

# Estudio de las limitaciones de transferencia de materia y del fenómeno de espumación en la ozonización del tensoactivo LAS

Cristina Rodríguez Varona<sup>1</sup>, José Ignacio Lombraña<sup>1</sup>, Ana De Luis<sup>2</sup>, Josu Sanz<sup>3</sup>

1- Dpto. Ingeniería Química. Facultad de Ciencia y Tecnología (UPV/EHU). Apdo. 644. 4808

Bilbao. Teléfono: 94 601 2512. Fax: 94 601 3500. Email: [ji.lombrana@ehu.es](mailto:ji.lombrana@ehu.es) (\*)

2- Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica de Minas y de Obras (UPV/EHU). Bilbao.

3- Departamento Didáctica de la Matemática y las Ciencias Experimentales. Escuela Universitaria de Magisterio de San Sebastián (UPV/EHU).

## Resumen

El ozono es un oxidante muy empleado en el tratamiento de tensoactivos como el LAS, pero presenta inconvenientes como su baja difusión en el medio de reacción. En el caso del LAS, este problema se agrava por su fuerte poder espumante.

En análisis previos se observó que la limitación de la transferencia de materia se da solo en los primeros instantes de la reacción y que el poder espumante es mínimo a pH de 6.

En el presente trabajo se ha realizado un estudio del efecto de ambos fenómenos sobre la degradación primaria y secundaria del LAS, así como sobre su mineralización.

## Abstract

The ozone is an oxidizer very used in the treatment of surfactants as LAS, but presents disadvantages as its low diffusion in the reaction medium. In case of LAS, this problem worsens for its strong foaming.

In previous analyses was observed that the limitation of the mass transfer is given only in the first instants of the reaction and that the foaming is minimal at pH 6.

In the present work a study of the effect of both phenomena on the primary and secondary degradation of LAS, as well as on its mineralization was made.

## 1. Introducción

Los Procesos de Oxidación Avanzada son eficaces en el tratamiento de contaminantes orgánicos, siendo el ozono un agente oxidante muy empleado debido a los buenos resultados mostrados en el tratamiento, entre otros, de colorantes y tensoactivos como el aquí estudiado, el ácido alquilbencensulfónico lineal (LAS) (Ikehata et al. 2004). A pesar de la eficacia mostrada, la ozonización presenta inconvenientes como es el de trabajar en medios heterogéneos condicionados por la solubilidad y difusión del agente oxidante gaseoso en el medio líquido de reacción (Tiwari G & Bose, 2007). Estos problemas se agravan considerablemente cuando, además, el compuesto a tratar presenta un fuerte poder espumante como puede ser el caso de los tensoactivos (Diaz et al., 2002). Los dos inconvenientes expuestos, se han estudiado a pHs ácidos, neutros y básicos, por ser ésta una de las variables más influyentes en ambos.

En análisis previos de la ozonización de LAS, se realizó el correspondiente estudio sobre las limitaciones cinéticas debidas a la transferencia de materia del agente oxidante gaseoso en el medio de reacción. Así, se estudiaron los diferentes regímenes de control en la oxidación del LAS, delimitando las zonas de control en los experimentos realizados a distintos pHs. Se concluyó que a pHs básicos existía un periodo de control de la transferencia de materia en los primeros 8 minutos de reacción de un total de 60 y a pHs neutros y ácidos ese periodo se reducía a 2 minutos. En las etapas subsiguientes, donde el control es de la reacción química, se aprecia una acumulación de ozono en el líquido hasta alcanzar un estado estacionario.

Debido al claro control de la reacción en el sistema de este trabajo, también se planteó el estudio de las dos posibles maneras de producirse la oxidación del LAS, la molecular y la radicalaria. Así, se desglosó el proceso conjunto de eliminación de LAS, definido a través de una pseudoconstante de primer orden, en dos vías de oxidación caracterizadas por sus correspondientes pseudoconstantes cinéticas. A pHs básicos predomina la vía radicalaria y a pHs ácidos la molecular.

