

## RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son componentes altamente tóxicos y cancerígenos. La combustión de combustibles fósiles es la principal fuente de emisiones de PAHs, así como de los vertidos de petróleo crudo o refinado. De aquí radica la importancia de tratar y eliminar, en la medida que sea posible, estos compuestos. Los PAHs son biodegradables, pero son necesarios largos períodos de tiempo, que podrían conllevar una propagación de la contaminación que llegarían a afectar a las aguas subterráneas perjudicando de esta manera el medio ambiente y la salud humana.

Uno de los sistemas de tratamiento más efectivos para la recuperación de suelos y aguas subterráneas contaminados por PAHs son la instalación de barreras permeables reactivas (PRBs) en el subsuelo. Estas se rellenan con un material reactivo oxidante que transforme los contaminantes a productos inocuos o menos tóxicos, o bien con un material adsorbente que retenga los PAHs. En este proyecto se pretende analizar y revisar a escala de laboratorio sistemas de tratamiento de adsorción con carbón activo y resina para poder simular la acción de las barreras.

En el laboratorio se han realizado estudios de adsorción en Batch para poder determinar las isotermas de adsorción para cada material y para 6 PAHs diferentes (acenafteno, antraceno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno y pireno). También se han realizado pruebas en continuo para determinar la cinética de adsorción para cada PAH (comparando con modelos matemáticos), y pruebas en columna para simular un escenario de circulación del contaminante a través del medio adsorbente. Finalmente se ha hecho un tratamiento de elución de las columnas para poder así regenerar el material adsorbente.

Las conclusiones a las que se han llegado, es que el carbón activo es más efectivo que la resina para adsorber, pero la resina necesita menos tiempo para ello. Sin embargo, la resina en las eluciones mostró tener una capacidad de recuperación mucho mayor que la del carbón activo.





## SUMARIO DE LA MEMORIA

RESUMEN	pg. 1
SUMARIO	pg. 3
INDICE DE FIGURAS	pg. 6
INDICE DE TABLAS	pg. 8
0 INTRODUCCIÓN	pg. 10
0.1    Objetivos del proyecto	pg. 10
0.2    Alcance	pg. 10
1 PAHs: NIVELES, LOCALIZACIÓN, ORIGEN	pg. 11
2 TRANSPORTE SUBTERRÁNEO DE SUSTANCIAS CONTAMINANTES	pg. 14
2.1    El ciclo hidrológico	pg. 14
2.2    El flujo de las aguas subterráneas	pg. 14
2.3    Mecanismos de transporte de sustancias contaminantes	pg. 15
2.4    Traslado no idealizado (real) de sustancias contaminantes	pg. 16
3 DESTINO DE LAS SUSTANCIAS CONTAMINANTES EN EL SUBSUELO	pg. 17
3.1    El medio subterráneo	pg. 17
3.2    Procesos de frenado	pg. 18
3.3    Procesos de atenuación	pg. 21
3.3.1    Reducción y oxidación química	pg. 21
3.3.2    Reducción y oxidación biológica	pg. 22
3.3.3    Hidrólisis	pg. 22
3.3.4    Volatilización	pg. 23
3.4    Aumento de la movilidad	pg. 23



3.5	División en fase inmisible	pg. 23
4	BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES (PRBs)	pg. 25
4.1	Tipos de barreras y material	pg. 26
4.1.1	Eliminación de componentes aromáticos por la acción de componentes que liberan oxígeno	pg. 28
4.1.2	Eliminación de componentes orgánicos mediante adsorción	pg. 29
4.1.3	Eliminación de contaminantes mediante precipitación	pg. 30
4.1.4	Eliminación de contaminantes mediante volatilización y biodegradación	pg. 30
4.2	Características hidráulicas y geoquímica	pg. 31
4.2.1	Caracterización del emplazamiento	pg. 31
4.2.2	Caracterización hidrogeológica	pg. 32
4.2.3	Caracterización de la contaminación	pg. 33
4.2.4	Aspectos microbiológicos	pg. 34
4.3	Ventajas e inconvenientes	pg. 35
4.4	Estudios de diseño de las PRB adsorbentes	pg. 36
4.4.1	Estudios en laboratorio	pg. 36
4.4.2	Estudios Batch	pg. 36
4.4.3	Estudios en columna	pg. 37
4.4.4	Metodología del test en columna	pg. 37
4.4.5	Interpretación de los datos	pg. 38
4.4.6	Determinación del tiempo de residencia en las PRB	pg. 38
4.4.7	Estudios complementarios	pg. 39
4.5	Tecnologías de perforación (instalación y construcción)	pg. 39
4.5.1	Métodos de construcción	pg. 40
4.6	Construcción de barreras reactivas	pg. 40
4.6.1	Construcción de barreras reactivas usando tecnología tradicional	pg. 41
4.6.2	Construcción de biobarreras	pg. 41



5	EVALUACIÓN ECONÓMICA	pg. 43
5.1	Análisis del coste de métodos de remediación de aguas subterráneas mediante sistemas de barreras reactivas permeables; comparación con el sistema de bombeo y tratamiento	pg. 43
5.1.1	Características y propiedades de los contaminantes	pg. 44
5.1.2	Diseño del sistema y factores de operación	pg. 44
5.1.3	Control de la fuente de contaminación	pg. 45
5.1.4	Factores hidrogeológicos	pg. 45
5.1.5	Extensión de la contaminación	pg. 45
5.1.6	Objetivos de remediación	pg. 45
6	PARTE EXPERIMENTAL: EVALUACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ADSORCIÓN DE PAHs	pg. 46
6.1	Introducción	pg. 46
6.2	Diseño de experimentos	pg. 47
6.2.1	Carbón activo F 400	pg. 48
6.2.2	Resina MN-200	pg. 48
6.3	Propiedades de los PAHs	pg. 49
6.4	Fundamentos de funcionamiento del espectrofotómetro	pg. 50
6.5	Caracterización de PAHs	pg. 51
6.6	Calibración	pg. 52
6.7	Obtención de las curvas de carga: isotermas de adsorción	pg. 54
6.8	Modelización del equilibrio de adsorción	pg. 61
6.8.1	Modelo de Langmuir	pg. 61
6.8.2	Modelo de Freundlich	pg. 65
6.9	Estudio de la influencia de la utilización de acetonitrilo en la preparación de disoluciones	pg. 70
6.10	Estudio de la cinética de adsorción	pg. 71
6.10.1	Mecanismo General de la Adsorción	pg. 71
6.10.2	Estudio de las cinéticas de adsorción de cada PAH	pg. 72
6.11	Adsorción en columnas	pg. 78
6.12	Elución de las columnas	pg. 78
6.13	Discusión de resultados	pg. 79



