carbonílicos; (Δ), Grupos lactona; (x), Grupos fenólicos.

Los resultados indican que la ozonización del carbón activado incrementa la cantidad de sitios ácidos. La Figura IV-2 muestra la relación lineal entre la concentración de sitios básicos y sitios ácidos en las diferentes muestras de carbón. La correlación lineal obtenida ($r^2=0,99$) indica, claramente, que el incremento en el número de sitios ácidos es acompañado por la disminución en la concentración de sitios básicos. Aproximadamente, cinco sitios ácidos son formados por cada sitio básico que desaparece. Las estructuras tipo cromeno y γ -pirona se señalan como responsables del carácter básico de los carbones activados.¹⁹ Por otra parte, la basicidad de la superficie del carbón activado también se ha

relacionado con la presencia de electrones π deslocalizados sobre el plano basal de la superficie del carbón activado.²⁰

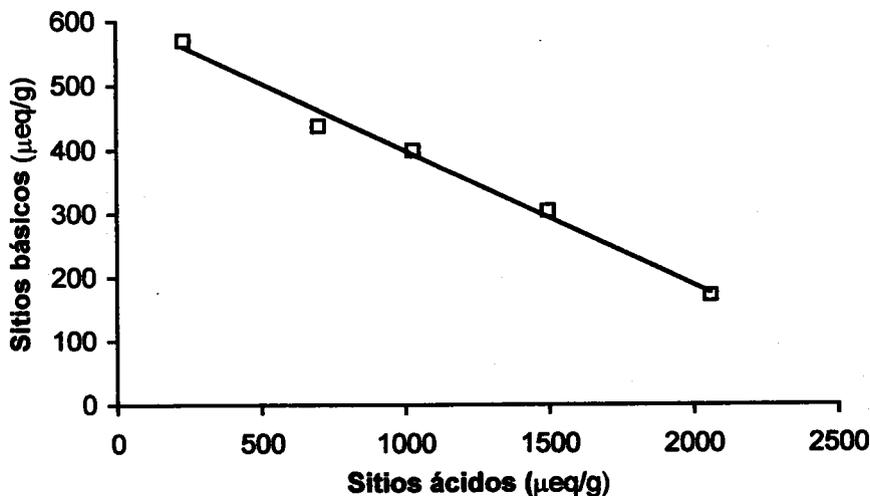


Figura IV-2. Variación del contenido de grupos ácidos y básicos durante la ozonización del carbón activado.

La Figura IV-3 relaciona el consumo de ozono con la cantidad de sitios ácidos formados durante el tiempo de tratamiento. El ajuste lineal ($r^2=0,99$) nos indica que por cada mmol de ozono consumido se generan, aproximadamente, 16 μeq de sitios ácidos por gramo de carbón activado. La interacción del ozono y el carbón activado se ha descrito por un mecanismo similar al mecanismo de reacción del ozono con los alquenos.²¹ En una primera etapa, el ozono se adiciona al doble enlace formando un intermedio inestable denominado ozónido primario. Posteriormente, este ozónido primario pasa al ozónido secundario, mucho más estable, denominado molonozónido a través del zwitterion. En la ruptura del ozónido secundario se generan grupos oxigenados.²¹ Sobre la base de este mecanismo se explica el incremento en el contenido de sitios ácidos que tiene lugar en la superficie del carbón. Como se aprecia en la Figura IV-2, una fracción de los sitios ácidos

se forma debido a la oxidación de los grupos básicos presentes en el carbón original. Sin embargo, la generación de los sitios ácidos puede estar, mayormente, relacionada con la adición del ozono a los dobles enlaces de la estructura del carbón.

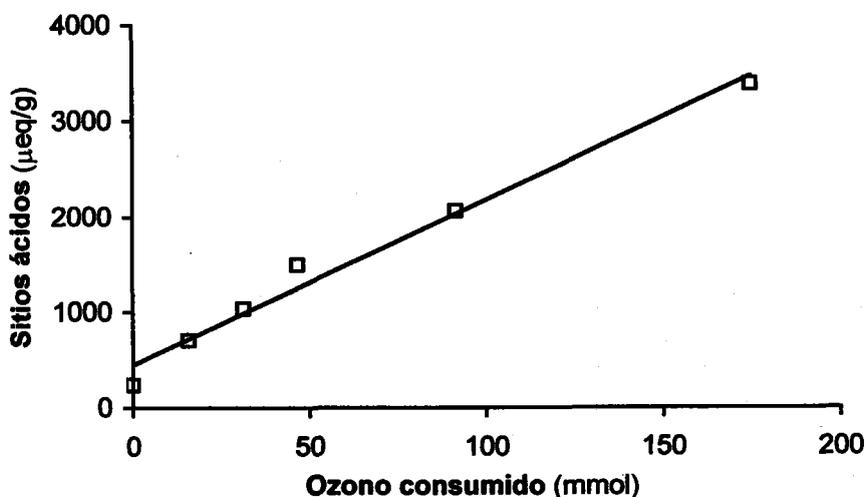


Figura IV-3. Cantidad de sitios ácidos superficiales generados en el carbón en función del ozono consumido.

3.1.2. Análisis de desorción térmica programada

Es sabido que cuando los materiales carbonosos se someten a un programa de temperatura creciente, los complejos superficiales de oxígeno se desorben, principalmente, como CO_2 y CO .^{1,5,22-25} El CO_2 procede de la descomposición de los grupos carboxilo, anhídrido y lactona, y el CO de la descomposición de los grupos fenólicos, carbonílicos, anhídrido, pirona, quinona y éter.

Los experimentos de DTP se realizaron con todas las muestras de carbón, y las cantidades de CO y CO_2 detectadas al calentarlas hasta 1273K se recogen en la Tabla IV-

3. En ella se ha incluido, también, el porcentaje de oxígeno de las muestras obtenido a partir de las cantidades de CO y CO₂ desorbidas.

Tabla IV-3. Desorción de CO y CO₂ de las muestras de carbón activado.

Carbón	CO ($\mu\text{mol/g}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol/g}$)	CO/CO ₂	Oxígeno (%)
F	790	170	4,64	1,82
F10	1520	580	2,62	4,30
F20	2470	1300	1,90	8,11
F30	2850	1520	1,88	9,44
F60	4160	2470	1,68	14,54
F120	5300	5130	1,03	24,90

Los perfiles de desorción de CO₂ y CO de las muestras se exponen en la Figuras IV-4 y IV-5, respectivamente. El perfil de desorción de CO₂ del carbón original (Figura IV-4) indica que la máxima velocidad de evolución de este compuesto tiene lugar a la temperatura de 595 K, presentando, posteriormente, una cola que se extiende hasta 1100 K. Este perfil sugiere la presencia de diferentes grupos y/o el mismo complejo de oxígeno situado en posiciones energéticamente diferentes. De acuerdo con los datos de la Figura IV-4, se puede indicar que el pico situado a 595 K es debido a la presencia de lactonas.²⁶

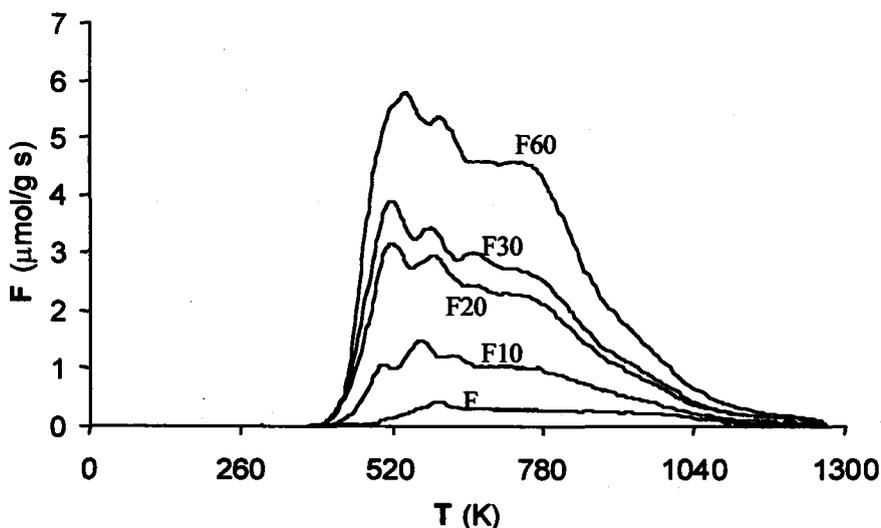


Figura IV-4. Perfil de desorción de CO_2 de las muestras de carbón.

En el perfil de CO del carbón original F (Figura IV-5), aparece un máximo a elevadas temperaturas (1200K), que puede ser debido a la presencia de grupos carbonilos²⁷ y/o a la descomposición del grupo pirona;²⁸ este último sería uno de los responsables de la alta basicidad de este carbón. El hombro que aparece alrededor de 950 K es debido a la presencia de grupos fenólicos.²⁷

En las muestras de carbón sometidas a tratamiento con ozono se observa que tiene lugar un aumento gradual de los picos que ya aparecían en el carbón original, tanto en el perfil del CO_2 (Figura IV-4) como en el del CO (Figura IV-5). Además, se observa la aparición de nuevos picos en la curva del CO_2 a bajas temperaturas (515-640 K), que pueden ser explicados mediante la formación de grupos carboxílicos y grupos lactona.

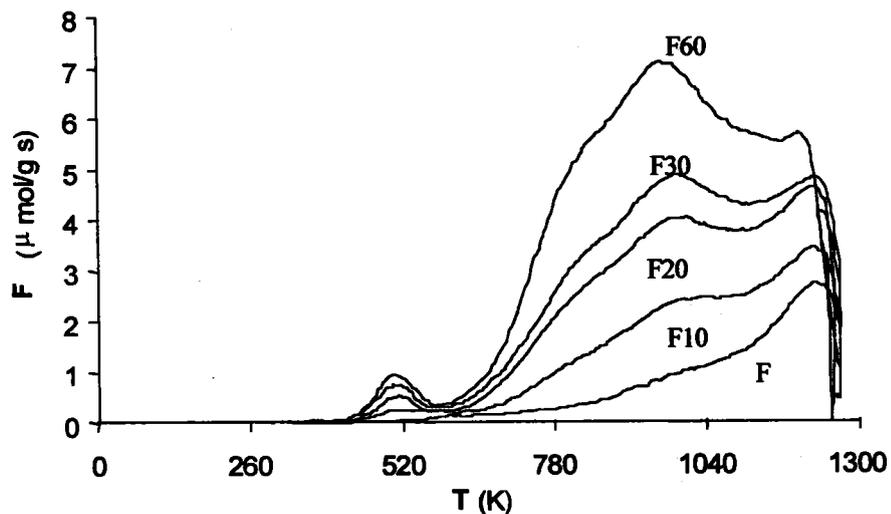


Figura IV-5. Perfil de desorción de CO de las muestras de carbón

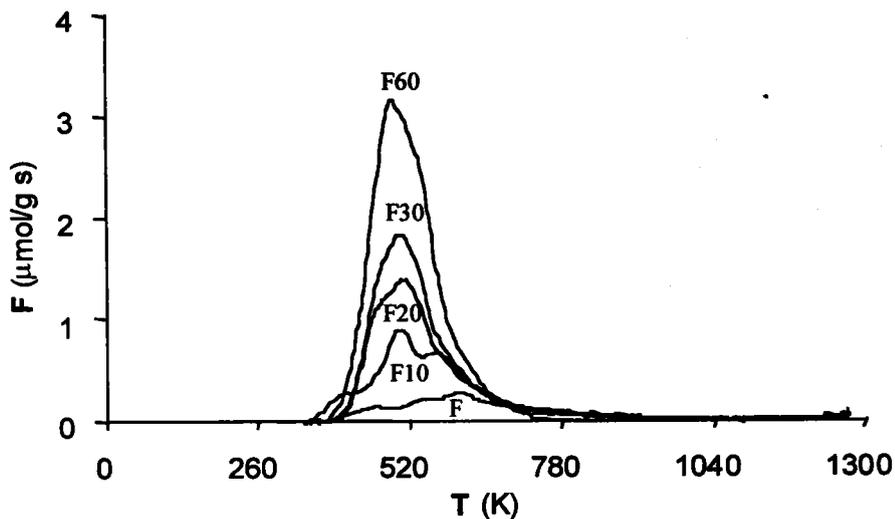


Figura IV-6. Perfil de desorción de H₂O de las muestras de carbón.

En el perfil de CO se observa la aparición de un pico a bajas temperaturas (450-600 K). Este hecho está relacionado con la generación de grupos anhídrido por condensación de dos

grupos carboxílicos contiguos al someter a calentamiento la muestra.²⁹ La generación de estos grupos se confirma con la presencia de agua en el rango de temperaturas mencionado, que procede de la condensación de dos grupos carboxílicos vecinales para generar el anhídrido (Figura IV-6).

A medida que aumenta el tiempo de tratamiento del carbón con ozono, se observa un aumento progresivo de los picos de CO₂ que aparecen a bajas temperaturas, debido a que aumenta el contenido en grupos carboxílicos y lactonas en el carbón; también se observa un aumento en el contenido de grupos altamente estables que se descomponen a elevadas temperaturas, lo que confirma la formación de anhídridos carboxílicos.

Los datos de la Tabla IV-3 indican que al ozonizar el carbón aumenta su contenido en oxígeno proporcionalmente al tiempo de tratamiento. El valor de la relación CO/CO₂ disminuye notablemente al aumentar el tiempo de exposición al ozono. Estos valores indican que el tratamiento con O₃ crea grupos de oxígeno en la superficie del carbón que al descomponerse generan CO y CO₂, pero los que generan CO₂ (carboxílicos y lactonas) se forman en una mayor proporción que los que generan CO. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos a partir de las valoraciones selectivas de las muestras (Figura IV-1).

3.1.3. Análisis de XPS

Se han obtenido los espectros de XPS del carbón original (F) y del carbón ozonizado durante 60 min (F60); éstos presentan dos picos distintos, debido al carbón (C1s) y al oxígeno (O1s), los correspondientes al C1s se exponen en la Figura IV-7 y los correspondientes al O1s en la Figura IV-8.

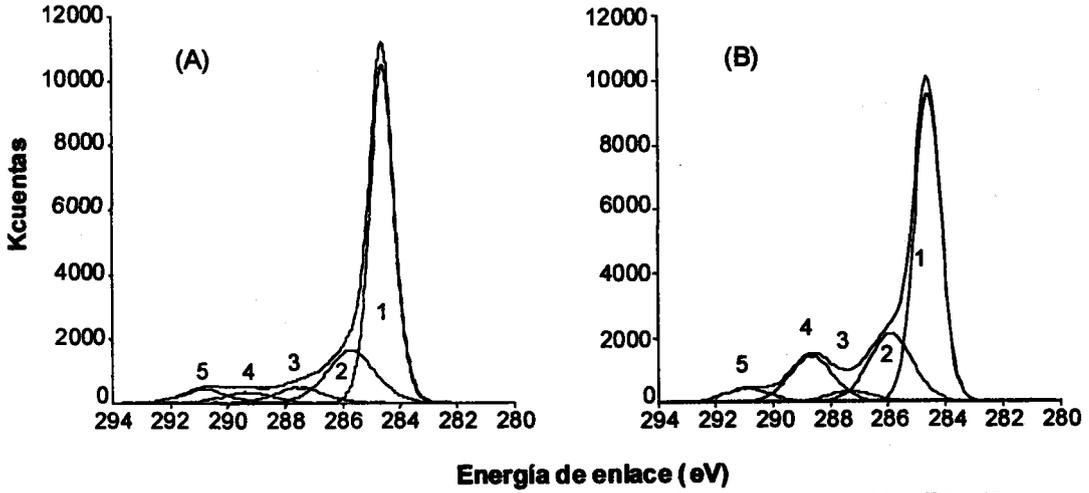


Figura IV-7. Espectro de XPS del (C1s) para las muestras F (A) y F60 (B).

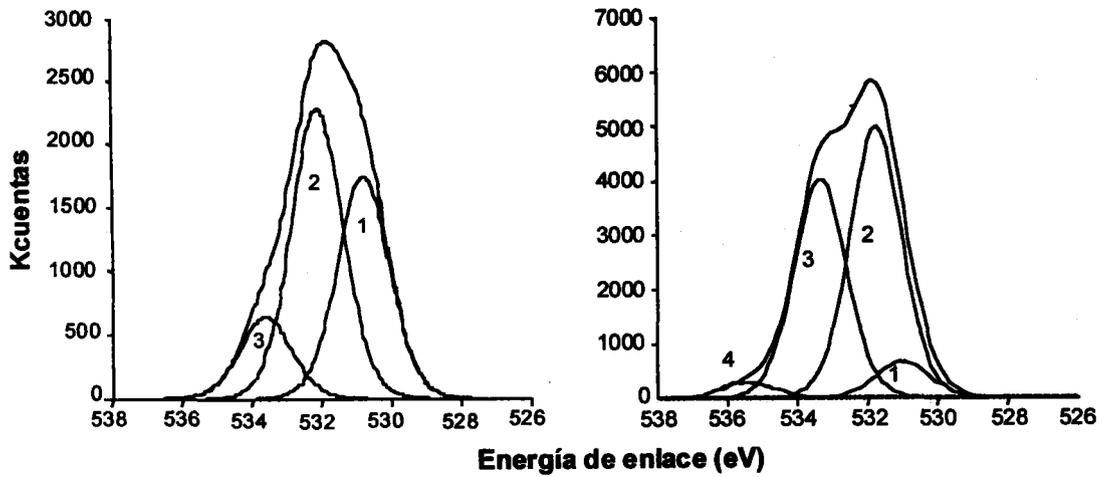


Figura IV-8. Espectro de XPS del (O1s) para las muestras F (A) y F60 (B).