En otro estudio posterior se investigó la influencia del pH de reacción sobre el poder espumante del sistema. Así, se planteó un modelo cinético de eliminación de LAS, teniendo en cuenta que la desaparición global del contaminante es debida a tres fenómenos: la espumación y oxidación, que suponen una disminución de la concentración en el medio líquido, junto con el fenómeno de redisolución que supone un aporte de LAS al mismo. De esta manera se vio que las condiciones más favorables para la no formación de espuma eran los pHs cercanos a 6.

De todos los estudios previos comentados, destaca la importancia de monitorizar el pH por su efecto sobre factores como la transferencia de materia, el mecanismo predominante en la oxidación y la espumación. En este trabajo se analizan la influencia del pH sobre la degradación de LAS, a nivel primario, a nivel secundario y, por último, a nivel de mineralización, relacionándolo con los fenómenos de control, de mecanismo y de espumación previamente estudiados.

## **2. Metodología**

La experimentación se lleva a cabo con 10 litros de disoluciones de 50 mg/L de LAS. El LAS es de Mira Lanza SpA (Gruppo Benckiser Italy) y tiene una pureza del 96%.

La ozonización del LAS se llevó a cabo en una planta piloto a escala de laboratorio. Los elementos principales de la planta son un generador de ozono y un reactor de acero inoxidable de 30 litros de capacidad. El generador de ozono, modelo Triogen LAB2B, se alimenta con una corriente de oxígeno de 3,79 L/min, que da una concentración de ozono en el gas de 30 mg/L y un consumo de ozono de 6,82 g/h.

El ozono disuelto se midió mediante una sonda modelo Rosemount Analytical 499A OZ-60, integrado en un modelo de Rosemount Analytical Solu Comp II, que incluye sondas de pH y temperatura. El ozono en el gas se determina por fotometría UV (SIR S-5014-AC).

La concentración de LAS se determinó por HPLC utilizando una columna de fase inversa Kromasil 100 C4 5  $\mu$ m 150 x 4,6 mm. Se empleó como fase móvil acetonitrilo-agua (50:50, v/v), que contiene 0,1 M de perclorato de sodio, con flujo de 1,0 mL/min. La longitud de onda del detector de UV se ajustó a 220 nm (absorbancia máxima de LAS).

La degradación secundaria se mide por absorción atómica a 220 nm con un espectrofotómetro PERKIN ELMER Lambda 10 UV/Visible y la mineralización mediante un Analizador de Carbono Orgánico Total TOC-VCSN/CSH Shimadzu.

## **3. Resultados y discusión**

La degradación del LAS se analiza en base a los diferentes niveles de degradación: oxidación primaria, degradación secundaria, relativa a la formación de compuestos de reacción que poseen las mismas características de absorción que el LAS, y grado de mineralización final. La variable de operación estudiada ha sido el pH, por su importancia tanto en la oxidación, como en la formación de espumas.

### 3.1. Degradación primaria

La degradación primaria de los LAS se ha estudiado suponiendo un modelo cinético de pseudo-primer orden ( $k_{ap}$ ) para la eliminación del LAS.

Como se aprecia en la Tabla 1 la velocidad de eliminación de LAS aumenta al basicarse el medio de reacción. Esto concuerda con que a pH básicos se presenta con mayor intensidad el ataque radicalario del ozono al contaminante, reacción que se desarrolla de forma más rápida y menos selectiva.

**Tabla 1.** Constantes aparentes de degradación del LAS para los experimentos realizados a diferentes valores de pH

pH inicial	$k_{ap}(\text{min}^{-1})$
3,5	0,059
6,0	0,075
10,5	0,150

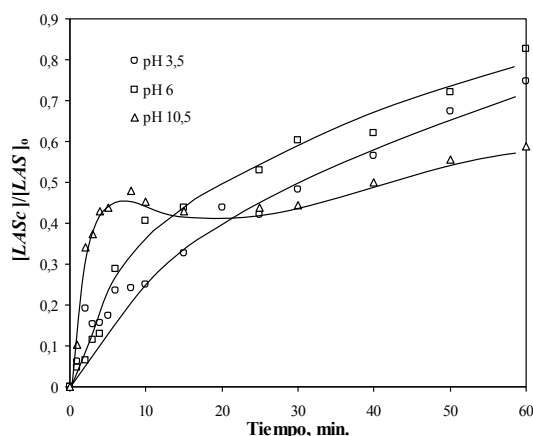
### 3.2. Degradación secundaria.