6.13.1	Isotermas de adsorción: Langmuir y Freundlich	pg. 79
6.13.2	Estudio de la influencia de la utilización de acetonitrilo en la preparación de disoluciones	pg. 80
6.13.3	Estudio de la cinética de adsorción	pg. 80
6.13.4	Adsorción y elución de columnas en continuo	pg. 80
6.13.5	Estudio de las relaciones entre características de los PAHs	pg. 81
6.13.6	Comparativa de los valores obtenidos experimentalmente con otros valores de bibliografía	pg. 83
6.13.7	Correlación de la carga máxima de adsorción del carbón activo y la resina con las constantes de las isotermas de Langmuir	pg. 84
6.13.8	Cálculo simulado del espesor de una barrera y coeficiente de retardo	pg. 85
7	PRESUPUESTO DEL PROYECTO	pg. 88
8	TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE LABORATORIO	pg. 90
	CONCLUSIONES	pg. 91
	AGRADECIMIENTOS	pg. 92
	BIBLIOGRAFÍA	pg. 93
	OTRAS REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	pg. 96



## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 4.1 Remediación de aguas subterráneas mediante barrera permeable reactiva.	pg. 25
Fig. 4.2 Mecanismo de biodegradación de contaminantes.	pg.34
Fig. 4.3 Disposiciones típicas para barreras continuas y sistemas de pantalla y puerta.	pg.39
Fig. 6.1 Esquema de un espectrofotómetro convencional de haz simple.	pg.50
Fig. 6.2 Representación de los modelos matemáticos para el acenafeno con carbón activo.	pg.78
Fig. 6.3 Representación de logD versus número de anillos de la molécula	pg.81
Fig. 6.4 Representación del logaritmo del coeficiente de difusión D en función del peso molecular.	pg. 81
Fig. 6.5 Representación del logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ) respecto el número de anillos.	pg.82
Fig. 6.6 Logaritmo de la constante de Langmuir ( $K_L$ ) frente al número de anillos.	pg.82
Fig. 6.7 Logaritmo de la constante de Langmuir ( $K_L$ ) frente al peso molecular.	pg.83
Fig. 6.8 Logaritmo de $K_{ow}$ versus logaritmo de $K_L$ .	pg. 83
Fig. 6.9 Representación de $Q_{max}$ versus $K_L$ para carbón activo.	pg.85
Fig. 6.10 Representación de $Q_{max}$ versus $K_L$ para resina.	pg. 85



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6.1	Presentación de los experimentos realizados en el laboratorio.	pg.46
Tabla 6.2	Características de los PAHs	pg.49
Tabla 6.3	Espectros de los PAHs	pg.51
Tabla 6.4	Longitudes de onda características de los PAHs.	pg.52
Tabla 6.5	Rectas de calibración: absorbancia versus concentración.	pg.52
Tabla 6.6	Isotermas de adsorción para carbón activo F 400: carga versus concentración.	pg.56
Tabla 6.7	Isotermas de adsorción para la resina MN-200: carga versus concentración.	pg.58
Tabla 6.8	Isotermas de Langmuir: carga versus concentración.	pg.62
Tabla 6.9	Isotermas de Freundlich con carbón activo: carga versus concentración.	pg.66
Tabla 6.10	Isotermas de Freundlich con resina: carga versus concentración.	pg.68
Tabla 6.11	Influencia en la recta de calibrado de la cantidad de acetoniitrilo en la preparación de la disolución. Absorbancia versus concentración.	pg.70
Tabla 6.12	Cinéticas de adsorción sobre carbón activo F 400 y resina MN-200: $C_{eq}/C_0$ versus tiempo.	pg.72





Tabla 6.13 Modelos cinéticos de adsorción.	pg.76
Tabla 6.14 Adsorción y elución de una columna con 0.038 g resina MN-200 y una disolución de 6.15 ppm de fluoranteno.	pg.79
Tabla 6.15 Tabla comparativa de las constantes de las isothermas de Langmuir y de Freundlich y de los coeficientes de difusión para los PAH estudiados y otros compuestos y materiales adsorbentes.	pg.84
Tabla 6.16 Espesores de barrera para diferentes condiciones de operación	pg.86



## **0 INTRODUCCIÓN**

### **0.1 Objetivos del proyecto**

El objetivo de este proyecto es evaluar la viabilidad de la utilización de procesos de adsorción en la descontaminación de hidrocarburos poliaromáticos en aguas subterráneas in-situ utilizando barreras reactivas permeables. De forma más específica los objetivos planteados eran determinar las propiedades de adsorción de dos adsorbentes: el carbón activo y un soporte polimérico hiperreticulado de estireno divinil benceno. A tal efecto se fijaron como requisitos determinar sus parámetros de equilibrio y cinéticos mediante estudios de laboratorio en discontinuo y columnas. Finalmente, se ha realizado una estimación preliminar de su aplicación práctica en el diseño de barreras permeables reactivas (PRBs) para interceptar y tratar aguas subterráneas contaminadas por estos compuestos.

### **0.2 Alcance**

En este trabajo se pretende hacer una descripción de las características físicas y químicas de los PAHs, realizar una revisión bibliográfica sobre los mecanismos de transporte de contaminantes, procesos de atenuación, construcción de PRBs (tipos, diseño, características, aspectos económicos etc.).