El espectro del carbono C1s ha sido resuelto en 5 picos: (1) carbono grafitico, aromático o alifático, (2) grupos éter o fenol, (3) grupos carbonilos, (4) grupos carboxilos o ésteres y (5) picos satélite debido a transiciones $\pi-\pi^*$ en anillo aromáticos.²⁷⁻³⁰

Por otro lado, como se puede observar en la Figura IV-8, la resolución del espectro del oxígeno O1s muestra la presencia de 4 picos: (1) oxígeno presente en grupos carbonílicos, (2) átomos de oxígeno presentes en grupos hidroxilo y éteres, (3) átomos de oxígeno en grupos anhídrido, lactona o carboxílico, y (4) oxígeno quimisorbido o agua.²⁵

Tabla IV-4. Resultados del análisis de XPS.

Elemento	Pico	Grupos funcionales	Energía de enlace (eV)	% Atómico	
				F	F60
C1s	(1)	Grafitico, Aromático C-C	284.6	52,28	41,57
C1s	(2)	C en Hidróxilo, Éter (C-OH, C-O-C)	286.0	16,07	14,55
C1s	(3)	C en Carbonilos (C=O)	287.3	5,03	2,29
C1s	(4)	C en COOR (R=H o Alquilo)	288.6	3,58	10,27
C1s	(5)	Transiciones $\pi-\pi^*$ aromáticas	291.0	3,95	3,03
O1s	(1)	Carbonilo, Quinona (C=O)	530.7	5,30	1,59
O1s	(2)	Hidroxilo, Eter (C-OH, C-O-C)	532.1	6,96	12,15
O1s	(3)	Anhídrido, Lactona, Ácidos carboxílicos	533.3	1,95	9,86
O1s	(4)	H ₂ O y/o O ₂ quimisorbida	535.3	0,00	0,67

Los porcentajes de átomos de C y O correspondientes a cada uno de los grupos mencionados, se encuentran recogidos en la Tabla IV-4. Es interesante indicar que el porcentaje de oxígeno superficial aumenta al producirse el tratamiento con ozono del carbón activado. Además, la relación O1s:C1s, la cual indica el grado de oxidación superficial, incrementa desde 0,16 a 0,34 después de 60 minutos de ozonización. Los grupos lactona, anhídrido y carboxílicos aumentan debido a la ozonización, mientras que el carbono grafitico es ampliamente reducido como resultado de un incremento del nivel de oxidación. Estos resultados confirman lo observado mediante DTP y neutralización selectiva.

3.1.4. pH del punto de carga cero (pH_{PZC})

Los resultados de las experiencias de valoración másica en la determinación del pH_{PZC} para el carbón activado F, se muestran en la Figura IV-9, a título de ejemplo.

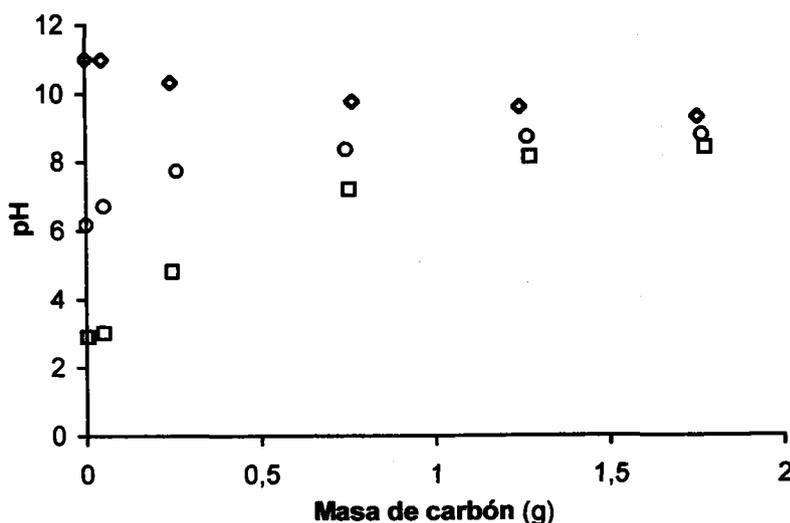


Figura IV-9. Determinación del pH_{PZC} para la muestra F.

Los resultados correspondientes a las demás muestras se exponen en el Apéndice (Figuras AIV-1 a AIV-5). El pH_{PZC} para cada muestra se obtiene del valor asintótico que alcanza el pH al incrementar la cantidad de carbón para diferentes condiciones iniciales de pH.

La Figura IV-10 muestra la variación del pH_{PZC} de las muestras con el incremento del tiempo de tratamiento con ozono. El valor del pH_{PZC} disminuye, aproximadamente, seis unidades después de 120 minutos de exposición al ozono. En los primeros 10 minutos, el pH_{PZC} de un valor inicial de 8,82 desciende a 5,96, llegando hasta 2,59 cuando el tiempo de ozonización es de 120 min. Estos resultados indican que el carbón va aumentando su acidez y, por tanto, los grupos superficiales que incrementarían la densidad de carga negativa superficial con el tiempo de tratamiento con ozono; de hecho, al tratarlo durante 120 min, aumenta el intervalo de pH para el cual el carbón tiene carga negativa, pasando de 8,82-14, para el carbón original, a 2,59-14, para el carbón tratado durante 120 min. Estos resultados son de gran interés, cuando las muestras de carbón se van a usar como adsorbentes, puesto que con el tratamiento de ozono se favorecerá la adsorción de especies catiónicas, como la mayoría de las especies metálicas, debido a la potenciación de las interacciones electrostáticas atractivas adsorbente-adsorbato.

La disminución del pH_{PZC} está relacionada con el incremento de grupos de carácter ácido debido a la acción del ozono. En la medida que el carbón activado se expone al tratamiento con el ozono, los grupos ácidos generados serían los responsables principales del desarrollo de la carga superficial. Los resultados obtenidos a través de los análisis de DTP y neutralización selectiva indican un aumento en el contenido de los grupos ácidos con el incremento del nivel de oxidación. La Figura IV-11 muestra los resultados anteriores al relacionar el valor del pH_{PZC} con la concentración de sitios ácidos sobre la superficie del carbón.

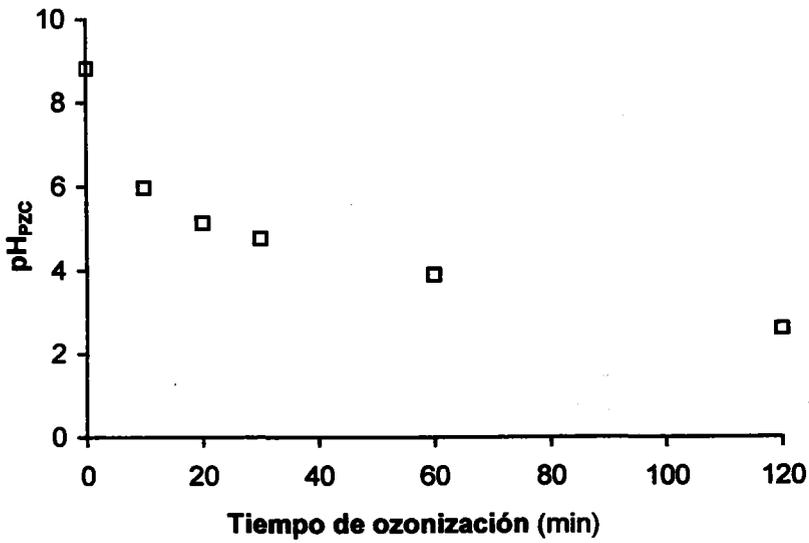


Figura IV-10. Variación del pH_{PZC} del carbón activado con el tiempo de ozonización.

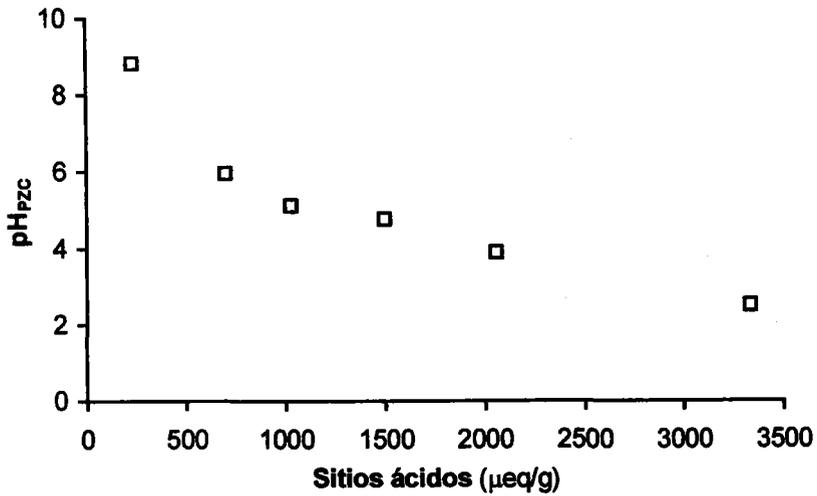


Figura IV-11. Relación entre el pH_{PZC} y el contenido de sitios ácidos.

constante en el resto de las muestras. La superficie externa sigue un comportamiento similar.

Estos resultados indican que, en una primera etapa, el O_3 desarrolla ligeramente la porosidad del carbón, aumentando su superficie. Al prolongarse el tiempo de ozonización, se van destruyendo las paredes de los poros, debido a la gasificación del carbón, con la consiguiente reducción del área superficial. Por otro lado, la formación de grupos superficiales de oxígeno en la entrada de los poros puede bloquear, en cierto grado, el acceso de las moléculas de N_2 a los microporos, lo que conlleva un valor del área superficial aparente, determinada con N_2 , inferior al real.

3.3. Propiedades adsortivas

El azul de metileno es, ampliamente, utilizado para evaluar las propiedades de adsorción de los carbones activados.^{5,18} La molécula de azul de metileno es apolar y tiene un diámetro mínimo de alrededor de 0,8 nm, lo que hace que ésta se adsorba en los microporos de mayor tamaño, mesoporos y macroporos.

En la Tabla IV-5 se incluye la cantidad de azul de metileno adsorbido en las muestras de carbón. Ésta disminuye con el tiempo de tratamiento, lo que puede ser debido a la disminución que experimenta el área superficial del carbón con el tratamiento con ozono. Además, con este tratamiento se incrementa la cantidad de grupos oxigenados en la superficie del carbón (Tabla IV-3). El oxígeno de estos grupos extrae electrones de la banda π del carbón, reduciendo las interacciones entre las moléculas de azul de metileno y el carbón, al debilitarse las fuerzas de dispersión entre los electrones π del anillo aromático del azul de metileno y los electrones de la banda π de los planos grafiticos del carbón, que, en última instancia, son las responsables de la adsorción.³¹ Considerando

incremento en los grupos oxigenados, que impiden la difusión del nitrógeno al bloquear la entrada de los microporos. Este hecho, también, hace que disminuya la capacidad de adsorción del carbón frente al azul de metileno.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Bansal, R. C., Donnet J.B. y Stoeckli F. "Active Carbon", New York, NY: Marcel Dekker Inc, 1988.
2. Chen, C.C. y Lin C.E., "Analysis of copper corrosion inhibitors by capillary zone electrophoresis" *Anal. Chim. Acta*, **321**, 215-218, 1996.
3. Juntgen H. y Khul H., "Mechanism and physical properties of a carbon catalyst for flue gas cleaning", en *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 22, Eds. Thrower P.A. Marcel Dekker: New York, 145-236, 1989.
4. Cooney, D.Q. y Zhenpeng X., "Activated carbon catalyzes reaction of phenolics during liquid-phase adsorption", *AIChE Journal* **40**, 361-364, 1994.
5. Marsh H., "Introduction to Carbon Science", Butterworths: London, 1989.
6. 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.
7. Zaror, C.A., "Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70**, 21-28, 1997.
8. Mondaca M.A., Carrasco V. y Zaror C.A., "Effect of simultaneous ozone and activated carbon treatment on 1,2-dihydroxybenzene mutagenic activity". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **64**, 59-65, 2000.
9. Sutherland, I., Sheng E., Braley R.H. y Freakley P.K., "Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces", *J. of Materials Science*, **31**, 5651-5655, 1996.

23. Yoshinobu O. y Jenkins R.G., "Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment", *Carbon*, **31**, 109-121, 1993.
24. Moreno-Castilla C., Ferro-García M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo I., Carrasco-Marín F. y Rivera-Utrilla J., "Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide and ammonium peroxydisulfate treatments", *Langmuir*, **11**, 4386-4392, 1995.
25. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. y Orfao J.J.M., "Modification of the surface chemistry of activated carbon", *Carbon*, **37**, 1379-1389, 1999.
26. Marchon B., Carrazza J., Heinemann H. y Somorjai G.A., "TPD and XPS studies of O₂, CO₂ and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite", *Carbon*, **26**, 507-514, 1988.
27. Zielke U., Huttinger J. y Hoffman W.P., "Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry", *Carbon*, **34**, 983-998, 1996.
28. Fritz O.W. y Huttinger J., "Active sites and intrinsic rates of carbon-gas reaction. A definite confirmation with the carbon-carbon dioxide reaction", *Carbon*, **31**, 923-930, 1993.
29. Otake Y. y Jenkins R.G., "Characterization of oxygen containing surface complexes created on a microporous carbon in air and nitric acid treatment", *Carbon*, **31**, 109-121, 1993.
30. Biniak S. y Szymanski S., Siedlewski J., Swiatkowski A., "The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups", *Carbon*, **35**, 1799-1810, 1997.
31. 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, Eds: Radovic L.R., Marcel Dekker: New York, 227-405, 2000.
32. Graham D., "Characterization of physical adsorption systems IV. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons", *J. Phys. Chem.*, **59**, 896-900, 1955.



Capítulo IV.

Apéndice

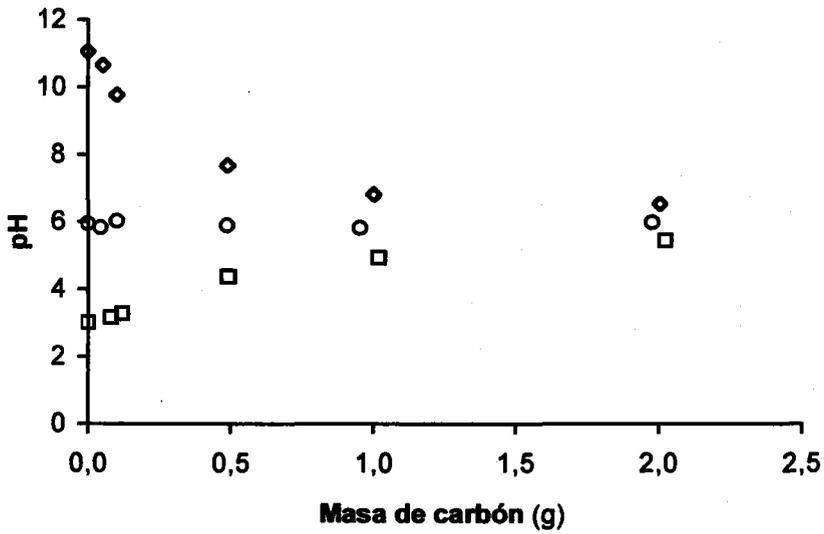


Figura AIV-1. Determinación del pH_{PZC} para la muestra F10.

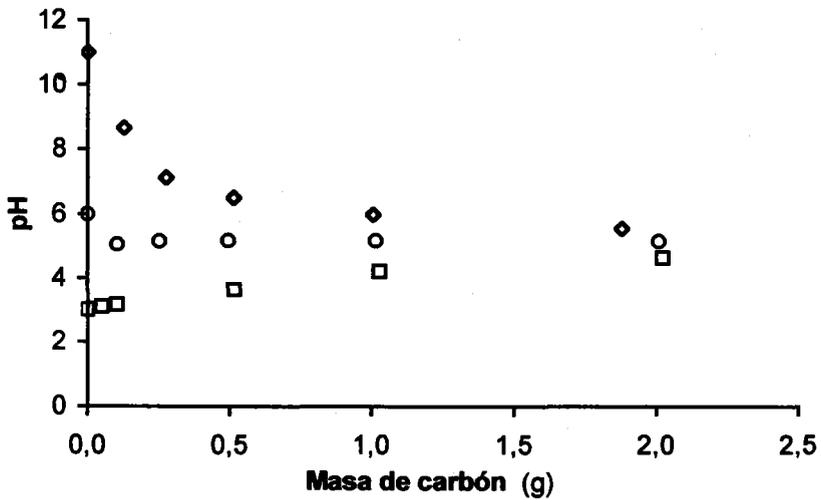


Figura AVI-2. Determinación del pH_{PZC} para la muestra F20.

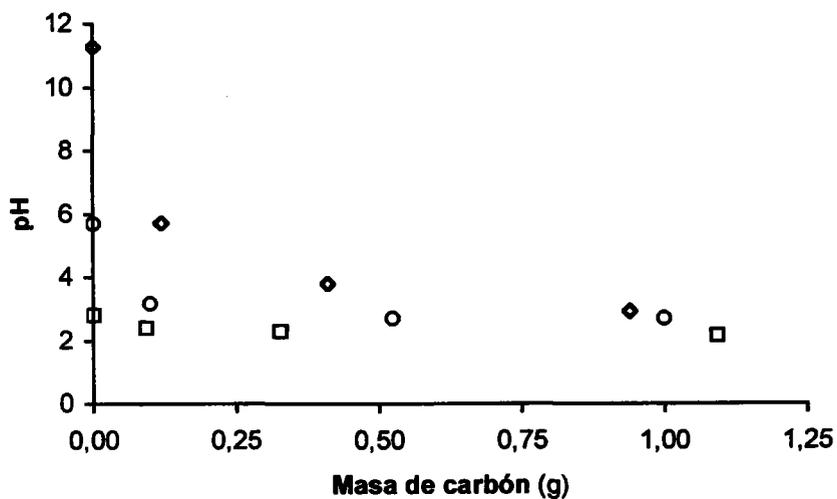


Figura AIV-5. Determinación del pH_{PZC} para la muestra F120.