Para la degradación del LAS se ha propuesto el siguiente esquema:



Donde la molécula inicial de LAS da lugar a la formación de intermedios con color LAS<sub>C</sub>, que se determinan por espectrofotometría, y se contabiliza en equivalentes de LAS.

Estos intermedios darían paso a otra degradación más avanzada donde se formarían intermedios sin color, LAS<sub>sc</sub>. Por último se ha considerado un último estadio de degradación en el que se contabiliza la mineralización del LAS.



**Figura 1.** Formación de LAS<sub>c</sub> a partir de la degradación de 50 mg/L de LAS inicial a pH 3,5, 6 y 10,5 y caudal de ozono de 6,82 g/h.

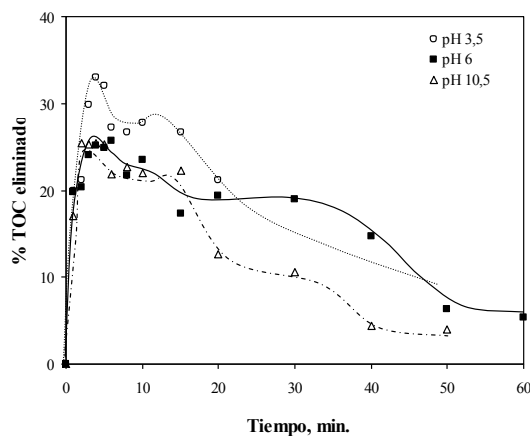
En la Figura 1 pueden observarse dos tendencias en la evolución de los LAS coloreados, una, que es similar en los experimentos a pH 3,5 y 6, donde la variación de pH a lo largo de la reacción no es muy grande y la vía de ataque del ozono será preferiblemente molecular y donde los intermedios coloreados alcanzan el 80% al final de la reacción. Otra, para pHs básicos, donde al inicio de la reacción la formación de compuestos coloreados es máxima, a pesar de existir control de transferencia de materia. Esto es debido a la predominancia del ataque radicalario y al efecto de la espumación. A partir del

minuto 10, el pH del medio de reacción está por debajo de 6 con lo que se ralentiza esa formación de intermedios, además de producirse una redisolución de espumas, siendo al final de la reacción la concentración de los mismos, menor que en el resto de experimentos ensayados.

### 3.3. Mineralización

En este caso se observa que en los primeros 10 minutos de reacción, se produce una aparente mineralización de hasta un 30%, pero esto solo es aparente y es fruto de la espuma formada que hace que parte del COT se encuentre retenido en las espumas (que son máximas a pHs ácidos), pareciendo así que ha sido eliminado. Posteriormente, al redisolverse esas espumas, se observa un aumento en el COT en disolución que explica la tendencia mostrada en la Figura 2 durante los primeros 10-15 minutos. Considerando los puntos iniciales y finales de la reacción, la mineralización para los tres ensayos a diferentes pH, es la misma, aproximadamente un 5-8%, un valor muy bajo que indica la formación de compuestos intermedios menos degradables y más recalcitrantes.

A pesar de que la desaparición del LAS inicial y compuestos similares es más rápida en medio básico, no se han obtenido mejoras sustanciales en el rendimiento de mineralización.



**Figura 2.** Mineralización de una concentración de LAS inicial de 50 mg/l pH 3,5, 6 y 10,5 y caudal de ozono de 6,82 g/h.

### Agradecimientos

A la Agencia Vasca del Agua (URA), a la Comunidad de Trabajo de los Pirineos (proyecto CTP11-P15) y a la Universidad del País Vasco (UFI 11/39 UPV/EHU).

### Referencias

- Ikehata K., Gamal M. (2004) Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review *Ozone: Sci & Eng* 26, 327-343.
- Tiwari G., Bose P. (2007) Determination of ozone mass transfer coefficient in a tall continuous flow counter-current bubble contactor process, *Chem. Eng. J.* 132, 215-225.
- Diaz M.E., Law S.E., Birt D.M. (2002) Microbiological benefits of removing foam formed after UV-enhanced ozonation of poultry-processing chiller water for recycling. *Journal of Food Science* 67, 1036-1042.