Posteriormente se ha estudiado a escala de laboratorio el comportamiento de seis PAHs (acenafteno, antraceno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno y pireno) frente la adsorción con dos materiales adsorbentes: carbón activo F 400 y resina polimérica MN-200. Se han realizado estudios en Batch (determinación de isothermas de adsorción) y en continuo mediante columnas. Se han determinado sus parámetros cinéticos utilizando modelos desarrollados para el estudio de procesos de adsorción sólido-líquido. El estudio ha realizado una revisión crítica de los modelos propuestos que proveen una mejor descripción del proceso de adsorción de PAH mediante adsorbentes porosos. Los parámetros de equilibrio han sido utilizados en la estimación de los espesores de barrera que harían viable su utilización como materiales de barrera.



## 1 PAHs:NIVELES, LOCALIZACIÓN, ORIGEN

Los aromáticos son considerados como los componentes más tóxicos de los productos del petróleo, y también están asociados a efectos crónicos y cancerígenos. A menudo, son distinguidos por el número de anillos que poseen. Los aromáticos con dos o más anillos son referidos como PAHs. Hay más de cien PAHs diferentes [14].

Una definición estricta de PAHs es aquella que los define como compuestos formados por dos o más anillos aromáticos unidos. Estos pueden ser divididos en dos grupos según su peso molecular: los de bajo peso molecular formados por los PAHs de 2 a 3 anillos, y los de alto peso molecular formados por aquellos PAHs que contienen en su estructura más de 3 anillos.

Los PAHs son los componentes más peligrosos en los derrames de petróleo. Los PAHs se encuentran en el crudo, en el aceite del motor usado, en el hollín, en los humos de las combustiones incompletas, y en varias mezclas químicas complejas peligrosas como es el creosote.

Químicamente los PAHs suelen ser sólidos, transparentes, blancos o amarillos verdosos pálido. Ellos pueden tener un débil y agradable olor.

Estudios que se han realizado [14] en animales han mostrado que los PAHs pueden causar efectos peligrosos en la piel, en los fluidos corporales y en el sistema corporal si los animales están expuestos durante cortos o largos períodos de tiempo a estos compuestos químicos.

Los peligros de los PAHs en los medios acuáticos son a menudo difíciles de prever debido al gran número de PAHs y PAHs alquílicos de interés potencial y el gran número de variables que pueden aumentar o disminuir los riesgos. El interés tradicional de la toxicología medioambiental relativa a los PAHs está centrado en la interrupción metabólica del benzo(a)pireno y otros PAHs que su metabolismo es más cancerígeno y peligroso que el de los componentes originales. Los PAHs suelen depositarse en sedimentos y suelos en pequeñas concentraciones debido a su baja solubilidad en agua. Excepto para los más solubles y



particularmente tóxicos de dos anillos como es el caso del naftaleno, para la mayoría de PAHs la toxicidad en aguas, no ha sido históricamente un gran problema.

Sin embargo, estudios recientes [14] han mostrado que algunos PAHs pesados pueden mostrar toxicidad en aguas a niveles bajos de solubilidad debido a la presencia de luz ultravioleta (UV) o a otros tipos de radiaciones solares que ayudan a la toxicidad fotoinducida. Algunos expertos creen que la gran mayoría de los peligros reales de los sistemas acuáticos debidos a los PAHs pueden resultar de la toxicidad fotoinducida causada por la excitación de los estados del PAH debido a la presencia de oxígeno y radiación UV.

Los procesos más importantes que contribuyen a la degradación de PAHs en aguas son la oxidación química, la foto oxidación, y la biodegradación con microorganismos acuáticos.

En el medio acuático, los naftalenos son particularmente peligrosos debido a su combinación particular de movilidad, toxicidad y en general peligro medio ambiental. Los naftalenos clorados son muy tóxicos para los organismos acuáticos y también son muy persistentes, por esto las aguas con concentraciones muy elevadas de PAHs no deberían ser tratadas con cloro.

En el medio ambiente las personas están expuestas de una forma más probable a los vapores de PAH y a otras partículas en el aire. Las fuentes son diversas: humo de cigarro, humos de escape de vehículos, asfalto, carreteras, carbón, residuos de incineración municipal e industrial, incendios. Los niveles de algunos PAHs representativos en el aire suelen ser de 0.02-1.2 ng/m<sup>3</sup> en las zonas rurales y de 0.15-19.3 ng/m<sup>3</sup> en las zonas urbanas.

En suelos, la detección de PAHs puede venir dada en zonas donde se ha producido la combustión de gasolina, carbón, madera etc..

En el medio acuático los PAHs no están distribuidos de una forma uniforme. Las concentraciones más elevadas se encuentran en las zonas más próximas a la superficie y decrecen logarítmicamente con la distancia a esta.



La degradación metabólica de los PAHs cancerígenos es muy lenta en el subsuelo debido en que en ellos y en los sedimentos hay menos oxígeno y luz. Los PAHs más pesados (de 4 a 6 anillos) son más persistentes que los ligeros (de 2 y 3 anillos).

El movimiento de los PAHs en el medio depende de las propiedades de éstos: de su solubilidad en agua, de la presión de vapor, de su peso molecular, como de fácil se disuelven en agua y como de fácil se evaporan en el aire. Generalmente los PAHs no se disuelven fácilmente en agua, debido a su baja solubilidad y naturaleza hidrofóbica, los PAHs tienden a asociarse principalmente con materiales orgánicos e inorgánicos en suspensión y en sedimentos.

Los PAHs se incluyen entre las sustancias básicas neutrales. Este grupo de sustancias suele tener las siguientes propiedades físico-químicas: escasa solubilidad, baja constante de Henry, baja presión de vapor, un elevado coeficiente de repartición agua-octanol ( $K_{ow}$ ), un bajo coeficiente de repartición de carbono orgánico ( $K_{oc}$ ) y un alto factor de bioconcentración (FBC). Por tal que las propiedades mencionadas queden bien aclaradas, seguidamente hacemos una breve descripción de ellas. Ver definiciones en el Anexo A.



## **2 TRANSPORTE SUBTERRÁNEO DE SUSTANCIAS CONTAMINANTES**

### **2.1 El ciclo hidrológico**

El transporte de sustancias contaminantes depende sobre todo del flujo de aguas subterráneas. La distribución espacial y temporal de estas aguas afecta al traslado de las sustancias contaminantes, por lo que se hace necesario analizar los procesos contaminantes de acuerdo al ciclo hidrológico y a sus consecuencias sobre las corrientes subterráneas. El ciclo hidrológico comienza con la precipitación que se deposita en la superficie del suelo (en forma de lluvia o nieve). Posteriormente el agua se distribuye por la superficie del terreno en forma de aguas superficiales o de flujo superficial o bien filtrándose a través del suelo transformándose en agua subterránea.