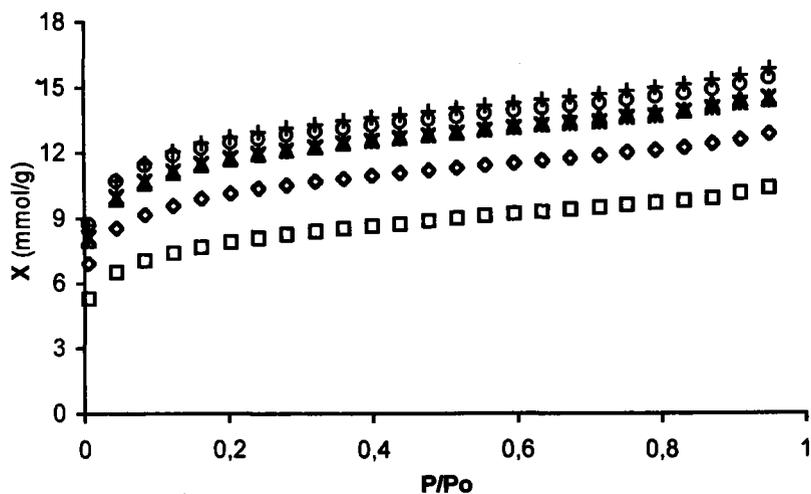


Figura AIV-6. Isothermas de adsorción de N_2 . (O) F; (+), F10; (*), F20, (Δ), F30; (\diamond) F60; (\square) F120.

Capítulo V.

**Adsorción de ácidos naftalensulfónicos sobre carbones
activados ozonizados**

1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los compuestos aromáticos presentes en los residuos líquidos industriales son tóxicos y, generalmente, de baja biodegradabilidad, por lo que han de ser eliminados antes de ser vertidos a los cuerpos receptores.

El uso de carbón activado ha sido propuesto por la Environmental Protection Agency (EPA) como una alternativa muy efectiva para la depuración de aguas contaminadas con compuestos aromáticos. Sin embargo, aún en la actualidad, la influencia de las condiciones experimentales de proceso en la adsorción de compuestos aromáticos no está completamente estudiada. El conocimiento del mecanismo y de la influencia de las variables operacionales en el proceso de adsorción de los compuestos aromáticos es muy importante, con el fin de poder optimizar el uso del carbón activado, a escala industrial,¹ en los tratamientos del agua.

Los efluentes procedentes de la industria textil se caracterizan por presentar un alto contenido en polifenoles sulfonados², cuya concentración oscila entre 10-80 mg/L. Estos efluentes están constituidos por una gran variedad de compuestos químicos, destacándose, entre ellos, los ácidos naftalensulfónicos.

Los grupos sulfónicos, debido a sus propiedades atrayentes de electrones, confieren a los ácidos naftalensulfónicos alta solubilidad en agua y una baja reactividad frente a las reacciones de adición electrofílica. Ésto hace que dichos compuestos presenten una alta resistencia frente a los tratamientos biológicos. El desconocimiento que existe acerca del comportamiento en el medio de estos contaminantes, junto con su baja biodegradabilidad, hace que los ácidos naftalensulfónicos deban ser eliminados antes de ser vertidos a los cuerpos receptores.

2. EXPERIMENTAL

Se utilizó un carbón activado, denominado F, de origen bituminoso Filtrasorb 400 (Calgon Carbon Corp. USA), con tamaño de partícula comprendida entre 0,5-0,8 mm. El carbón activado fue tratado con ozono en un reactor de lecho fijo, cargado con 2 g de carbón activado bajo un flujo constante de 76 mg O₃/min, operando a 25°C y 1 atm de presión. Los tiempos de tratamiento del carbón activado con ozono oscilaron entre 10 y 120 minutos, obteniéndose muestras denominadas F, F10, F60 y F120.

La serie de carbones fue caracterizada texturalmente a partir de las isothermas de adsorción de N₂ (77 K). El valor de S_{N2} fue calculado aplicando la ecuación BET; el volumen de microporos (V_{micro}), volumen de mesoporos (V_{meso}) y el área superficial externa (S_{ext}) fueron determinados por el método α , usando como isoterma estándar la propuesta por Rodríguez-Reinoso y col.³ para materiales carbonosos.

La determinación de los grupos ácidos y básicos fue realizada siguiendo el procedimiento descrito por Boehm.⁴ El pH_{PZC} fue determinado mediante valoraciones másicas.⁵ El contenido de oxígeno en las muestras fue determinado de los porcentajes de CO y CO₂ desorbidos al someter a las muestras a 1273 K.⁶ La instrumentación y los métodos empleados para llevar a cabo estos análisis se encuentra descritos en más detalle en Capítulo IV de esta Memoria.

Se ha llevado a cabo el estudio de los procesos de adsorción en régimen estático de los ácidos naftalensulfónicos en las muestras de carbón citadas. Las isothermas de adsorción, en disolución acuosa, de los ácidos 1-naftalensulfónico (NS), 1,5-naftalendisulfónico (NDS) y 1,3,6-naftalentrissulfónico (NTS) en las muestras de carbón activado se realizaron a 298 K. Para ello, se pusieron en contacto, en un erlenmeyer, 0,1 L de disolución de ácido naftalensulfónico (25-200 mg/L) con 0,1 g de carbón activado. Estos

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Características de las muestras de carbón

En la Tabla V-1 se exponen los valores de algunas características texturales de las muestras de carbón, y en la Tabla V-II los correspondientes a ciertas características químicas.

Tabla V-1. Caracterización textural de las muestras de carbón activado.

Carbón	S_{N_2} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
F	1000	54	0,474	0,019
F10	1023	87	0,472	0,031
F60	815	72	0,380	0,025
F120	632	64	0,297	0,023

Estas características han sido discutidas en el Capítulo IV de esta Memoria al discutir el efecto del tratamiento de ozonización en las características texturales y químicas del carbón activado. Estas características serán las responsables del comportamiento de las muestras de carbón en los procesos de adsorción de los ácidos naftalensulfónicos, que serán estudiados a continuación.

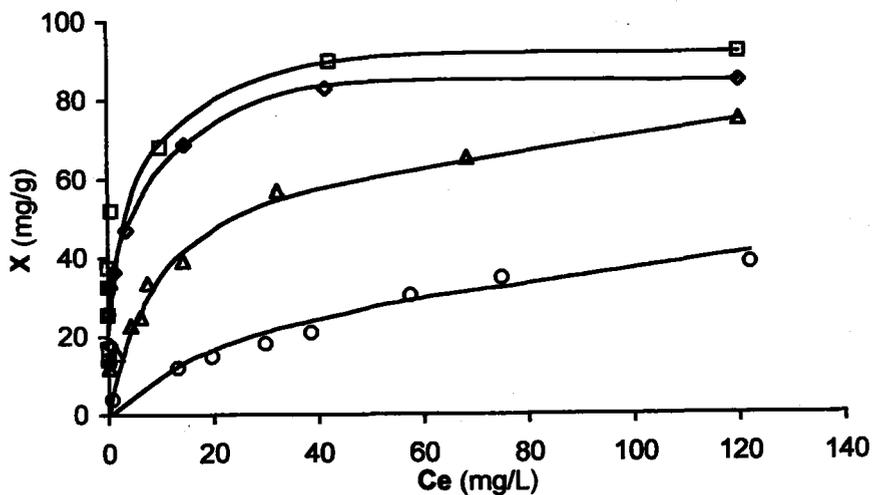


Figura V-1. Isotermas de adsorción del NS sobre el carbón activado original y los carbones ozonizados. (◇), F; (□), F10; (Δ), F60; (○), F120.

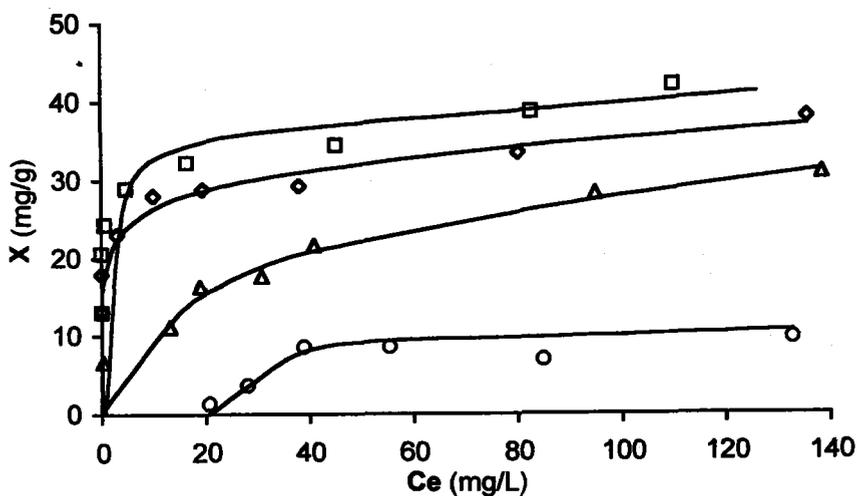


Figura V-2. Isotermas de adsorción del NDS sobre el carbón activado original y los carbones ozonizados. (◇), F; (□), F10; (Δ), F60; (○), F120.

adsorbente y el adsorbato, la mayor capacidad de adsorción debería corresponder al NDS y NTS. Sin embargo, los resultados presentados en las Figuras V-1, V-2, V-3 y la Tabla V-3, contradicen la hipótesis planteada anteriormente, ya que los resultados experimentales indican que la capacidad de adsorción del carbón disminuye al aumentar el número de grupos sulfónicos en el anillo aromático.

$$NS > NDS > NTS$$

Tabla V-3. Resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción.

Carbón	NS		NDS		NTS	
	X _m (mg/g)	BX _m (L/g)	X _m (mg/g)	BX _m (L/g)	X _m (mg/g)	BX _m (L/g)
F	84,03	69,44	38,46	8,13	34,97	7,63
F10	89,28	212,76	43,10	9,38	39,53	8,92
F60	75,75	6,23	36,36	1,11	29,16	1,42
F120	56,49	1,00	13,05	0,24	8,04	0,01

Estos resultados, indican que las interacciones electrostáticas no pueden explicar, por sí solas, el proceso de adsorción de los ácidos aromáticos sulfónicos sobre carbón activado.

Radovic y col.¹, han llevado a cabo una extensa revisión del estado actual de los estudios de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbones, llegando a la conclusión de que el mecanismo de adsorción de los compuestos aromáticos sobre carbón es, aún en la

ligeramente aumentada. Ésto puede ser debido, probablemente, al incremento producido en la superficie accesible a las moléculas de adsorbato por el efecto de la gasificación de las paredes de los microporos (Tabla V-1). Considerando que el tamaño de la molécula de los ácidos naftalensulfónicos es similar al tamaño de la molécula de naftaleno, con un diámetro de $1,4 \text{ nm}^{12}$, las moléculas de estos ácidos serán accesibles a los microporos de dimensiones superiores a $1,4 \text{ nm}$, mesoporos y macroporos; por tanto, los mayores valores de S_{ext} y V_{meso} del carbón F10, podrían explicar su mayor capacidad de adsorción. Los altos valores de BX_m para la adsorción de NS en la muestra F10, podrían indicar la presencia de una mayor fracción de poros de tamaño cercano al de la molécula de NS en esta muestra.

A medida que la exposición del carbón activado al ozono se incrementa (muestras F60 y F120), se observa una reducción en su capacidad de adsorción para los tres ácidos naftalensulfónicos. Además, la reducción del parámetro BX_m indica un debilitamiento en las interacciones adsorbato-adsorbente.

Como se mostró anteriormente, el tratamiento con ozono incrementa la concentración de grupos oxigenados en el carbón activado (Tabla V-2). Estos grupos oxigenados son grupos desactivantes, que provocan una disminución en la densidad electrónica del plano basal del carbón activado, reduciendo las transiciones $\pi-\pi^*$ en los átomos de carbono aromáticos (Tabla IV-4) y reduciendo el valor del pH_{pzc} (Tabla V-2).

Estas consideraciones indican que la disminución en la adsorción del NS, NDS y NTS sobre los carbones activados ozonizados es debido a un incremento en el número de grupos oxigenados superficiales. Estos grupos provocan: i) un debilitamiento de las interacciones dispersivas $\pi-\pi$ adsorbente-adsorbato, debido a una reducción en la densidad electrónica del plano basal del carbón; ii) un incremento en las interacciones electrostáticas repulsivas adsorbente-adsorbato, debido a la ionización, en disolución

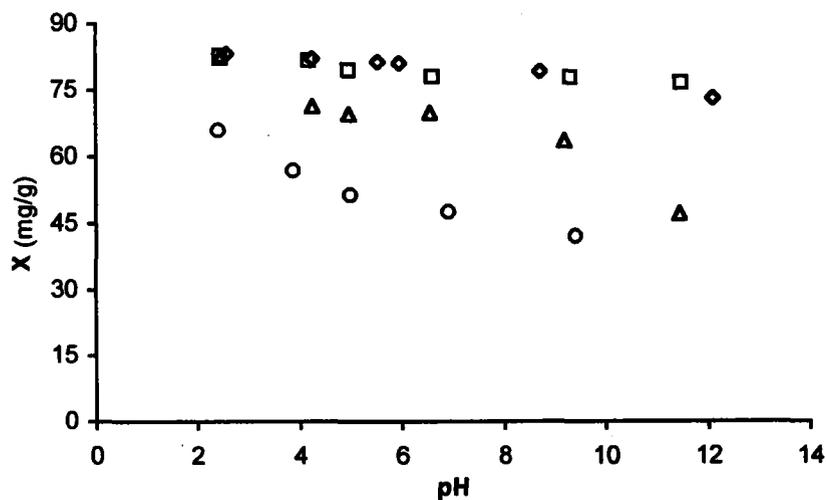


Figura V-4. Influencia del pH de la disolución en la adsorción del NS sobre el carbón original y los carbones ozonizados. (◇), F; (□), F10; (△), F60; (○), F120.

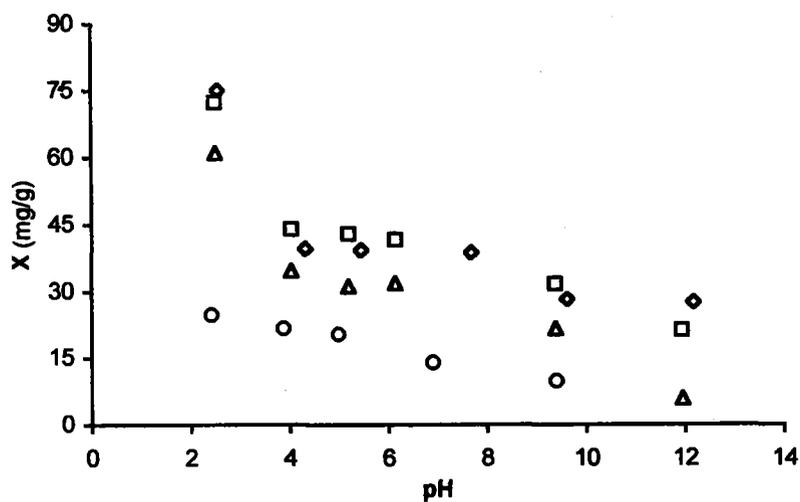


Figura V-5. Influencia del pH de la disolución en la adsorción del NDS sobre el carbón original y los carbones ozonizados. (◇), F; (□), F10; (△), F60; (○), F120.

En general, para cada carbón se observa una notable disminución en la cantidad adsorbida cuando el pH es próximo al valor de su pH_{PZC} ; ésto ocurre porque a este pH la superficie del carbón cambia el signo de la carga, y por tanto, cambian el signo de las interacciones electrostáticas entre la molécula ionizada del adsorbato y la superficie del carbón activado. Las pequeñas mesetas en la cantidad adsorbida, observadas para algunos casos, correspondería al rango de pH donde no hay cambios de carga ni en el adsorbato ni en el adsorbente.

El incremento de la adsorción encontrada a pH 2, principalmente para el NDS y NTS, puede ser debida al establecimiento de enlaces por puentes de hidrógeno entre el hidrogeno del adsorbato sin ionizar en las moléculas de ácido sulfónico y los grupos oxigenados superficiales de las muestras de carbón activado.¹³

De acuerdo con los resultados expuestos, en la adsorción de los ácidos naftalensulfónicos sobre el carbón activado podrían intervenir dos mecanismos paralelos: i) interacciones electrostáticas entre los aniones naftalensulfonatos y la carga superficial del carbón activado; ii) interacciones dispersivas entre los electrones de los anillos aromáticos del adsorbato y los electrones del plano basal del carbón activado. Las interacciones dispersivas, en general, se ven potenciadas al llevar a cabo la adsorción a un pH próximo al pH_{PZC} del adsorbente. En estas condiciones de pH, tanto las interacciones electrostáticas atractivas como las repulsivas, entre los grupos funcionales superficiales del carbón y las moléculas de adsorbato, se ven minimizadas.^{1,14}

Tabla V-5. Contribución de las interacciones electrostáticas a la adsorción del NS en función del pH de la disolución.

pH	F (mg/g)	F10 (mg/g)	F60 (mg/g)	F120 (mg/g)
2,5	2,05	1,26	3,77	0,00
3,9	0,29	0,12	0,00	-9,36
6	0,06	0,00	-8,23	-18,87
8,2	0,00	-3,12	-9,23	-22,98
9,6	-2,29	-4,12	-12,25	-24,22
12,2	-4,29	-6,28	-32,27	-29,86

Es interesante indicar que, para los tres ácidos, en general, la contribución de las interacciones electrostáticas a la adsorción es muy inferior a la contribución de las interacciones dispersivas. Por tanto, las fuerzas de dispersión π - π son las principales responsables de la adsorción de los ácidos naftalensulfónicos sobre el carbón activado.