A lo largo de este ciclo las aguas van penetrando en el medio subterráneo debido a unos procesos de filtración. Estas aguas filtradas atraviesan inicialmente las zonas no saturadas, el agua puede abandonar estas zonas no saturadas para pasar a zonas saturadas. Una vez el agua se introduce en una zona saturada del subsuelo va fluyendo de áreas de alta carga o otras áreas de baja carga hidráulica, contribuyendo así al crecimiento de los flujos acuáticos subterráneos.

### **2.2 El flujo de las aguas subterráneas**

La ley de Darcy es la base para comprender el flujo de aguas profundas en el medio subterráneo. Mediante una serie de experimentos Darcy llegó a la conclusión que la cantidad de flujo de agua que pasa a través de una columna de arena era proporcional a los cambios de carga hidráulica y el área transversal de flujo [17]. También pudo comprobar que para hallar la relación existente entre la cantidad de flujo y la carga hidráulica y el área de flujo era preciso reunir a una constante proporcional, que denominó  $k$ , y el valor de ésta depende tanto de la porosidad como del flujo (Ec.2.1):

$$Q = k \cdot i \cdot A \quad (2.1)$$



Donde  $Q$  es la cantidad de flujo ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ),  $k$  la conductividad hidráulica ( $\text{cm/s}$ ),  $i$  es el gradiente hidráulico ( $\text{cm/cm}$ ) y  $A$  es el área transversal de flujo medido en sentido perpendicular a la dirección de flujo. El gradiente hidráulico  $i$  describe las alteraciones que influyen en la pérdida de carga a medida que el agua va fluyendo a través de los materiales porosos y este gradiente lo podemos expresar como (Ec.2.2):

$$i = (h_1 - h_2) / l \quad (2.2)$$

Donde  $h_1$  es la carga en el punto de mayor altura (cm),  $h_2$  la carga en el punto de menor altura (cm) y  $l$  la longitud de la columna de arena (cm). Reestructurando los términos de la ley de Darcy podemos expresar ésta en forma de velocidad del siguiente modo (Ec.2.3):

$$v = Q/A = k \cdot i \quad (2.3)$$

Donde  $v$  es la descarga específica, flujo de Darcy, o velocidad de Darcy ( $\text{cm/s}$ ). Definiremos, la velocidad del fluido en un medio poroso, como (Ec.2.4):

$$V_f = (Q/A)/n = (k/n) \cdot i \quad (2.4)$$

Donde  $V_f$  es la velocidad del fluido en el medio poroso ( $\text{cm/s}$ ),  $Q$  es la cantidad de flujo ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ),  $k$  la conductividad hidráulica ( $\text{cm/s}$ ),  $i$  el gradiente hidráulico ( $\text{cm/cm}$ ), al área transversal de flujo medido en sentido perpendicular a la dirección de flujo y  $n$  la porosidad (no dimensional). En algunos casos las aguas subterráneas pueden fluir por la acción de otros gradientes cuya acción se añade a la de los gradientes hidráulicos. Entre el tipo de gradientes se incluyen los de voltaje, concentración química o temperatura y el flujo que produce su acción combinada se denomina flujo acoplado.

### 2.3 Mecanismos de transporte de sustancias contaminantes

En el medio subterráneo es posible encontrar sustancias contaminantes en diversos estados (o fases). Las que se encuentran disueltas en agua se denominan solubles, siendo del agua la sustancia disolvente. El transporte de sustancias contaminantes en corrientes acuáticas de flujo a una velocidad media lineal de filtración se denomina advección. Al toparse con las partículas sólidas del medio poroso, el flujo de agua debe alterar su camino y circular bien hacia la derecha o hacia la izquierda de dichas partículas, o bien expandiéndose dirigiéndose hacia ambos lados. Este proceso se repite millones de veces para todas las partículas de agua,



y tiene como resultado una mezcla del flujo de aguas conocida como dispersión mecánica. La consecuencia importante de la dispersión es el reparto de sustancias contaminantes hacia zonas que no ocuparía normalmente si no fuese por este fenómeno de la dispersión.

El agua penetra en el medio poroso por una zona discreta con una concentración conocida  $C_0$  de sustancias contaminantes. Esta masa compuesta por agua y sustancias contaminantes disueltas se denomina lodo, siendo la zona discreta el foco puntual. Como resultado de la dispersión mecánica que contribuye a la expansión de la masa de sustancias contaminantes en una progresivamente mayor, facilitando su mezcla con aguas carentes de estas sustancias, se produce disminución de la concentración de dichas sustancias contaminantes en el lodo. Finalmente se consigue una dilución, o reducción de la concentración de sustancias contaminantes que se trasladan fundamentalmente gracias a la advección, variando su concentración como resultado de la dispersión.

Como resultado de la actividad cinetoquímica, las sustancias contaminantes se trasladan de áreas de mayor a áreas de menor concentración por causa de la difusión [17]. Otros términos considerados sinónimos de la difusión son la difusión molecular, la iónica y la autodifusión. El gradiente de concentración es la diferencia existente entre la concentración de sustancias contaminantes y la distancia existente entre las diversas concentraciones. La difusión la podemos estudiar a partir de la siguiente ecuación (Ec. 2.5)

$$J = -D (dC/dx) \quad (2.5)$$

Donde  $J$  es el flujo ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ),  $D$  el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  es la concentración ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) y  $x$  es la longitud en el sentido del movimiento ( $\text{cm}$ ). Por lo general son el transporte advectivo y los procesos asociados de dispersión mecánica los condicionantes del traslado de sustancias contaminantes en formaciones de conductividad hidráulica mediana y alta. En formaciones de baja conductividad hidráulica el transporte por difusión suele ser el mecanismo predominante.