3.3. Adsorción en régimen dinámico

La adsorción de los ácidos naftalensulfónicos se ha estudiado, también, en régimen dinámico usando columnas de carbón activado. Se han obtenido las curvas de rotura de las columnas del carbón F para los tres ácidos (Figura V-7).

Tabla V-6. Parámetros de las columnas de carbón activado F.

Adsorbato	V_R (mL)	X_R (mg/g)	$X_{0.8}$ (mg/g)	H_{MTZ} (cm)	ϕ	R_{MTZ} (cm/min)	G_U (%)
NS	800,79	51,74	81,61	7,31	0,56	$6,6 \times 10^{-3}$	38,8
NDS	63,12	5,14	13,19	22,36	0,29	$4,3 \times 10^{-2}$	28,04
NTS	36,98	2,62	10,34	21,90	0,30	$2,9 \times 10^{-2}$	20,21

V_R = Volumen de rotura, X_R = Cantidad adsorbida en la rotura, $X_{0.8}$ = Cantidad adsorbida a 0,8 de rotura, H_{MTZ} = Altura de la zona de la transferencia de masa, ϕ = Capacidad fraccional, R_{MTZ} = Velocidad de movimiento de la zona de transferencia de masa, G_U = Grado de utilización de la columna.

Los resultados mostrados en la Tabla V-6 indican que las interacciones que se establecen entre los ácidos naftalensulfónicos y la superficie del carbón activado disminuyen a medida que aumenta el número de grupos sulfónicos en los anillos aromáticos. Como se mencionó anteriormente, estos grupos, debido a sus propiedades desactivantes, retiran densidad electrónica de los anillos aromáticos, provocando un debilitamiento de las interacciones dispersivas entre los electrones de estos anillos y los electrones del plano basal del carbón activado.

Se han obtenido, también, las curvas de rotura para la adsorción del NS en los carbones F10, F60 y F120 (Figura V-8).

de carbón que es efectiva al proceso de adsorción en régimen estático, no lo es en régimen dinámico. Esta fracción de microporos, no efectiva en la adsorción en régimen dinámico, se ve potenciada en el caso de la muestra F10.

Los resultados mostrados en la Tabla V-7, se explican considerando las interacciones implicadas en el proceso de adsorción, discutidas anteriormente. Así, a bajos tiempos de oxidación del carbón, los efectos observados son debidos a una disminución en las interacciones dispersivas, provocada por un aumento del número de grupos oxigenados superficiales (grupos desactivantes) en la superficie del carbón activado, ya que el pH de trabajo (pH = 6) no supera el pH_{PZC} del carbón activado (muestra F y F10).

Tabla V-7. Parámetros de las columnas de carbón activado para la adsorción de NS.

Carbón	V_R (mL)	X_R (mg/g)	$X_{0.8}$ (mg/g)	H_{MTZ} (cm)	ϕ	R_{MTZ} (cm/min)	G_U (%)
F	800,79	51,74	81,61	7,31	0,56	0,007	38,8
F10	295,63	25,78	52,59	30,12	0,41	0,024	32,9
F60	237,07	19,43	41,38	60,25	0,36	0,082	31,9
F120	1,31	0,11	2,55	258,12	0,02	21,63	33,9

Por otro lado, los elevados tiempos de oxidación provocan una gran disminución del pH_{PZC} del carbón. Estas muestras (F60 y F120) presentan, por tanto, valores de pH_{PZC} inferiores a 6 (Tabla V-2); ésto hace que el proceso de adsorción en estas muestras esté poco potenciado, puesto que el efecto de la disminución en las interacciones dispersivas

- ◆ La capacidad de adsorción de las muestras de carbón en régimen dinámico es inferior a la obtenida en régimen estático, lo que es debido a los problemas de difusión del adsorbato al interior de la microporosidad del carbón que tienen lugar cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en régimen dinámico.
- ◆ Los valores de volumen de rotura de las columnas de carbón, extremadamente bajos, y la altura de la zona de transferencia de masa, demasiado elevada, indican que un sistema basado, exclusivamente, en el uso de carbón activado no es completamente eficaz en la eliminación de estos contaminantes de las aguas. Ésto hace que sea necesario buscar nuevas alternativas, tecnológicamente viables, para la depuración de aguas contaminadas con ácidos naftalén sulfónicos.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. 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, Eds Radovic L.R., Marcel Dekker: New York, 226-405, 2001.
2. Reemtsma T., Jochimsen J. y Jekel M. "Persistence of sulphonated polyphenols in the biological treatment of industrial wastewater", *Vom Wasser*, 81, 353-363, 1993.
3. Rodríguez-Reinoso F., Martín-Martínez J.M., Prado-Burguete C. y McEnaney B., "A standard adsorption isotherm for the characterisation of activated carbon", *J. Phys. Chem.*, 91, 515-516, 1987.
4. Boehm H.P., "Chemical identification of surface groups", *Advances in Catalysis*, 16, 179-274, 1966.
5. Noh J.S. y Schwartz J.A., "Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons", *Carbon*, 28, 675-682, 1990.



Capítulo V.

Apéndice

Tabla AV-1. Contribución de las interacciones electrostáticas al proceso de adsorción para el caso del NDS en función del pH.

pH	F (mg/g)	F10 (mg/g)	F60 (mg/g)	F120 (mg/g)
2,5	39,24	32,16	26,56	0,00
3,9	8,25	6,94	0,00	-3,00
6,0	5,17	0,00	-3,18	-9,35
8,2	0,00	-0,84	-11,58	-12,69
9,6	-7,53	-9,54	-13,48	-14,89
12,2	-8,33	-20,01	-29,21	--

Capítulo VI.

**Adsorción de Cr(III), Cd(II) y Hg(II) sobre carbones
activados ozonizados**

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son, debido a su elevada toxicidad, unos de los contaminantes más importantes de las aguas superficiales y subterráneas. Estos metales son vertidos a los cuerpos de agua por una gran variedad de industrias químicas. Según la Organización Mundial de la Salud¹, los metales con mayor toxicidad son: aluminio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio, mercurio y plomo. La adsorción sobre carbón activado es una de las tecnologías, comúnmente, aplicadas en la depuración de aguas contaminadas con este tipo de contaminantes.^{2,3}

La adsorción de iones metálicos sobre carbón activado es, también, uno de los procedimientos más usados para la preparación de catalizadores metálicos soportados.⁴ El uso del carbón activado como soporte para la preparación de catalizadores metálicos de gran interés industrial y medioambiental,⁴ ha hecho que se acentúen los esfuerzos para analizar el papel que desempeña la química superficial del carbón activado en el mecanismo de adsorción de los iones metálicos. De hecho, las características del catalizador van a depender, en gran medida, de dicho mecanismo.

La naturaleza heterogénea de la superficie del carbón activado hace que, aún en la actualidad, existan dudas acerca del mecanismo de adsorción de los metales pesados sobre el carbón activado.³ Este hecho implica que: i) la predicción de la capacidad de adsorción sea limitada, y el diseño de sistemas de tratamiento de aguas esté basado en resultados empíricos; ii) no sea posible conocer, a priori, las características y propiedades de los catalizadores metálicos soportados.

Recientemente se ha publicado un amplio capítulo³ donde se describen las variables que influyen en el proceso de adsorción de metales sobre carbón activado, llegando a la conclusión de que las principales variables son: i) la química superficial del adsorbente,

2. EXPERIMENTAL

Las muestras de carbón activado usadas en este estudio son el carbón original F y las ozonizadas durante 10 y 120 min (muestras F10 y F120). La preparación de estas muestras y su caracterización textural y química se ha presentado en el Capítulo IV de esta Memoria. En la Tabla VI-1 se exponen los valores de algunas de sus características texturales y en la Tabla VI-2 los correspondientes a su caracterización química.

Tabla VI-1. Caracterización textural de las muestras de carbón activado.

Carbón	S_{N_2} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
F	1000	54	0,474	0,019
F10	1023	87	0,472	0,031
F120	632	64	0,297	0,023

Las isotermas de adsorción, en disolución acuosa, de Cr(III), Cd(II) y Hg(II) en las muestras de carbón activado se obtuvieron usando como sales precursoras Cr(NO₃)₃·9H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O y Hg(NO₃)₂·H₂O (Merck), respectivamente. Para ello, se pusieron en contacto, en un erlenmeyer, 50 mL de disolución de metal (5-80 mg/L) con 0,1 g de carbón activado. Estos erlenmeyers se mantuvieron en agitación a 298 K hasta que se alcanzó el equilibrio (72 horas). El tiempo necesario para conseguir el equilibrio se obtuvo a partir de las cinéticas de adsorción. La concentración de equilibrio se determinó mediante absorción atómica, usando un equipo Variant Spectra A-200. Todas las experiencias de adsorción fueron realizadas

Tabla VI-2. Caracterización química de las muestras de carbón activado.

Carbón	Carboxilos ($\mu\text{eq/g}$)	Lactonas ($\mu\text{eq/g}$)	Fenoles ($\mu\text{eq/g}$)	Carbonilos ($\mu\text{eq/g}$)	Sitios Ácidos ($\mu\text{eq/g}$)	Sitios Básicos ($\mu\text{eq/g}$)	pH_{PZC}	CO/CO₂	Oxígeno (%)
F	0	38	57	139	234	570	8,82	4,64	1,82
F10	228	76	228	170	702	437	5,96	2,62	4,30
F120	1330	494	1028	518	3370	0	2,59	1,03	24,90

área superficial que experimenta el carbón activado con la oxidación, (Tabla VI-1). Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de grupos superficiales oxigenados, principalmente grupos carboxílicos, creados durante el proceso de ozonización.

Al ozonizar el carbón activado durante 120 min (muestra F120) tiene lugar un cambio en su naturaleza química. Así, se produce una transformación de un carbón hidrofóbico ($pH_{PZC} = 8,82$), con una baja concentración de grupos oxigenados superficiales (1,82 % oxígeno), a un carbón hidrofílico ($pH_{PZC} = 2,59$), con una gran concentración de grupos oxigenados en su superficie (24,9 % oxígeno). Este cambio en la naturaleza del carbón activado favorece el proceso de adsorción debido a la presencia de mayores interacciones electrostáticas atractivas entre los acuocomplejos de Cr(III) presentes al pH de las experiencias y la superficie del carbón.⁷

Tabla VI-3. Resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción de Cr(III).

Carbón	Xm (mg/g)	BXm (L/g)
F	7,33	11,72
F10	10,67	17,61
F120	19,23	128,07

En la Tabla VI-4 se expone la distribución de las especies de Cr(III) en disolución acuosa para diferentes valores de pH. No se han incluido las especies cloradas, puesto que el Cr(III) tiene poca tendencia a dar estas especies. En este cálculo se han usado

activado. Este hecho es debido, como se comentó anteriormente, al establecimiento de interacciones electrostáticas atractivas entre los sitios ácidos ionizados de la superficie del carbón activado y los cationes Cr(III). Recientemente, Aggarwal y col.⁹ estudiaron la adsorción de Cr(III) y Cr(VI) sobre carbones activados con diferente grado de oxidación, llegando a la conclusión de que la adsorción del Cr(III) se realiza de forma específica sobre los grupos carboxílicos y lactona presentes en la superficie del carbón activado.

Con el fin de determinar si, realmente, la adsorción de Cr(III) se realiza de forma específica sobre los sitios ácidos superficiales, en la Figura VI-2 se ha representado la capacidad de adsorción de las muestras de carbón (X_m), en función de la concentración de grupos ácidos presentes en su superficie, y en la Figura VI-3, en función de la suma de la concentración de grupos carboxílicos y lactonas superficiales.

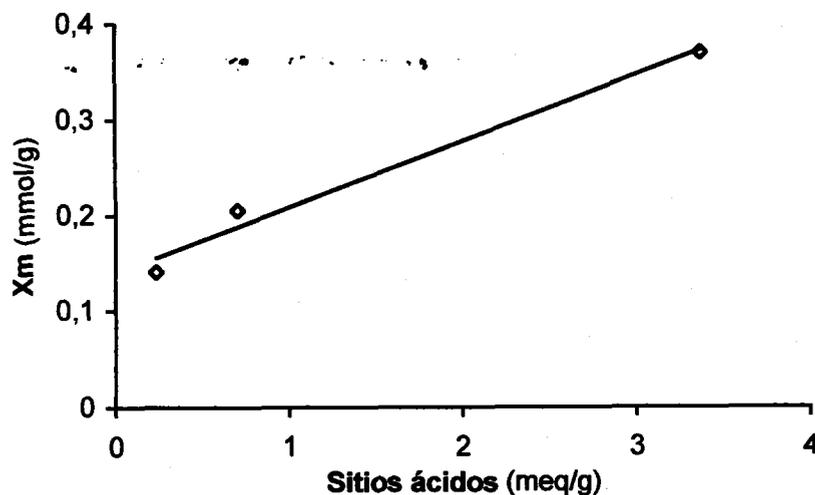


Figura VI-2. Relación entre la capacidad de adsorción de Cr(III) y la concentración de sitios ácidos presentes en la superficie de las muestras de carbón.

pensar que estas muestras de carbón deben presentar una baja capacidad para adsorber Cr(III). Sin embargo, se observa que la capacidad de adsorción de ambas muestras es, relativamente, elevada (7,33 mg/g para la muestra F y 10,67 mg/g para la F10).

Recientemente, Shim y col.¹⁰, analizando la adsorción de Ni(II) y Cu(II) sobre carbones tratados con HNO₃ y NaOH, observaron que la elevada capacidad de adsorción del carbón tratado con NaOH (carbón con ausencia de grupos carboxílicos superficiales) no podía ser explicada considerando las fuerzas electrostáticas como las únicas implicadas en el proceso de adsorción, aunque no indicaron cuales podrían ser las fuerzas responsables de esta adsorción.

Es sabido^{3,11-13} que el sistema de electrones π deslocalizado de las capas grafénicas del carbón actúa como base de Lewis en disolución acuosa dando el equilibrio:



Por otra parte, las interacciones $\text{C}\pi$ -catión son de gran interés en numerosos campos científicos, especialmente en el ámbito bioquímico, ya que ha sido demostrado que estas interacciones son las responsables de la gran estabilidad de algunas proteínas.¹⁴

Se ha demostrado,¹⁴ que las interacciones $\text{C}\pi$ -catión se deben, principalmente, al establecimiento de interacciones electrostáticas entre el cuadrupolo de los anillos aromáticos del carbón activado y el catión metálico. Sin embargo, estudios teóricos indican que las interacciones $\text{C}\pi$ -catión no pueden ser modeladas adecuadamente sin la inclusión de términos adicionales como polarizabilidad, dipolos inducidos, fuerzas de dispersión y transferencia de carga. Estas interacciones $\text{C}\pi$ -catión podrían explicar los procesos de adsorción entre un carbón de naturaleza básica, como el carbón F, con densidad de carga positiva, y cationes metálicos como $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$.

Tabla VI-5. Relación entre los equivalentes de Cr(III) adsorbidos y los equivalentes de H⁺ cedidos por las muestras de carbón activado (R), en función de la cantidad de Cr(III) adsorbida.

F		F10		F120	
X	R	X	R	X	R
(mg/g)	(eq Cr/eq H ⁺)	(mg/g)	(eq Cr/eq H ⁺)	(mg/g)	(eq Cr/eq H ⁺)
2,48	1,03	2,51	1,06	2,46	1,12
4,39	0,97	4,45	1,01	4,38	0,90
7,30	0,95	8,80	0,90	10,62	1,09
7,29	0,86	9,60	1,08	13,95	1,02
7,13	0,90	10,74	1,11	19,30	0,88

3.1.2. Influencia del pH de la disolución en la adsorción de Cr(III) sobre los carbones activados

Uno de los parámetros que más influye en los procesos de adsorción de iones metálicos sobre carbones activados es el pH de la disolución; ello es debido al hecho de que, tanto la densidad superficial de carga del carbón como la carga de las especies metálicas presentes son función del pH. Así, la carga de las especies de Cr(III) varían desde, 3 (+) a pH 2, hasta 1 (-), a pH 12 (Tabla VI-4). Por otro lado, para valores de pH de la disolución inferiores al pHPZC de cada carbón, éste mostrará carga positiva, y para valores de pH de la disolución superiores al pHPZC mostrará carga negativa (Tabla VI-2).

que impide que se de el proceso de intercambio iónico entre las especies de Cr(III) y los protones presentes en la superficie del carbón, desplazando el equilibrio de intercambio iónico hacia la izquierda.

En las muestras F10 y F120, las máximas capacidades de adsorción se consiguen en el rango de pH en el que la superficie del carbón presenta carga negativa y las especies de Cr(III) son catiónicas. De acuerdo con los valores de pH_{PZC} de estas muestras y las especies de Cr(III) presentes (Tabla VI-4), estos rangos de pH son 5,96-7, para F10, y 2,59-7 para F120. Por encima de pH 7, comienza a aparecer la especie neutra $Cr(OH)_3$ y aniónica $Cr(OH)_4^-$, reduciendo la capacidad de adsorción de estas muestras de carbón al impedirse el intercambio iónico y establecerse interacciones repulsivas adsorbente-adsorbato. Todos estos resultados están de acuerdo con los datos experimentales obtenidos (Figura VI-4).