#### **2.4 Traslado no idealizado (real) de sustancias contaminantes**

Existen procesos mecánicos y condiciones especiales que afectan a los procesos normales como son: los medios con fisuras, la heterogeneidad y los flujos líquidos en fase no acuosa. Ver anexo B los modelos de aguas subterráneas.





### **3 DESTINO DE LAS SUSTANCIAS CONTAMINANTES EN EL SUBSUELO**

Además de los fenómenos de advección, dispersión hidrodinámica y difusión molecular existen múltiples y complejos procesos de índole química y microbiológica que afectan al destino de las sustancias contaminantes en el subsuelo, contribuyendo al frenado de su traslado o a la atenuación de su concentración.

El frenado es consecuencia de los procesos que impiden el traslado de sustancias contaminantes, bien por su eliminación o debido a la inmovilización de las que se encuentran en condiciones libres. Es fundamental tener en cuenta que las sustancias contaminantes inmovilizadas no son transformadas y que estos procesos son reversibles, especialmente cuando la concentración de sustancias contaminantes en las aguas subterráneas disminuye o su frenado es elevado.

La atenuación incluye dos clases distintas de procesos: la eliminación irreversible y la transformación. La eliminación por medio de procesos de atenuación se diferencia del frenado en que se produce una reducción de la masa de sustancia. El proceso de atenuación más conocido es el de la transformación de la estructura molecular de las sustancias, similar al que se produce en las reacciones de oxidación y reducción.

#### **3.1 El medio subterráneo**

Los suelos contienen cantidades apreciables de materia orgánica consistentes básicamente en vegetales descompuestos o humus, materia que suele disminuir con la profundidad y que varía en mayor medida en dimensión vertical que en horizontal. El contenido orgánico de la mayoría de suelos se encuentra entre un 0,2 y un 3 por 100 y se compone de una mezcla de sustancias químicas. Esta fracción orgánica consta de formaciones coloidales y se caracteriza por las matrices orgánicas de polímeros.

La materia orgánica del manto del suelo provoca, normalmente efectos estabilizadores debido a la aglutinación de las partículas inorgánicas en forma de agregados compuestos por



arena, sedimentos, arcilla y materia orgánica, cuyo tamaño y estructura pueden variar considerablemente.

A medida que se gana en profundidad se produce la transición del suelo a las formaciones geológicas subyacentes, compuestas por depósitos no consolidados como por rocas. El medio poroso comprende el manto del suelo, las formaciones permeables inferiores y la materia de transición existente entre ambos. Estas tres capas se conoce como la matriz subterránea. El movimiento de aguas subterráneas a través del medio poroso tanto saturado como no saturado es una combinación de los movimientos que se producen tanto a través de las aberturas intersticiales existentes entre los agregados como a través de los poros existentes en cada uno de los agregados [17].

Entre los agregados se encuentran la mayor parte de las superficies coloidales inorgánicas y orgánicas, que forman la porción más activa de matriz subterránea, siendo esta microescala el ámbito en el cual se producen la mayor parte de los procesos de frenado y atenuación. Estos procesos dependen del traslado de aguas subterráneas en el interior de los agregados.

### **3.2 Procesos de frenado**

Los procesos de frenado provocan la sorción de sustancias orgánicas, así como el intercambio de iones y la precipitación de sustancias inorgánicas, reacciones que tienen como resultado una disminución del movimiento de sustancias contaminantes respecto a su flujo habitual en las aguas subterráneas.

*Sorción de sustancias orgánicas:* La sorción consiste en la división de la sustancia sorbida (de sus componentes químicos) en fases (es decir, el movimiento de sustancias disueltas de un estado solvente a uno sorbente. No es preciso que la sustancia sorbente se encuentre en estado sólido. No obstante, en el caso específico del destino de las sustancias contaminantes tóxicas residuales en el subsuelo, la sorción supone principalmente una acumulación de sustancias químicas orgánicas en las superficies del suelo. Tiene como consecuencia la división de las sustancias contaminantes orgánicas disueltas de las aguas subterráneas o superficiales



(solvente) en materiales subterráneos naturales (sorbentes). Es el caso de la adhesión de moléculas orgánicas a la materia húmica natural del suelo.

La división de sustancias disueltas en fases está condicionada por la afinidad relativa de dichas sustancias respecto al solvente y al sorbente, afinidad que es un fenómeno molecular y se encuentra en función de una gran variedad de mecanismos químicos, físicos y electrostáticos. La mayor parte de estos mecanismos atraen a la sustancia sorbida, aunque otros la repelen. Un mecanismo de atracción de tipo químico son las fuerzas de enlace de hidrógeno, las fuerzas Van der Waals de tipo físico y las fuerzas de atracción coulombianas de tipo electrostático. Entre los mecanismos de repulsión están los que se producen entre las aguas subterráneas y las sustancias orgánicas hidrófobas no polares, conocido como sorción hidrófoba y que constituye una división real, mientras que los mecanismos de atracción pueden ser considerados más bien como adsorciones superficiales [17].

Cualquiera de estos mecanismos actúa según la naturaleza de la sustancia química orgánica y las propiedades de los materiales del subsuelo, y de hecho podrían darse varios de modo simultáneo. La sorción comprende la suma de todos estos mecanismos y todas las sustancias subterráneas activadas, los cuales por medio de la acumulación podrían fácilmente dar origen a una relación no lineal entre concentraciones disueltas y sorbidas.

Según el tipo de mecanismo y de sustancia química orgánica, el tiempo de sorción puede ser bastante rápido, produciéndose en su mayor parte dentro de las 48 horas posteriores. En este tipo de relación no lineal se suele dar un proceso bifásico consistente en una primera etapa veloz y de corta duración seguida por otra más lenta y próxima a una situación de equilibrio.

El tiempo de sorción puede ser lento, debido a la complicada ruta de difusión originada en la masa de solución acuosa, y que continúa hasta las aguas intersticiales para, a continuación, atravesar los poros de los agregados gracias a la película acuosa fija para llegar, por fin, a las zonas de sorción de materia orgánica o mineral.

La sorción es un proceso que puede ser considerado hasta cierto punto como reversible debido a un proceso conocido como desorción, que puede darse cuando la concentración de



sustancias disueltas disminuye y la cantidad de sustancias químicas sorbidas al sorbente se eleva, produciéndose un efecto histerésico. La desorción puede producirse en períodos de tiempo muy prolongados, haciendo que la estela adquiera una silueta alargada con sustancias contaminantes decrecientes.

En el caso de los compuestos orgánicos hidrófobos, se ha llegado a la conclusión de que el mecanismo de sorción predominante consiste en la afinidad de las sustancias disueltas a la materia orgánica natural del acuífero, comprobando la correlación existente entre la capacidad de sorción del suelo con su contenido en materia orgánica.

Debería tenerse en cuenta que las sustancias orgánicas hidrófobas pueden ser adsorbidas a superficies minerales, especialmente a partículas del tamaño de la arcilla, que poseen una carga neta negativa debido a sustituciones isomorfas, tanto en las superficies internas existentes entre las placas de los cristales de silicato como en las superficies externas. Entre las sustancias químicas orgánicas adsorbidas en estas zonas se podría incluir las que contiene grupos funcionales polares orgánicos (por medio de fuerzas iónicas dipolares) y grandes moléculas orgánicas (por enlaces hidrógenos).

Las características del sorbente son de gran importancia. Entre los factores más importantes que influyen el proceso de sorción se pueden incluir los siguientes:

- *El tamaño molecular:* por lo general, cuanto mayor sea el tamaño de la molécula, con mayor facilidad será adsorbida.
- *La carga iónica:* algunas sustancias orgánicas pueden estar constituidas por una molécula polar descargada bajo un cierto pH y por un anión cuando el pH es superior.
- *La hidrofobicidad:* la adsorción de sustancias químicas orgánicas no iónicas en partículas de suelo está correlacionada inversamente a los coeficientes de solubilidad en agua y de división de agua y octano, dos sustitutos de la hidrofobia.
- *La estructura:* un isómero puede ser más fácilmente adsorbido que otro.



### 3.3 Procesos de atenuación

Los procesos principales de atenuación relacionados con la transformación de sustancias son las reacciones de oxidación y reducción provocadas por medios químicos o biológicos, la hidrólisis y la volatilización, que provocan el traslado de las sustancias químicas a la atmósfera [17].

#### 3.3.1 Reducción y oxidación química

Las reacciones de oxidación y reducción química pueden producirse tanto con sustancias químicas orgánicas como inorgánicas, y producen generalmente el aumento o la pérdida de oxígeno.

En el caso de las sustancias químicas orgánicas la oxidación es una reacción que supone para dichas sustancias químicas una pérdida de electrones y la reducción, por el contrario, supone una obtención de electrones.

En el caso de las corrientes naturales de agua, los procesos de oxidación y reducción de sustancias inorgánicas tóxicas pueden producirse en períodos geológicos, siendo a veces insignificantes considerando períodos de menor duración. Estos procesos se producirían al añadirse reactivos, cuya presencia quedaría patente en el pH y en el potencial redox de las aguas subterráneas.

La oxidación y la reducción de sustancias químicas orgánicas es, sobre todo, resultado de la actividad biológica más que de las reacciones químicas. Sin embargo, algunas de estas reacciones se producen entre sustancias químicas orgánicas y materiales del suelo, cuyo papel en la oxidación de las sustancias químicas orgánicas es complejo y no se conoce suficientemente. Se ha descubierto la oxidación radical libre de las sustancias químicas aromáticas sustituidas del suelo y de las superficies arcillosas, catalizada por el oxígeno adsorbido y los metales traza especialmente en suelos poco firmes no saturados. Sin embargo, se ha llegado a la conclusión de que las sustancias orgánicas cloradas similares no sufren este tipo de oxidación, y cuando lo hacen no todos los suelos o arcillas catalizan las reacciones. La arcilla puede producir algunas reacciones de reducción, sobre todo en condiciones



anaeróbicas. Por lo general, las condiciones redox son muy variables en distancias pequeñas, siendo más homogéneas en condiciones saturadas que en condiciones no saturadas.

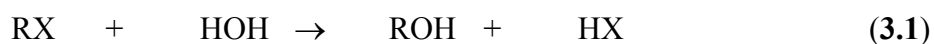
### 3.3.2 Reducción y oxidación biológica

La mayor parte de las sustancias orgánicas del subsuelo se transforman en moléculas de menor tamaño debido a los mecanismos de oxidación y de reducción producido por la actividad metabólica de los microorganismos naturales, en un proceso de biodegradación. Debido a la escasa cantidad de oxígeno en el subsuelo, la mayor parte de las transformaciones se produce debido a la reducción de las vías de acceso en los procesos anaeróbicos. La biodegradación anaeróbica ocurre en el subsuelo a velocidad muy lenta pero, no obstante, favorece la deshalogenación de los componentes clorados que resisten, a menudo, la degradación aeróbica.

Hay que subrayar que la degradación anaeróbica no siempre transforma los componentes orgánicos en materiales de menor toxicidad y mayor lentitud.

### 3.3.3 Hidrólisis

Las sustancias químicas pueden reaccionar frente a las moléculas de agua en un proceso químico conocido como hidrólisis. La hidrólisis se suele caracterizar por un intercambio entre  $\text{OH}^-$  y el grupo aniónico X de un compuesto químico, que tiene como consecuencia la descomposición del compuesto del siguiente modo (Ec.3.1)



Para la mayor parte de las sustancias químicas, la hidrólisis supone un proceso de poca importancia respecto a otros procesos como es por ejemplo el de la biodegradación. Sin embargo, para las sustancias orgánicas cloradas, que normalmente no se alteran fácilmente con la biodegradación, la hidrólisis puede llegar a tener su importancia si se dan además otros factores. Este tipo de hidrólisis comprende un intercambio del grupo hidroxilo por una X aniónica de un átomo de carbono, obteniéndose como resultado un alcohol o un alqueno.



En realidad es posible que el reactante hidroxilo provenga de una molécula de agua, aunque el ion hidroxilo puede tener también otro origen. Esta reacción puede estar catalizada por un ácido o por un intermediario básico. Por lo tanto, la hidrólisis dependerá del pH y de la temperatura del agua, así como del compuesto químico.