3.2. Adsorción de Cd(II)

3.2.1. Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre los carbones activados

En la Figura VI-5 se muestran las isotermas de adsorción de Cd(II) sobre las tres muestras de carbón (F, F10 y F120). Al aplicar la ecuación de Langmuir a estas isotermas, se ha calculado la capacidad de adsorción (X_m) y la afinidad relativa del Cd(II) por las diferentes muestras de carbón activado (BX_m). Estos resultados se presentan en la Tabla VI-6.

Tabla VI-6. Resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción de Cd (II).

Carbón	X_m (mg/g)	BX_m (L/g)
F	6,75	0,61
F10	9,48	4,74
F120	13,38	7,23

En la Tabla VI-7 se expone la distribución de las especies de Cd(II) presentes en disolución acuosa, para los diferentes valores de pH y las condiciones experimentales usadas. En este cálculo se han usado las constantes de estabilidad dadas por Stum y Morgan⁸. Se puede apreciar que, independientemente del pH considerado, todas las especies presentan carga positiva. Así, a pH 2 y 4 la especie predominante es Cd²⁺ (81,35% y 96,81%, respectivamente), mientras que para valores de pH superiores a 4 la especie predominante es Cd(OH)⁺.

Puesto que, al pH de trabajo, las especies de Cd(II) son catiónicas, las interacciones predominantes en el proceso de adsorción deberían ser de tipo electrostático. De acuerdo con los valores de pH_{PZC} de las muestras de carbón (Tabla VI-2), a pH 6, la densidad superficial de carga será positiva (carbón F), próxima a cero (carbón F10) y negativa (carbón F120); por lo tanto, las atracciones electrostáticas entre las especies de Cd(II) y el carbón aumentarán en el orden F < F10 < F120; siendo este el orden en que aumentan los valores de X_m y BX_m (Tabla VI-6).

De acuerdo con los datos experimentales expuestos en la Tabla VI-8, donde se recogen los valores de la relación entre los equivalentes de iones Cd(II) adsorbidos y los equivalentes de protones cedidos por el carbón activado, podemos indicar que dicho mecanismo determina el proceso de adsorción de Cd(II) en las tres muestras de carbón activado.

En todos los casos, los valores de R (Tabla VI-8) son próximos a la unidad, lo que sugiere, como se comentó anteriormente, que la adsorción, en las tres muestras de carbón y en el rango de concentraciones estudiado, transcurre mediante un mecanismo de intercambio iónico entre los protones de la superficie del carbón y los iones Cd(II).

Tabla VI-8. Relación (R) entre los equivalentes de Cd(II) adsorbidos y los equivalentes de H⁺ cedidos por el carbón activado en función de la cantidad de Cd(II) adsorbida.

F		F10		F120	
X _m (mg/g)	R (eq Cd/eq H ⁺)	X _m (mg/g)	R (eq Cd/eq H ⁺)	X _m (mg/g)	R (eq Cd/eq H ⁺)
0,69	0,94	2,17	0,91	2,33	0,98
1,53	1,08	3,60	0,86	4,35	1,04
2,96	1,03	6,25	0,95	6,85	0,89
4,08	1,04	6,72	0,97	8,93	0,88
4,99	0,86	8,46	0,96	11,81	0,94
6.40	0.90	9,23	0,96	13,00	1,06

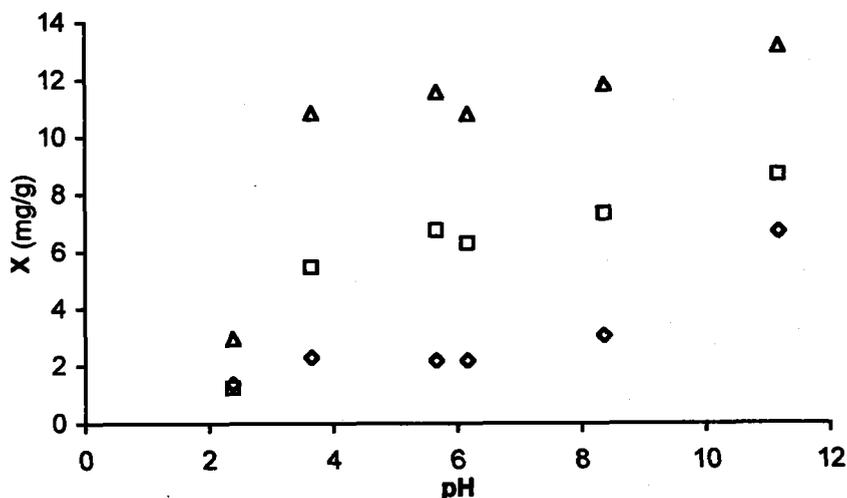


Figura VI-6. Influencia del pH de la disolución en la adsorción de Cd(II) en las muestras de carbón. (\diamond), F; (\square), F10; (Δ), F120.

A pH 2, la cantidad de Cd(II) adsorbida en las tres muestras es muy baja, lo que podría ser explicado debido a la gran concentración de protones presentes en disolución, que reduce la extensión del proceso de intercambio entre las especies de Cd(II) y los protones presentes en la superficie del carbón, desplazando el equilibrio de intercambio iónico hacia la izquierda, al igual que ocurría en el caso del Cr (III).

3.3. Adsorción de Hg(II)

3.3.1. Isotermas de adsorción de Hg(II) sobre los carbones activados

En la Figura VI-7 se presentan las isotermas de adsorción del Hg(II) sobre los carbones F, F10 y F120.

Se puede observar que, al contrario de lo que sucede en el caso de Cr(III) y Cd(II), los valores de X_m disminuyen a medida que aumenta el grado de oxidación del carbón activado. La especie de Hg(II) predominante al pH al que se realizaron las isotermas, pH = 6, es Hg(OH)₂ (Tabla VI-10). Esta especie no presenta carga, por lo que en el proceso de adsorción del Hg(II), al contrario que en los casos del Cr(III) y Cd(II), las interacciones electrostáticas no parecen ser las determinantes.

Resultados similares a los presentados en la Tabla VI-9 fueron obtenidos por Macías-García y col.¹⁷ al estudiar la adsorción del HgCl₂ sobre carbones oxidados con H₂O₂. Estos investigadores propusieron que el mecanismo de adsorción del Hg(II) sobre el carbón activado transcurre mediante un mecanismo de adsorción molecular del HgCl₂ con una posterior reducción del mismo, gracias a la presencia de grupos fenólicos e hidroquinonas en la superficie del carbón.



Sinha y Walker¹⁸ plantearon un mecanismo similar para explicar el aumento en la adsorción de Hg(II) en carbones sometidos a tratamiento de sulfuración. Este mecanismo, ya había sido apuntado por López-Gonzalez y col.¹⁹



Previamente a estos estudios, Rivin y col.²⁰ mencionaron la posibilidad de que los electrones π del plano basal podrían estar implicados en la reducción del Hg(II) sobre la superficie del carbón activado.

En la Tabla VI-9, se observa que los valores de X_m están directamente relacionados con la basicidad del carbón, disminuyendo al disminuir ésta. Estos resultados parecen indicar que las interacciones dispersivas entre la superficie del carbón activado y las especies de Hg(II) presentes en disolución juegan un papel importante en el proceso de adsorción.

Tabla VI-10. Porcentajes de las especies de Hg(II) presentes en función del pH de la disolución.

Especie	pH					
	2 (%)	4 (%)	6 (%)	8 (%)	10 (%)	12 (%)
Hg ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hg(OH) ⁺	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Hg(OH) ₂	0,00	0,04	99,97	100,00	99,99	99,87
Hg(OH) ₃ ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,13
HgCl ⁺	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00
HgCl ₂	90,49	99,56	0,00	0,00	0,00	0,00
HgCl ₃ ⁻	8,44	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
HgCl ₄ ²⁻	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

En la Figura VI-8 se expone la influencia del pH de la disolución en la adsorción del Hg(II) sobre el carbón original y las muestras ozonizadas. Se observa que, para valores de pH superiores a 3, la adsorción no se ve afectada, sensiblemente, por el pH de la disolución. Estos resultados corroboran el hecho de que las interacciones electrostáticas no juegan un papel determinante en el proceso de adsorción del Hg(II) sobre el carbón activado, debido a que en todo el rango de pH estudiado, la especie mayoritaria no es iónica (Tabla VI-10).

4. CONCLUSIONES

- ◆ El proceso de adsorción de Cr(III) y Cd(II) sobre carbón activado se encuentra potenciado en las muestras ozonizadas, fundamentalmente al prolongar el tiempo de ozonización. Ello es debido a la formación de grupos superficiales de oxígeno (principalmente grupos carboxílicos), los cuales, al ionizarse, potencian las interacciones electrostáticas atractivas entre la superficie del carbón activado y las especies catiónicas de Cr(III) y Cd(II) presentes.
- ◆ La adsorción de especies catiónicas de Cr(III) y Cd(II) sobre carbones de carácter básico, con densidad de carga positiva en su superficie, se ha explicado mediante interacciones $C\pi$ -catión. En estos procesos, el intercambio iónico de los protones de la interacción $-C\pi-H_3O^+$ por los cationes metálicos juega un papel determinante.
- ◆ Al analizar la influencia del pH en los procesos de adsorción de Cr(III) y Cd(II), se ha observado que, para todos los carbones estudiados, la máxima adsorción se consigue cuando la superficie del carbón tiene carga opuesta a la de las especies de metal presentes al pH de la experiencia. Estos resultados corroboran el hecho de que las interacciones electrostáticas son las predominantes en el proceso de adsorción.
- ◆ Al contrario que en los casos de Cr(III) y Cd(II), la adsorción de Hg(II) se ve disminuida al aumentar el grado de oxidación del carbón activado. En este caso las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato no juegan un papel tan importante como en la adsorción de Cr(III) y Cd(II). Los grupos funcionales oxigenados (grupos atrayentes de electrones) disminuyen el carácter básico y las propiedades reductoras del carbón activado y, por tanto, el mecanismo de adsorción-reducción, a través del cual transcurre el proceso de adsorción, queda, también, disminuido.

13. Papirer E., Li S. y Connet J.B., "Contribution to the study of basic surface groups on carbons", *Carbon*, **25**, 243-247, 1987.
14. Dougherty D.A. "Cation- π interactions in chemistry and biology: A new view of benzene, Phe, Tyr, and Trp", *Science*, **271**, 163-168, 1996.
15. Verwey E.J.W.; Overbeek J.T.G. "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", New York: Elsevier, 1948.
16. Lewis K.E., Parfitt G.D. "Stability of nonaqueous dispersions III. Rate of coagulation of sterling MTG in aerosol OTT +n-heptene solutions", *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1652-1661, 1966.
17. Macías-García, A., Valenzuela-Calahorra C., Espinosa-Mansilla A. y Gómez-Serrano V., "Advanced of Hg(II) by heat-treated and sulfurized acitvated carbon", *Anal. Quim.*, **91**, 547-552, 1995.
18. Sinha R.K. y Walker P.L. Jr. "Removal of mercury by sulfurized carbons", *Carbon* **10**, 754-756, 1972.
19. López-Gonzalez J.D., Moreno-Castilla C., Guerrero-Ruíz A., Rodriguez-Reinoso F., "The effect of sulfur surface complexes of activated carbons in the adsorption of mercury (II) ions from aqueous solutions", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **32**, 575-579, 1982.
20. Rivin D., "Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions", *Rubber Chem. Technol.* **44**, 307-343, 1971.
21. Namasivayam C., Kadirvelu K., "A uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith", *Carbon*, **37**, 79-84, 1999.

Capítulo VII.

**Ozonización del ácido 1,3,6-naftalentrissulfónico
catalizada por carbón activado en fase acuosa**

1. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes orgánicos tóxicos, tales como los compuestos heterocíclicos y fenólicos, representan un serio peligro para la estabilidad de los ecosistemas acuáticos y para la salud humana, por lo que deben ser eliminados previo a su vertido a los cuerpos receptores.

Desgraciadamente, los sistemas de tratamiento biológicos convencionales, resultan inadecuados para destruir efectivamente este tipo de compuestos orgánicos a los niveles requeridos, ya que en su mayoría no son metabolizables como fuente de carbono, pudiendo inhibir la actividad de los microorganismos o bioacumularse en la cadena trófica. Por tanto, se requieren métodos más sofisticados para reducir el impacto ambiental potencial de estos efluentes de proceso y cumplir, así, con la legislación, cada vez más estricta al respecto.

Con este objetivo, surgieron los procesos de oxidación avanzada (POA)¹, ya comentados en el Capítulo I de esta Memoria. La base de todos estos procesos es la generación de radicales hidroxilo (OH^{*}). El radical hidroxilo es una especie altamente reactiva, atacando a la mayor parte de las moléculas orgánicas, mediante reacciones con constantes de velocidad que oscilan entre 10^6 - 10^9 M⁻¹s⁻¹. La mayoría de estos procesos se basan en el uso de O₃, H₂O₂ y radiación UV.

Recientemente, se están investigando nuevas alternativas a los procesos de oxidación avanzada tradicionales. Estas alternativas se basan en la adición de compuestos metálicos (Cr₂O₃, ZnSO₄, CuSO₄, entre otros) al sistema para aumentar la extensión de la ozonización.²⁻⁵ Este proceso ha recibido el nombre de ozonización catalítica homogénea y el mecanismo implicado en el mismo es aún motivo de discusión.

Para el mejoramiento, optimización e implementación a gran escala de este sistema, de forma económica y eficiente, resulta necesario un estudio a nivel fundamental del mecanismo a través del cual se desarrolla este proceso.

Existe mucha incertidumbre acerca de las reacciones químicas involucradas en este proceso. Jans y Hoigné¹² mostraron que el negro de carbón y el carbón activado catalizan la transformación del ozono en fase acuosa. Estos autores indican que ambos tipos de carbones inician la reacción en cadena tipo radicalaria que continúa en la fase acuosa acelerando la transformación del ozono en radicales secundarios. Los estudios de Zaror y col.¹³ también muestran que la estabilidad del ozono en disolución acuosa es reducida, drásticamente, debido a la presencia de carbón activado; estos investigadores sugieren que ello puede ser debido a una combinación de la descomposición catalizada por la superficie y la participación en reacciones químicas con los grupos superficiales del carbón activado.

En el Capítulo III, hemos estudiado la ozonización de tres ácidos naftalensulfónicos, y se ha observado que la velocidad de ozonización dependía del número de grupos sulfónicos presentes en los anillos aromáticos. El ácido 1,3,6-naftalentrissulfónico (NTS) presentó la constante de reacción más baja de todos los compuestos estudiados ($k = 6,72 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) debido a la presencia de tres grupos sulfónicos en sus anillos aromáticos. Estos grupos sulfónicos provocan una reducción en la densidad electrónica del anillo aromático y, por tanto, en su reactividad frente al ozono.

El objetivo de este Capítulo es estudiar la ozonización del NTS, como compuesto modelo, en presencia de diferentes carbones activados comerciales para aumentar la velocidad de degradación. Se investigará el efecto catalítico de estos carbones activados y los parámetros que afectan al proceso de ozonización.

Como catalizadores del proceso de ozonización se usaron los carbones activados comerciales, Filtrasorb 400, Merck, Norit, Ceca AC-40, Ceca GAC, Sorbo y Witco.

2.2. Métodos analíticos

La concentración de ozono en la mezcla gaseosa se analizaba espectrofotométricamente, utilizando un espectrofotómetro Spectronic modelo Genesis 5, mientras que la concentración de ozono disuelto en las disoluciones acuosas se determinaba colorimétricamente por el método de Karman-Indigo.¹⁴

El seguimiento de la concentración del ácido 1,3,6-naftalentrissulfónico (Fluka) se realizaba mediante el uso de un equipo de cromatografía líquida, Merk-Hitachi con detección UV, utilizando una columna RP-18 (5µm) LiChrosphere 100, de 250 mm de largo. La fase móvil utilizada consistía en una disolución de metanol-agua (35/65), conteniendo como intercambiador iónico TBABr (Merck,) 5×10^{-3} M, y como regulador del pH, NaH_2PO_4 (Merck), 10^{-2} M, a un flujo de 1,3 mL/min.

La determinación del carbono orgánico total disuelto (COT) e inorgánico disuelto (CI) se realizaba con un equipo Shimadzu COT-5000A.

La desmineralización del carbón se llevó a cabo usando HCl (Merck) y HF (Merck), siguiendo el procedimiento propuesto por Morgan y col.¹⁵

Todos los carbones activados fueron caracterizados textural y químicamente. El área superficial de los carbones, así como el volumen de microporos y mesoporos, fueron obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K. Estas se obtuvieron utilizando un aparato de adsorción Micromeritics, modelo Gemini 2370. Los datos de

contenían agar nutritivo. Las colonias se contaban después de 24 horas de incubación a 37 °C.

La medida cuantitativa del daño en el ADN se expresa como eficiencia de placa (N/N_0) de la cepa *B. subtilis* 1791, donde N es el recuento total de bacterias en presencia del contaminante y N_0 es el recuento total de bacterias en ausencia del contaminante.

Los resultados también pueden expresarse como la afinidad relativa, que se define como la relación entre la eficiencia de placa de la cepa *B. subtilis* 1791 y *B. subtilis* 1652.

$$A = \frac{N/N_0 \text{rec}(-)}{N/N_0 \text{rec}(+)} \quad (1)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización textural y química de los carbones activados

En la Tabla VII-1 se resumen los resultados obtenidos al realizar la caracterización textural de los carbones utilizados en este estudio.

Los valores del área superficial (S_{N_2}), volumen de microporos (V_{micro}) y volumen de mesoporos (V_{meso}) de estos carbones han sido obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K. Estas isothermas se exponen en el Apéndice (Figura AVII-1).

Se puede observar que los carbones activados con mayores valores de S_{N_2} son los carbones Sorbo, Merck y Ceca AC40, con valores comprendidos entre 1200-1300 m^2/g . El carbón Witco presenta el valor más bajo de S_{N_2} , con volúmenes de micro y mesoporos de 0,36 cm^3/g y 0,01 cm^3/g , respectivamente.

Tabla VII-2. Resultados de XPS.

Elemento	Pico	Grupo funcional	Energía de enlace (eV)	Carbón activado (% atómico)						
				Ceca AC40	Ceca GAC	Merck	Norit	Sorbo	Witco	F400
C1s	(1)	Grafitico, Aromático C-C	284,6	68,55	57,84	72,09	50,66	45,79	67,50	52,28
C1s	(2)	C en Hidróxilo, Éter (C-OH, C-O-C)	286,0	3,19	22,20	4,93	7,05	8,11	9,69	16,07
C1s	(3)	C en carbonilos (C=O)	287,3	15,38	0,00	6,39	5,80	5,25	7,47	5,03
C1s	(4)	C en COOR (R=H o alquilo)	288,6	3,58	3,26	5,74	2,94	2,27	5,50	3,58
C1s	(5)	Transiciones π - π^* aromáticas	291,0	2,68	4,80	4,61	1,93	2,93	2,20	3,95
O1s	(1)	Carbonilo, Quinona (C=O)	530,7	0,58	0,00	0,78	5,00	3,60	0,99	5,30
O1s	(2)	Hidróxilo, Eter (C-OH, C-O-C)	532,1	4,05	7,21	4,09	7,27	11,16	3,18	6,96
O1s	(3)	Anhídrido, Lactona, Ácidos carboxílicos	533,3	2,21	1,30	0,38	4,60	6,49	1,87	1,95
O1s	(4)	H ₂ O y/o O ₂ quimisorbido	535,3	0,24	0,28	0,00	2,14	0,00	0,00	0,00

Tabla VII-3. Composición química de las cenizas de los carbones activados (% peso).

Carbón activado	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Filtrisorb 400	20,19	0,82	8,41	6,32	0,02	0,49	1,79	0,31	0,55	0,02
Sorbo	15,19	0,20	1,24	1,66	0,13	9,18	9,41	1,53	0,83	0,41
Merck	21,29	0,87	8,66	4,37	0,03	0,48	0,99	0,40	1,21	0,06
Ceca GAC	17,14	0,31	4,38	1,19	0,08	2,48	8,86	0,00	0,08	4,11
Norit	12,22	0,19	1,28	1,47	0,25	9,88	10,46	1,58	0,92	0,45

3.2. Ozonización del NTS en presencia de carbones activados

3.2.1. Influencia del tamaño de partícula del carbón en la velocidad de ozonización del NTS

En la Figura VII-1 se exponen los datos obtenidos al ozonizar el NTS en presencia del carbón activado Filtrisorb 400 con diferente tamaño de partícula. Se observa que la degradación del NTS se potencia en presencia de este carbón, aumentando la velocidad de oxidación del mismo al disminuir el tamaño de partícula del carbón. La mayor velocidad de oxidación del NTS en presencia del carbón activado, se podría deber a un aumento en la cantidad de radicales libres presentes en disolución, debido a la interacción ozono/carbón activado.⁷

3.2.2. Influencia del tamaño de partícula del carbón en la eliminación de COT durante la degradación del NTS

Un parámetro muy importante, desde el punto de vista de la aplicabilidad de este sistema de tratamiento a la depuración de efluentes, es el carbono orgánico total disuelto (COT). Como se puede observar en la Figura VII-2, la eliminación del COT durante la ozonización del NTS se incrementa en presencia de carbón activado. Como se ha mostrado en el Capítulo III, la ozonización de este compuesto en ausencia de carbón activado no provoca una disminución del valor del COT, manteniéndose constante en 8 mg/L durante las 3 horas de tratamiento. En la Figura VII-2 se observa que, cuando la ozonización se lleva a cabo en presencia del carbón activado, la concentración del COT disminuye a medida que transcurre el proceso de ozonización. Este comportamiento puede ser debido a: i) la adsorción de los subproductos de oxidación del NTS sobre el carbón activado; ii) la mineralización de la materia orgánica en CO₂ por los radicales libres generados por la interacción ozono/carbón activado.

Es interesante destacar que al comienzo del tratamiento con ozono del NTS en presencia de carbón activado se produce un ligero incremento en el valor del COT. Además, este incremento aumenta al disminuir el tamaño de partícula usado. El incremento en el valor del COT puede ser debido a la generación de compuestos orgánicos solubles, procedentes del ataque del ozono al carbón activado.

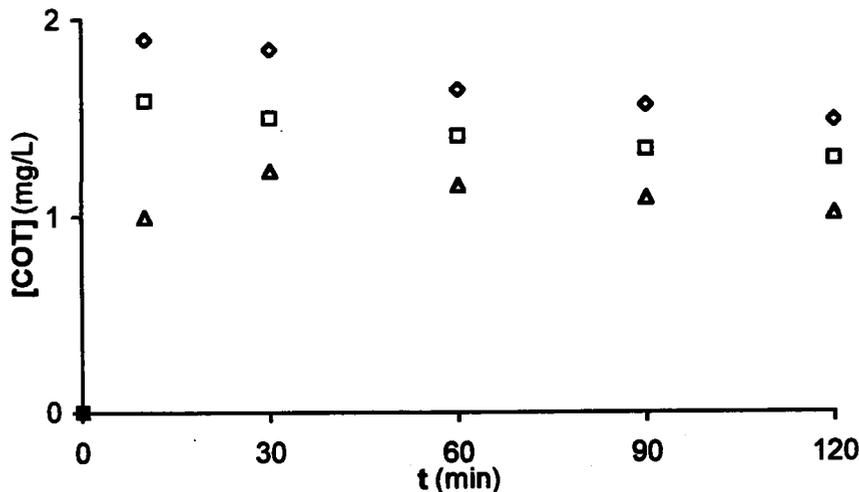


Figura VII-3. Evolución del valor del COT durante la ozonización del carbón Filtrasorb 400 en función del tamaño de partícula. pH 2, T 25°C. (◇), 0,2-0,5 mm; (□), 0,5-0,8 mm; (Δ), 0,8-1,0 mm.

Estos resultados confirman la mayor extensión de la interacción ozono/carbón activado al disminuir el tamaño de partícula. La reducción del valor del COT con el tiempo de tratamiento, observada en las Figuras VII-2 y VII-3, puede ser debida a la mineralización de la materia orgánica por reacción entre los radicales libres generados por la interacción ozono/carbón activado. Con objeto de determinar el incremento en la mineralización de la materia orgánica debido a la presencia del carbón activado en el sistema, se realizaron experimentos de ozonización del NTS a pH 7 con los diferentes tamaños de partícula del carbón activado. A este pH se favorece la disolución del CO_2 generado por oxidación y mineralización de la materia orgánica. En la Tabla VII-4 se exponen los valores del incremento del carbono inorgánico disuelto (ΔCI) obtenido en presencia de carbón. A pH 7 se detectó, también, una cierta disminución del COT con el tiempo de reacción en ausencia de carbón; lo que es debido a la mayor generación de radicales hidroxilo a este pH. Los valores de ΔCI corresponden a la diferencia del CI en presencia y ausencia de

A la vista de los resultados obtenidos en este apartado, se decidió utilizar un tamaño de partícula 0,2-0,5 mm para el resto de experiencias.

3.2.3. Influencia de las propiedades químicas y texturales del carbón activado en la velocidad de ozonización del NTS

Con el fin de determinar las propiedades químicas y texturales del carbón activado que favorecen el proceso de oxidación del NTS, se llevaron a cabo experiencias de ozonización del mismo en presencia de diferentes carbones activados. Los resultados obtenidos se exponen en la Figura VII-4. Se observa que la velocidad de oxidación del NTS se ve incrementada en presencia de todos los carbones activados estudiados.

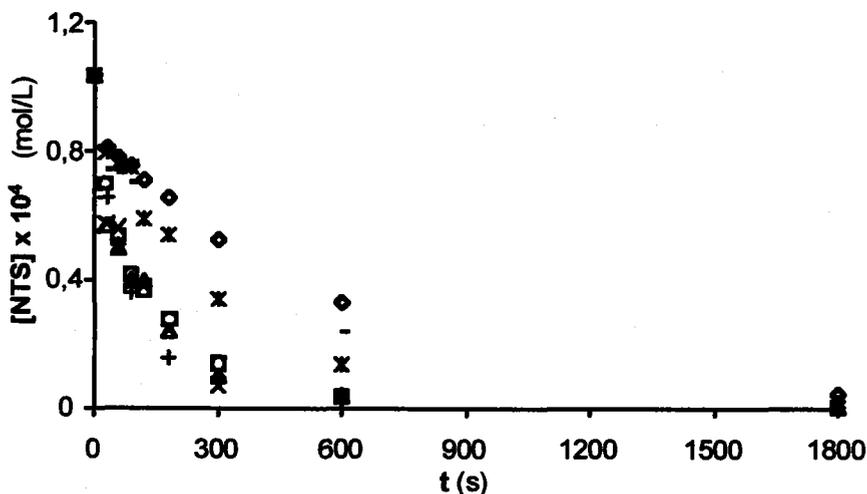


Figura VII-4. Ozonización del NTS en presencia de diferentes carbones activados. pH 2, T 25°C. (◇), sin carbón; (O), Filtrasorb 400; (Δ), Merck; (□), Ceca GAC; (*), Ceca AC40; (x), Norit; (+), Sorbo; (-) Witco.

los electrones π de los planos basales del carbón activado, que pueden actuar como bases de Lewis en disolución acuosa, de acuerdo con la siguiente reacción:



Así, los carbones con mayores características básicas (Sorbo y Norit) se caracterizan por presentar los valores mayores de pH_{PZC} y los menores porcentajes de grupos oxigenados carboxílicos (grupos desactivantes) superficiales. La elevada densidad electrónica en la superficie de estos carbones aumenta sus propiedades reductoras y, por tanto, favorece el ataque del ozono a los mismos, incrementando, de este modo, la descomposición del ozono en radicales libres. Estos resultados son consistentes con los mostrados en la Figura VII-5. En esta Figura se observa la variación en el contenido de grupos funcionales oxigenados del carbón Filtrasorb 400 con el tratamiento con ozono.

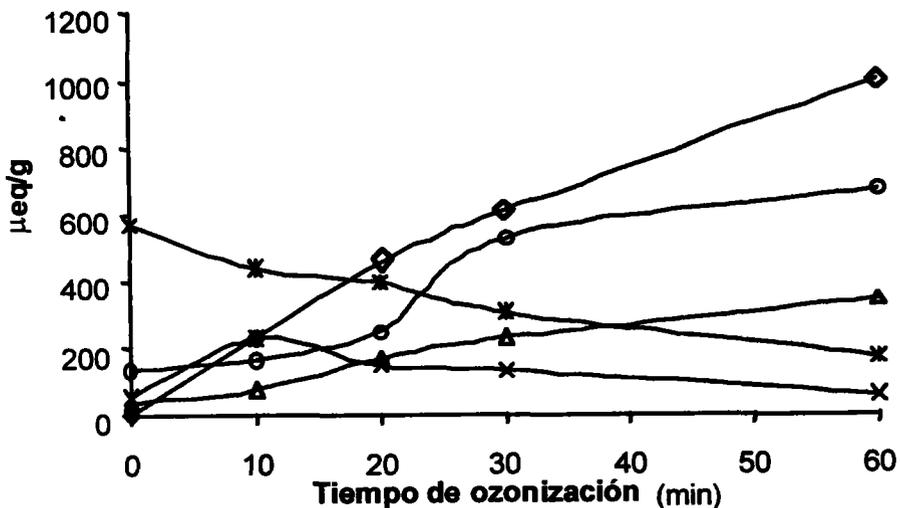


Figura VII-5. Variación en el contenido de grupos funcionales superficiales del carbón Filtrasorb 400 con el tiempo de ozonización. (*), Grupos básicos; (◇), Grupos carboxílicos; (○), Grupos carbonílicos; (Δ), Grupos lactona; (x) Grupos fenólicos.

3.2.4. Eliminación del COT durante el tratamiento de ozonización del NTS

En la Figura VII-6 se ha representado la evolución del COT en función del tiempo de ozonización del NTS en presencia de los carbones activados.

Se observa que todos los carbones activados disminuyen la concentración de COT durante la ozonización del NTS, pero los carbones Norit, Sorbo y Ceca GAC provocan la mayor eliminación del COT. Un aspecto interesante que se debe destacar es el incremento en la concentración de COT, en los casos de los carbones Norit, Merck, Sorbo y Filtrasorb 400, al comienzo del proceso de ozonización. Este comportamiento puede ser debido, como se comentó anteriormente, al ataque electrofílico del ozono a los anillos aromáticos superficiales del carbón, generando subproductos orgánicos solubles.

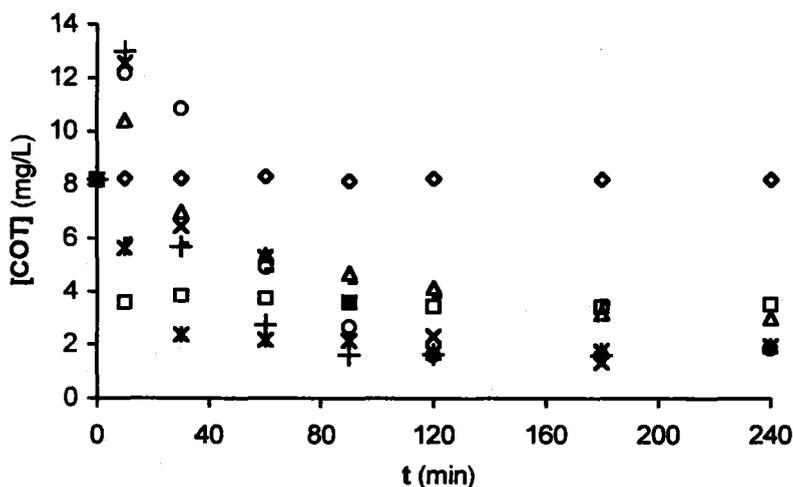


Figura VII-6. Eliminación del COT durante la ozonización del NTS en presencia de los carbones activados. pH 2, T 25°C. (◇), sin carbón; (○), Filtrasorb 400; (Δ), Merck; (□), Ceca GAC; (*), Ceca AC40; (x), Norit; (+), Sorbo; (-) Witco.

presencia del carbón activado; ii) adsorción de los subproductos de ozonización del NTS en el carbón activado.

Con el fin de determinar la contribución de la adsorción y la catálisis, debido a la presencia del carbón activado, al proceso global de eliminación de materia orgánica disuelta, se llevaron a cabo experiencias usando el reactor en modo discontinuo. Para ello, una disolución de NTS fue tratada con ozono durante 25 min, siendo después sometida a desgasificación, durante 5 minutos, para eliminar el ozono disuelto. La concentración de ozono disuelto durante el proceso de desgasificación fue seguida mediante el método de Karman- Índigo. Una vez que el ozono fue eliminado, se procedió a la adición de 0,5 g de carbón activado al sistema, manteniéndose en agitación durante 30 min.

La reducción del COT observada en estas experiencias puede ser considerada, exclusivamente, debida a la adsorción de los subproductos de oxidación del NTS sobre los carbones activados. El conocimiento de la contribución del proceso de adsorción al proceso global de eliminación de materia orgánica permite determinar la contribución del proceso catalítico a la eliminación de la materia orgánica. Para ello, se deberá restar la contribución del proceso de adsorción a la diferencia entre el COT inicial y el final después de 30 min de ozonización del NTS en presencia del correspondiente carbón activado.

En la Tabla VII-5 se presentan los valores de las contribuciones del proceso de adsorción y catalítico al proceso global de eliminación de la materia orgánica para los diferentes carbones. Se puede observar que el carbón Sorbo muestra la mayor contribución catalítica al proceso global de eliminación del COT, indicando que este carbón presenta una gran capacidad para provocar la mineralización de la materia orgánica. Se puede observar que este carbón provoca la eliminación de 2,47 mg/L de materia orgánica

Con el fin de determinar el incremento en la mineralización de la materia orgánica provocado por la presencia del carbón activado en el sistema, mediante determinaciones del carbono inorgánico disuelto (CI), se realizaron experiencias de ozonización del NTS a pH 7. A este pH se favorece la disolución del CO₂ generado por la mineralización de la materia orgánica. Además, en estas condiciones, incluso en ausencia de carbón activado, fue observada una cierta reducción en la concentración de COT y un incremento en el valor del CI. Así, la diferencia entre el CI obtenido en presencia y ausencia del carbón activado en el sistema será una medida del efecto catalítico del carbón activado en la eliminación de la materia orgánica disuelta.

En la Tabla VII-5 se han incluido los valores del incremento en el valor del carbono inorgánico disuelto provocado por la presencia del carbón activado en el sistema (Δ CI), a pH 7. Se puede observar que este incremento es muy similar a los valores de la contribución catalítica del carbón activado al proceso global de eliminación de la materia orgánica discutidos anteriormente. Estos resultados confirman la bondad del método usado para determinar la contribución del proceso catalítico al proceso global de eliminación de materia orgánica.