### **3.3.4 Volatilización**

La volatilización consiste en la transformación de las sustancias químicas volátiles de las aguas subterráneas en vapor, con su consecuente dispersión en la atmósfera.

La volatilización puede tener tres orígenes en el subsuelo: a partir de una sustancia libre, de la humedad del suelo y de las aguas subterráneas. Las variables clave de este proceso son la presión del vapor y el área de contacto entre el aire del suelo y los tres factores mencionados. La porosidad de los materiales del subsuelo, menos la humedad, proporciona un índice razonable del grado de contacto.

### **3.4 Aumento de la movilidad**

Los procesos de frenado y atenuación alteran el traslado de sustancias contaminantes y provocan menores concentraciones de las previstas como consecuencia exclusiva de la advección y la dispersión. Otros procesos van incluso en su detrimento y contribuyen a una mayor movilidad de la sustancia. Estos procesos consisten principalmente en la cosolvatación, la ionización, la disolución y la complejización. Ver definiciones en Anexo C.

### **3.5 División en fase inmisible**

Los fluidos inmiscibles que se encuentran en el subsuelo, como es el caso de la gasolina, pueden encontrarse en tres fases distintas: como producto libre, absorbidos a las partículas del suelo y a las aberturas intersticiales de la matriz del subsuelo y disueltos en las aguas subterráneas y superficiales. La cantidad existente en cada una de estas fases dependerá de las propiedades del subsuelo y de las de la sustancia inmisible. En la gran mayoría de los casos la masa de la fase disuelta es inferior a la existente en la fase sorbida o de producto



libre, fases estas últimas que suponen una vía continua de escape y expansión de sustancias contaminantes en las aguas subterráneas.

Cuando se trata de contaminación específica o concentrada, hay que eliminar la fuente de contaminación y extraer el contaminante del acuífero y del suelo y medio no saturado. En casos difíciles se puede optar por confinar la parte contaminada del acuífero mediante barreras hidráulicas o físicas. También se puede extraer el suelo contaminado, aunque suele tener un coste mucho más elevado y además hay que encontrar un lugar para depositarlo, a veces con un tratamiento previo o la inertización.

La eliminación o reducción de los contaminantes in-situ suele ser una alternativa mejor, en función de los contaminantes de que se trate y la ubicación del terreno: así, se prevé la posibilidad de volatilizar los contaminantes en el medio saturado y no saturado (aireo en el caso de hidrocarburos y disolventes orgánicos volátiles), de favorecer la acción bacteriana sobre la materia orgánica y ciertos metales pesados, de reducir las fuerzas capilares aumentando la temperatura con inyección de vapor, crear un medio reductor apropiado (por ejemplo añadiendo alcoholes para reducir nitratos), de forzar la oxidación introduciendo oxidantes (aire, oxígeno, nitratos) y, forzar el intercambio iónico, etc.

Algunos de los procedimientos anteriormente mencionados se describirán a continuación para el caso de la remediación de acuíferos y suelos contaminados por PAH, objeto de nuestro estudio.





## 4 BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES (PRBs)

Existe la alternativa de promover la eliminación de contaminantes orgánicos mediante barreras reactivas, son paredes que se construyen bajo la superficie del terreno para eliminar la contaminación de las aguas subterráneas. Son permeables porque dejan pasar el agua a través de los poros, mientras que los materiales adsorbentes de la barrera atrapan las sustancias químicas reduciendo su movilidad y toxicidad.

Las barreras se construyen cavando una zanja larga y estrecha en el camino de las aguas subterráneas contaminadas. La zanja se llena de material reactivo capaz de eliminar las sustancias químicas contaminantes. Los materiales reactivos se mezclan con arena para facilitar que el agua fluya a través de la pared. En algunos sitios, la pared es parte de un embudo que dirige las aguas subterráneas contaminadas hacia la parte reactiva de la pared. La zanja o el embudo relleno se cubren con tierra por lo que normalmente no resulta visible en la superficie, como se puede en la fig. 4.1.

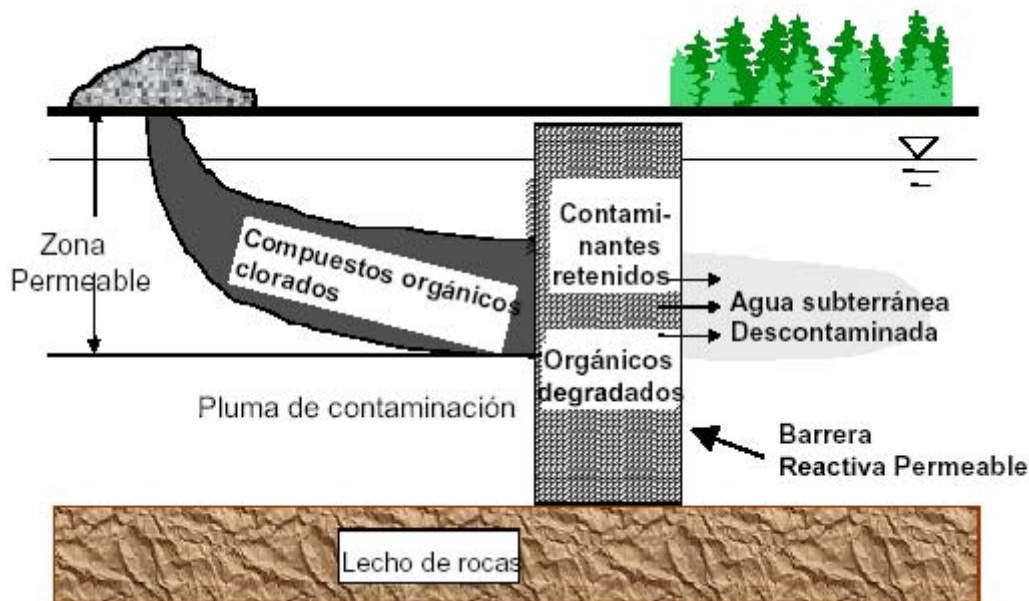


Fig. 4.1 Remediación de aguas subterráneas mediante barrera permeable reactiva [5]

Las PRBs son contenedores de ciertos contaminantes como son metales pesados, residuos radioactivos, productos petrolíferos, productos industriales químicos (disolventes clorados ligeros (LNAPLS) y disolventes clorados densos (DNAPLS)), o fertilizantes.