3.2.5 Influencia de la materia mineral presente en el carbón activado en su capacidad catalítica

3.2.5.1. Efecto de la desmineralización del carbón activado en la velocidad de oxidación del NTS

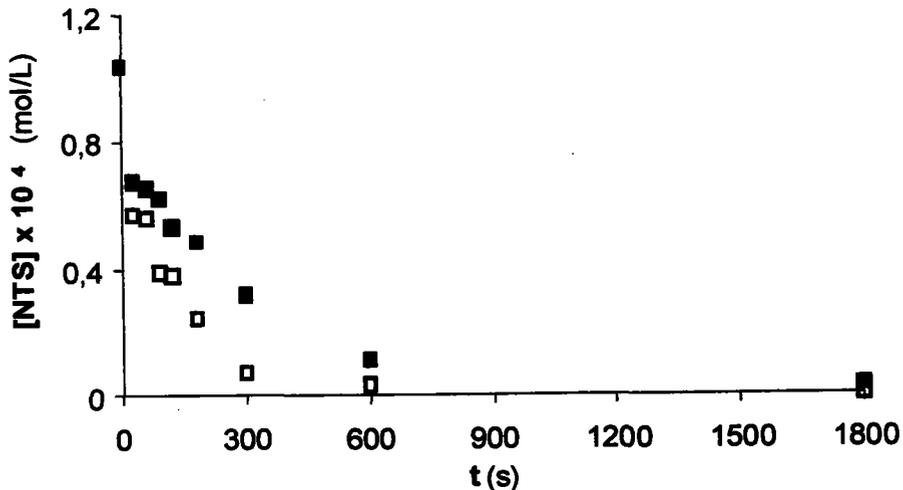


Figura VII-8. Efecto de la desmineralización en la capacidad catalítica del carbón Ceca GAC en la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (□), carbón original; (■), carbón desmineralizado.

En estudios previos, se ha demostrado que el tratamiento de desmineralización de los carbones, usando HCl y HF, no afecta, considerablemente, la concentración de grupos oxigenados superficiales.²⁷ Además, los valores del pH_{PZC} de los carbones desmineralizados, determinados en este trabajo, fueron muy similares a los valores del pH_{PZC} de los carbones originales. Por tanto, la disminución en la velocidad de oxidación del NTS en presencia de los carbones desmineralizados será debida, principalmente, a una reducción en el contenido de la materia mineral.

El incremento de la extensión de las reacciones de ozonización mediante catálisis heterogénea es un aspecto poco estudiado, por lo que, aún en la actualidad, existe mucha incertidumbre acerca del mecanismo por el cual los metales provocan la descomposición del ozono en medio acuoso. De entre todos los metales, el Mn ha sido el más estudiado.

Figura AVII-13). En todos los casos, la eficacia del sistema ozono/carbón activado en la eliminación de materia orgánica de la disolución se ve reducida al usar carbones sometidos al tratamiento de desmineralización.

En la Figura VII-9 se puede observar que se produce una disminución en la mineralización de la materia orgánica al usar el carbón desmineralizado. La ausencia de centros metálicos capaces de descomponer el ozono, provoca una reducción en la concentración de radicales hidroxilo en disolución (que son los responsables de la mineralización de la materia orgánica).

Al igual que en el caso anterior, fueron realizados experimentos a pH 7 para determinar el ΔCl , y así, poder observar el incremento en la mineralización de la materia orgánica provocado por la presencia del carbón activado desmineralizado en el sistema (Tabla VII-6).

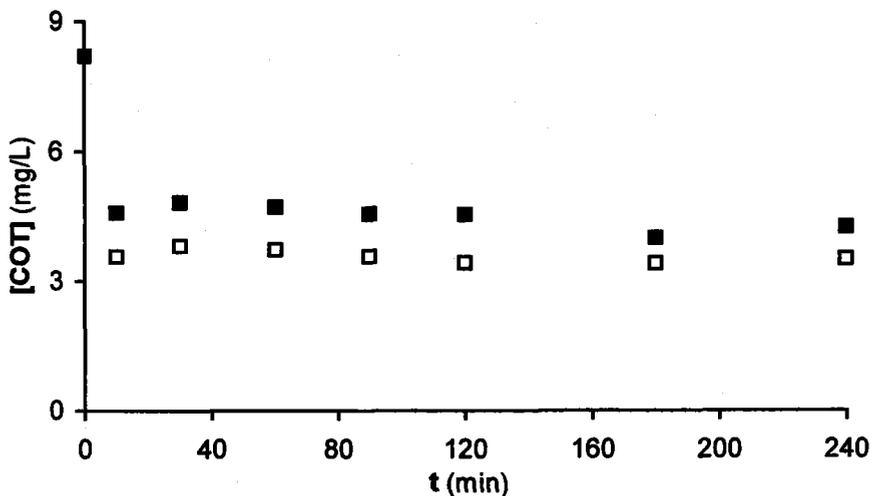


Figura VII-9. Efecto de la desmineralización del carbón Ceca GAC en la eliminación de COT durante la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (□), carbón original; (■), carbón desmineralizado.

implicados en la generación de subproductos orgánicos solubles; sin embargo, la eliminación de estos subproductos, durante el proceso de ozonización del carbón en medio acuoso, también está potenciada en el caso del carbón original (Figura VII-10). Los resultados obtenidos para el resto de carbones fueron muy similares, y se encuentran recogidos en el Apéndice (Figuras AVII-14 – AVII-19).

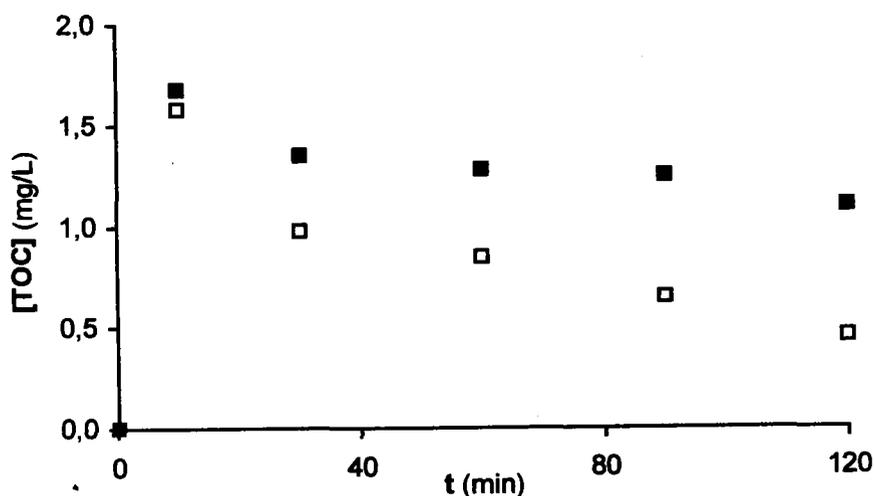


Figura VII-10. Evolución del COT durante la ozonización del carbón Ceca GAC en disolución acuosa. pH 2, T 25 °C. (□), carbón original; (■), desmineralizado.

3.2.6 Evaluación de la capacidad catalítica del carbón activado durante el proceso de ozonización

3.2.6.1. Influencia del tiempo de ozonización del carbón activado en la velocidad de ozonización del NTS

grupos básicos y un aumento de la concentración de grupos ácidos superficiales. A 120 min de ozonización se produce un notable descenso de su área superficial (S_{N_2}).

En la Figura VII-11 se exponen los resultados obtenidos al ozonizar el NTS en presencia de las tres muestras de carbón. Se puede observar que la degradación del NTS en presencia del carbón activado F10 y F120 es mucho más lenta que en presencia del carbón original, F. Estos resultados indican que el aumento del número de grupos ácidos, fundamentalmente carboxílicos, en la superficie del carbón activado, debido a la ozonización del carbón, provoca una disminución en sus propiedades catalíticas. Ello es debido al hecho de que los grupos ácidos superficiales son grupos atrayentes de electrones, por lo que al aumentar el número de estos grupos en la superficie del carbón, disminuye la densidad electrónica del plano basal del mismo y, por tanto, su reactividad frente al ozono.

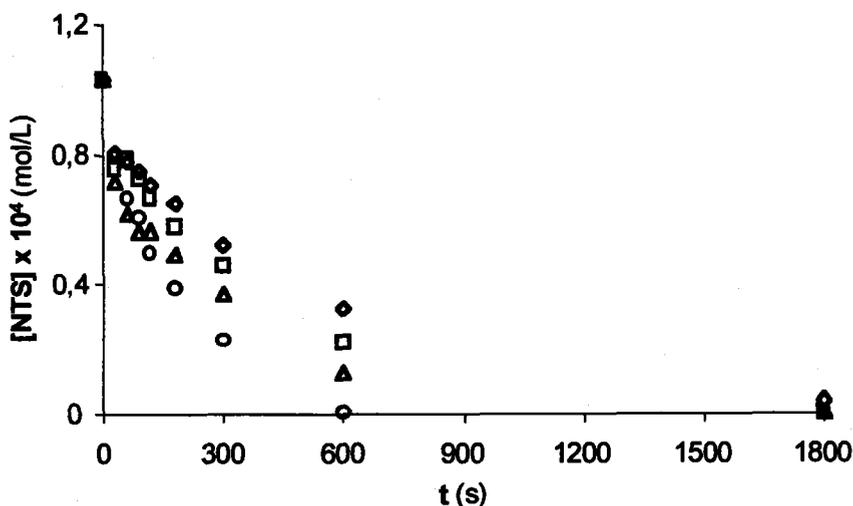


Figura VII-11. Influencia del tiempo de ozonización del carbón activado Filtrasorb 400 en la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (◇), sin carbón; (○), F; (Δ), F10; (□), F120.

Cuando la ozonización del NTS se lleva a cabo en presencia de F y F10, se observa un incremento en COT al comienzo del proceso. La materia orgánica que hace aumentar el COT procede del ataque del ozono a las muestras de carbón, como ponen de manifiesto los datos de la Figura VII-13, donde se representa la variación del COT en los experimentos de ozonización realizados en ausencia de NTS; por tanto, el COT representado en la Figura VII-13 corresponde, exclusivamente, a los productos orgánicos obtenidos por ataque del ozono al carbón. De nuevo se comprueba que la extensión del ataque disminuye en el orden $F > F10 > F120$.

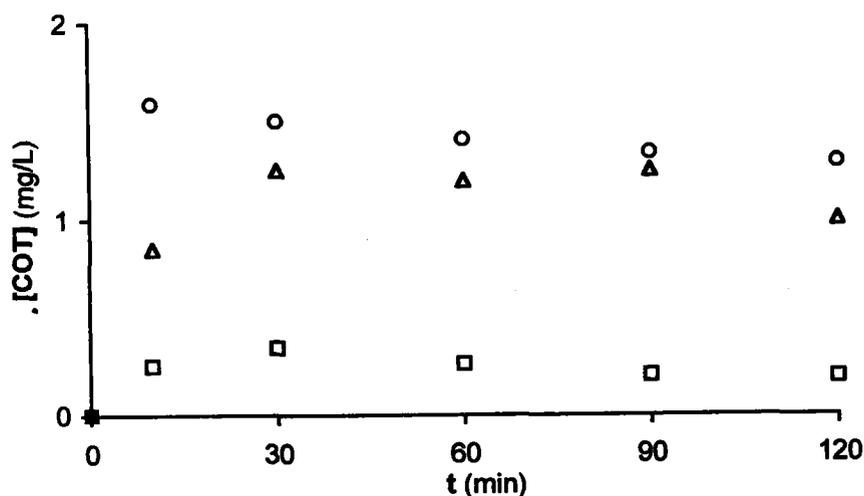


Figura VII-13. Evolución del COT durante la ozonización en presencia de las muestras de carbón. (○), F; (Δ), F10 y (□), F120 y ausencia de NTS.

Al igual que se comentó anteriormente, la disminución del COT con el tiempo de tratamiento del NTS, observada en la Figura VII-12, en los tres procesos llevados a cabo en presencia de carbón, se debe a la intervención de dos fenómenos simultáneos: i) adsorción sobre el carbón activado de los subproductos de oxidación del NTS; ii)

sino también para la adsorción de los compuestos orgánicos sulfonados generados como subproductos de la oxidación del NTS.

Tabla VII-8. Influencia de la ozonización del carbón activado en el incremento del carbono inorgánico disuelto generado durante la ozonización de NTS

Tiempo (min)	ΔCI (mg/L)		
	F	F10	F120
0	0,00	0,00	0,00
10	2,00	0,56	0,15
30	1,17	0,42	0,00
60	1,04	0,31	0,00
90	1,00	0,21	0,00
120	0,96	0,20	0,00
180	1,02	0,32	0,00
240	0,79	0,30	0,00

En el Capítulo III se observó que, después de 60 min de tratamiento del NTS con ozono, solamente un 42% de los grupos sulfónicos se habían transformado en sulfatos. Ésto indica que, durante este proceso de degradación, se forman compuestos orgánicos sulfónicos altamente estables al proceso de oxidación con ozono.

Al pH de la ozonización ($pH \cong 2$), el carbón F120, prácticamente, no presenta carga ($pH_{PZC} = 2,5$); sin embargo, los carbones F ($pH_{PZC} = 8,82$) y F10 ($pH_{PZC} = 5,96$) presentan carga positiva. Este hecho hace que, para los carbones F y F10, sea posible el

A continuación analizaremos la evolución de dicha genotoxicidad, durante el tiempo de tratamiento, al llevar a cabo la ozonización de los ácidos naftalénsulfónicos en presencia de carbón activado. En el Capítulo III se mostró que al llevar a cabo la ozonización de los ácidos naftalénsulfónicos, los subproductos obtenidos al comienzo del tratamiento presentaban mayor actividad genotóxica que el producto inicial, especialmente en el caso del NS. En la Figura VII-14, se puede observar que la adición de una pequeña cantidad de carbón activado al sistema provoca la disminución de la genotoxicidad de los subproductos de oxidación del NS. Ésto puede ser debido a la adsorción de algunos de los subproductos de oxidación sobre el carbón activado, así como al hecho de que los subproductos generados por el ataque de los radicales libres, generados por la interacción ozono-carbón activado, a las moléculas de ácido naftalén sulfónico presenten menor genotoxicidad que los generados por reacción directa entre el ozono y los ácidos naftalénsulfónicos.

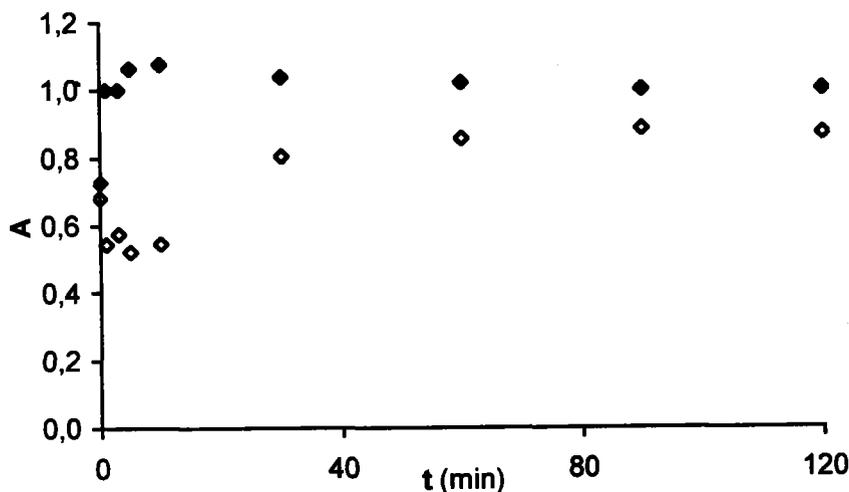


Figura VII-14. Evolución de la genotoxicidad durante la ozonización del NS. pH 2, T 25 °C. (◇), sin carbón; (◆), con carbón Filtrasorb 400.

1. Un incremento en los grupos oxigenados superficiales. La presencia de estos grupos provocaría una disminución de su actividad catalítica a medida que el tiempo de tratamiento aumenta.
 2. Un aumento en el COT al inicio de la reacción de ozonización, particularmente en el caso de carbones de carácter básico.
- ◆ La materia mineral presente en los carbones activados juega un papel catalítico muy importante, aumentando la velocidad de oxidación del NTS y la eliminación del COT, contribuyendo a la mineralización de la materia orgánica.
 - ◆ A medida que se produce la oxidación del carbón activado por acción del ozono, sus propiedades catalíticas se ven disminuidas debido a un incremento en el número de grupos funcionales oxigenados superficiales de carácter ácido. Estos grupos funcionales (grupos atrayentes de electrones), disminuyen las propiedades reductoras del carbón activado y, por tanto, su reactividad frente al ozono, evitando la descomposición del mismo en fase acuosa.
 - ◆ La presencia del carbón activado, junto con el O_3 , en el sistema provoca una disminución en el COT y en la genotoxicidad de los compuestos de degradación de los ácidos naftalensulfónicos. Estos resultados indican la gran eficacia depuradora de este novedoso sistema.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Andreozzi R., Caprio V., Insola A. y Marotta R., "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today*, **53**, 51-59, 1999.

14. Bader H. y Hoigné J., "Determination of ozone in water by the indigo method", *Wat. Res.* **15**, 449-456, 1981.
15. Morgan M.E., Jenkins R.G. y Walker P.L., "Inorganic constituents in American lignites", *Fuel*, **60**, 189-193, 1981.
16. Ferro-García M.A., Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I. y Moreno-Castilla C., "Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solution and their effect on the removal of Cr(III) ions", *Langmuir*, **14**, 1880-1886, 1998.
17. Mazza G., "Bacillus subtilis "rec Assay" Test with isogenic strains", *Appl. And Environ. Microb.*, **43**, 177-184, 1982.
18. Biniak S., Szymanski S., Siedlewski J. y Swiatkowski A., "The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups", *Carbon*, **35**, 1799-1810, 1997.
19. Legrini O., Oliveros E. y Braun A.M., "Photochemical processes for water treatment", *Che. Rev.*, **93**, 671-725, 1993.
20. Andrezzi R., Insola A., Caprio V., Marotta R. y Tugano V., "The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic ozonation in aqueous solution", *Appl. Catal. A: General*, **138**, 75-81, 1996.
21. 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, 227-405, 2001
22. Fabish T.J. y Schleifer D.E., "Surface chemistry and the carbon black work function", *Carbon*, **22**, 19-38, 1984.
23. Papirer E., Li S. y Connet J.B., "Contribution to the study of basic surface groups on carbons", *Carbon*, **25**, 243-247, 1987.
24. Al Hayek N., Legube B. y Doré M., "Ozonation catalytique (Fe(III)/Al₂O₃) du phenol et de ses produits d'ozonation", *Environ. Technol. Letters*, **10**, 415-426, 1989.

Capítulo VII.

Apéndice

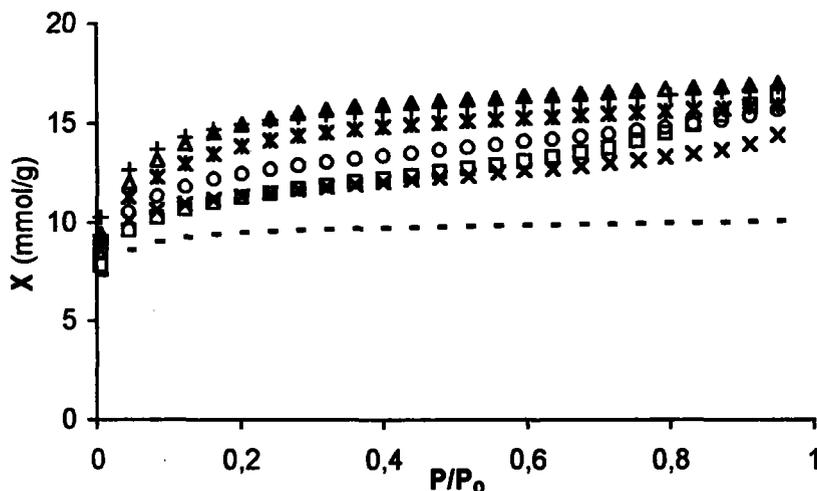


Figura AVII-1. Isotermas de adsorción de N₂. (O), Filtrasorb 400; (Δ), Merck; (□), Ceca GAC; (*), Ceca AC40; (x), Norit; (+), Sorbo; (-) Witco.

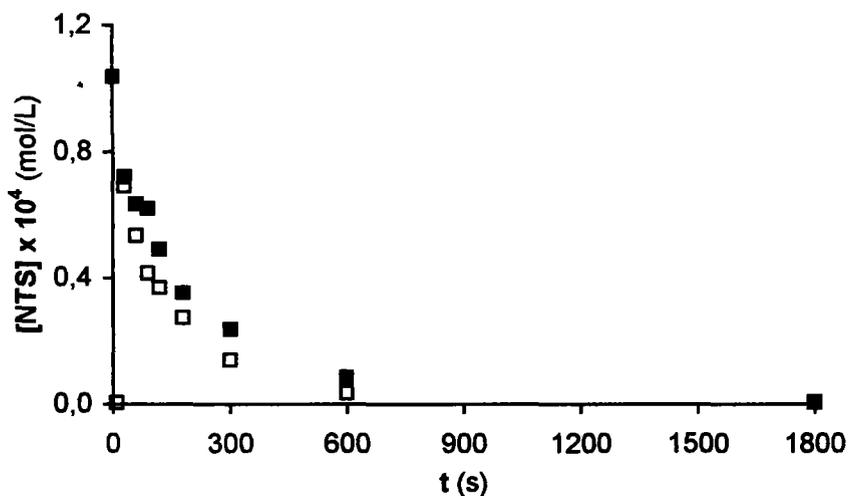


Figura AVII-2. Efecto de la desmineralización en la capacidad catalítica del carbón Filtrasorb 400 en la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

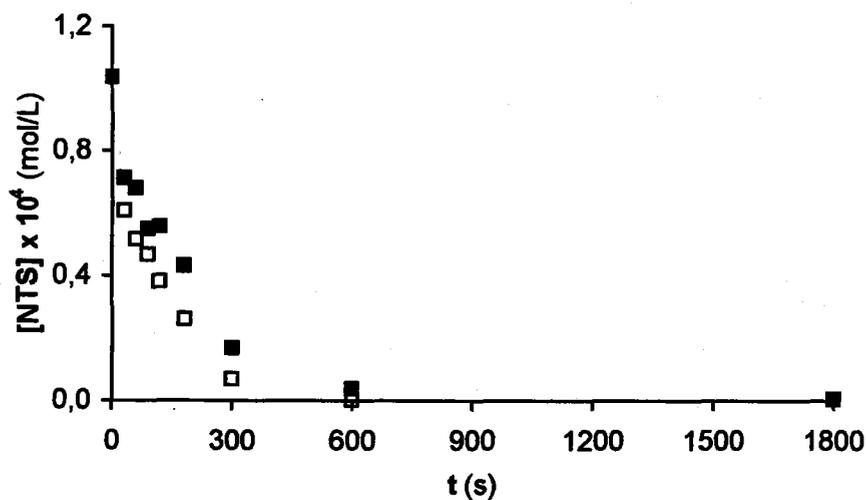


Figura AVII-5. Efecto de la desmineralización en la capacidad catalítica del carbón Norit en la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

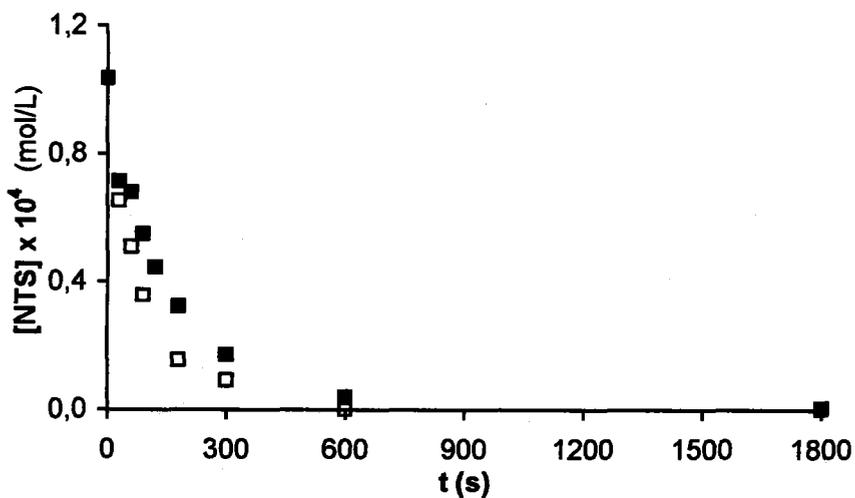


Figura AVII-6. Efecto de la desmineralización en la capacidad catalítica del carbón Sorbo en la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

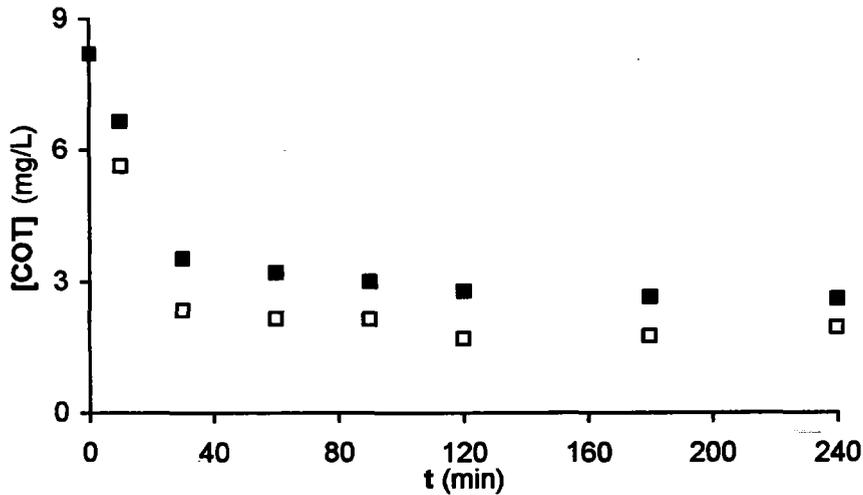


Figura AVII-9. Efecto de la desmineralización del carbón Ceca AC40 en la eliminación de COT durante la ozonización del NTS en la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

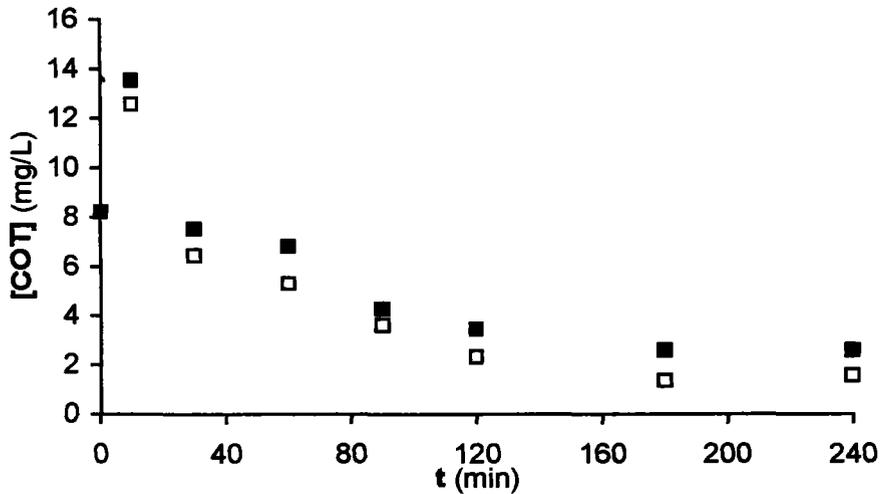


Figura AVII-10. Efecto de la desmineralización del carbón Merck en la eliminación de COT durante la ozonización del NTS en la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

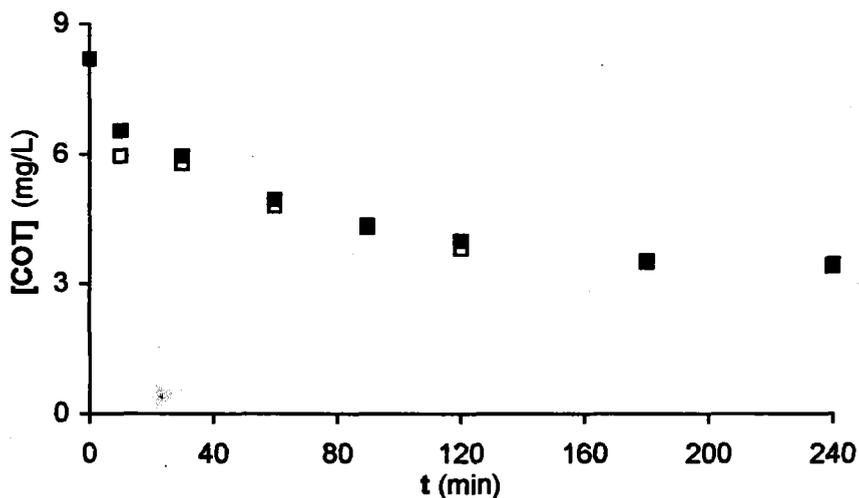


Figura AVII-13. Efecto de la desmineralización del carbón Witco en la eliminación de COT durante la ozonización del NTS en la ozonización del NTS. pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

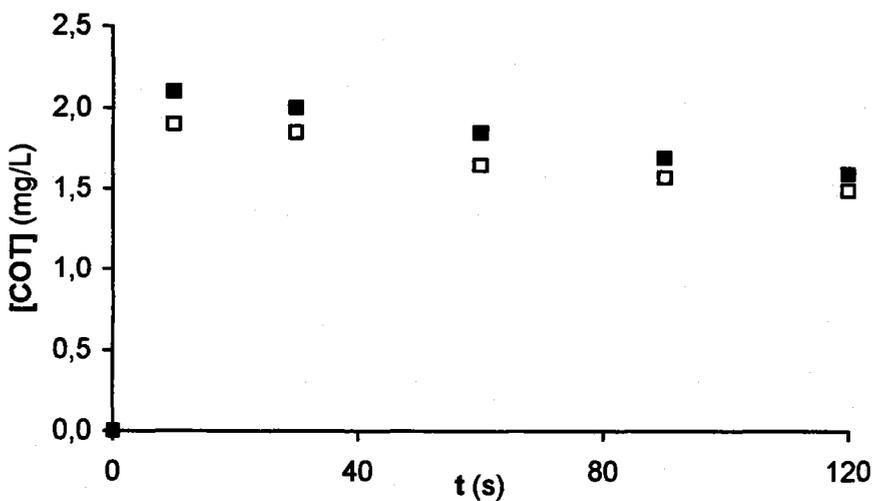


Figura AVII-14. Evolución del COT durante la ozonización del carbón Filtrasorb 400. pH 2, pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

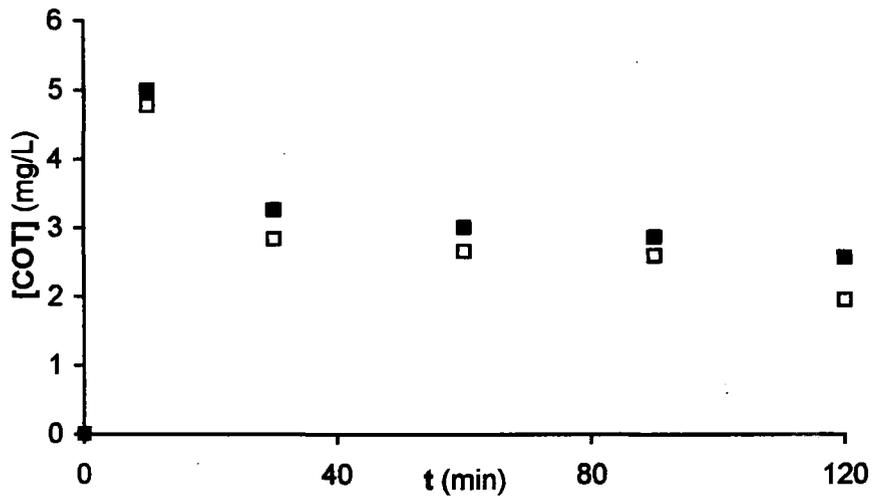


Figura AVII-17. Evolución del COT durante la ozonización del carbón Norit. pH 2, pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

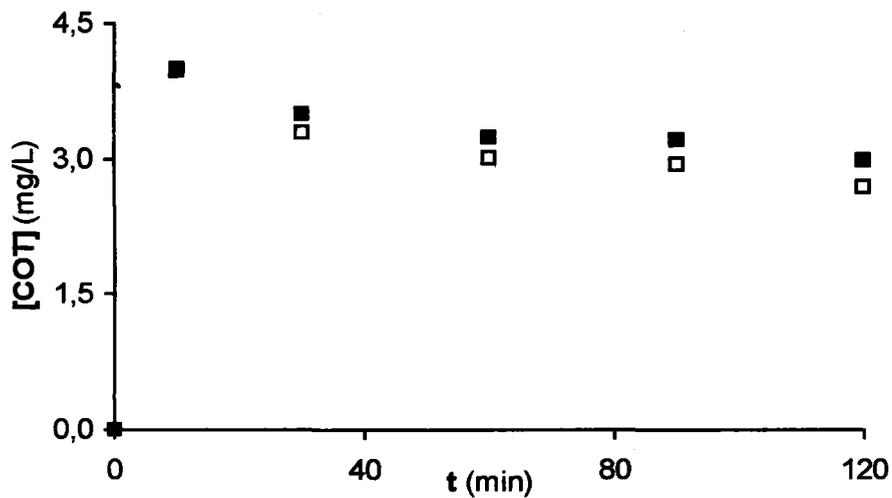


Figura AVII-18. Evolución del COT durante la ozonización del carbón Sorbo. pH 2, pH 2, T 25 °C. (□), original; (■), desmineralizado.

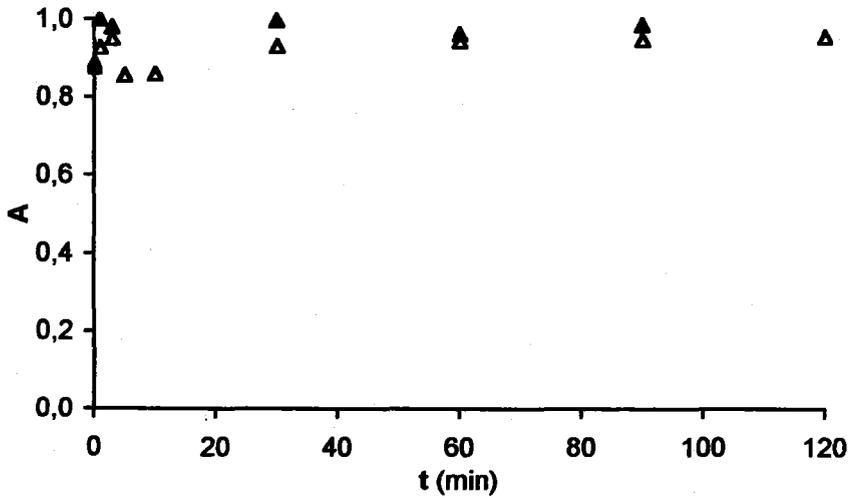


Figura AVII-21. Evolución de la genotoxicidad durante la ozonización del NTS. pH 2, T 25°C. (Δ), original; (\blacktriangle), desmineralizado.