Algunas ventajas de las PRBs, es que son tecnologías in-situ, además que las operaciones son reducidas y los costes de mantenimiento son muy bajos [12].

#### 4.1 Tipos de barreras y material

La tecnología PRB es un método de remediación que emplea tratamientos físicos, químicos o biológicos in-situ usando medios reactivos o adsorbentes [5]. La selección del medio reactivo se basa en el tipo y concentración de los contaminantes de las aguas subterráneas, las velocidades de las aguas, la calidad de los parámetros del agua y los mecanismos de reacción para eliminar los contaminantes [12]. Los procesos/reacciones más usuales son: reacciones redox, precipitación, adsorción y biodegradación [5].

Elas permiten que la pluma de contaminación se mueva pasivamente debido a que se da una precipitación, adsorción o bien una degradación de los contaminantes. Estas barreras son simples mecánicamente, pueden contener un catalizador metálico para degradar los contaminantes orgánicos, quelantes para inmovilizar metales, nutrientes y oxígeno para microorganismos para favorecer la bioremediación. Las reacciones de degradación dan lugar a que los contaminantes se transformen en productos inocuos. Por otra parte las barreras de adsorción adsorben los contaminantes en la superficie de la barrera. Y las barreras de precipitación reaccionan con los contaminantes para formar productos insolubles.

Las reacciones que tienen lugar en las barreras dependen de ciertos parámetros como son: el pH, el potencial de oxidación/reducción, concentración de los contaminantes, cinética..., así una buena aplicación de la tecnología requiere la caracterización del contaminante, el flujo del agua subterránea y la geología del terreno subterráneo.

A pesar que la mayoría de barreras han sido diseñadas para operar in-situ durante años con un mantenimiento mínimo y sin la aplicación de una energía externa, la estabilidad de estas barreras aun no se ha logrado [18].

El rango de contaminantes que puede tratar una PRB aumenta gracias al uso de nuevos medios reactivos.



Los medios reactivos son clasificados como: reactivos, adsorbentes o medios biodegradables.

*Metálicos:* un grupo de medio reactivo metálico como puede ser hierro-níquel, hierro-paladio...

*Medio de adsorción:* adsorben componentes orgánicos o contaminantes metálicos. Los adsorbentes más utilizados son: carbón activo, zeolitas...

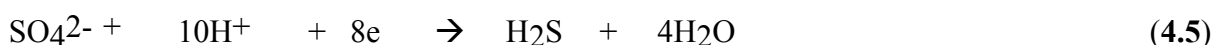
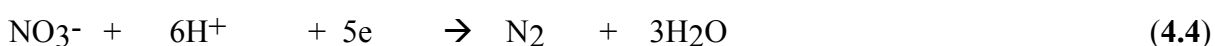
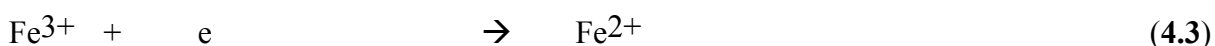
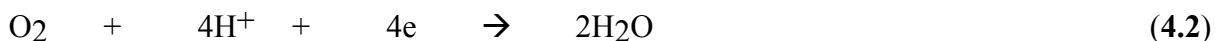
*Medio de biodegradación:* se basa en estimular la biodegradación de los contaminantes como pueden ser compuestos perclorados o residuos explosivos.

Otros medios que se están estudiando son las barreras electroquímicas que generan reacciones oxidación-reducción [2].

Las barreras reactivas más estudiadas y de mayor aplicación son las barreras que usan partículas de hierro. El hierro actúa como agente reductor y genera un ion férrico mediante la reacción redox siguiente (Ec. 4.1):



Los componentes aromáticos como son el benceno, tolueno, etilbenceno, xileno (BTEX), PAHs etc. actúan como agentes reductores y la degradación es fuertemente oxidativa. Cuando los componentes son oxidados, los electrones liberados por la transformación del carbono tienen que ser atrapados por otras sustancias, por aceptores de electrones. Los posibles medios de reacción son los siguientes (Ec. 4.2, Ec. 4.3, Ec. 4.4, Ec. 4.5)



Estas reacciones son reacciones de oxidación en sistemas naturales y son caracterizadas por potenciales decrecientes. Excepto la reacción del  $\text{Fe}^{3+}$  todas ellas dependen del pH.

#### 4.1.1 Eliminación de componentes aromáticos por la acción de componentes que liberan oxígeno

La tecnología de las barreras de oxidación es aplicada para realizar las reacciones aeróbicas. En conjunción con biotratamientos que proveen de una fuente adicional de oxígeno disuelto in-situ. El óxido de magnesio libera lentamente oxígeno en presencia de agua según se muestra en la ecuación siguiente (Ec. 4.6)



La contaminación proveniente de componentes orgánicos como son BTEX pueden ser tratados con reacciones de oxidación. También los componentes que no pueden ser degradados fácilmente por reducción como es el cloruro de vinilo. La aireación in-situ y estos métodos oxidativos presentan el inconveniente de provocar una oxidación no deseada de sulfatos ya reducidos, o la desmovilización de metales pesados.

Otro agente oxidante es el reactivo Fenton, peróxido con sulfato de hierro(II) con hierro como catalizador. Este método se emplea para la degradación de poliaromáticos en suelos. La reacción del  $\text{Fe}^{2+}$  con el peróxido libera radicales OH los cuales oxidarán los PAHs (Ec. 4.7).



Sin catálisis la activación del peróxido se consigue con el ajuste del pH o bien por el tiempo de reacción.



#### 4.1.2 Eliminación de componentes orgánicos mediante adsorción

La adsorción es una buena solución para la atenuación de componentes orgánicos no halogenados en aguas subterráneas. Los contaminantes orgánicos son retardados por un material natural con alto contenido en carbón orgánico (carbón activo, astillas, carbón,..). La velocidad de adsorción y la permeabilidad deben ser optimizadas para la aplicación de adsorción en las PRBs y son requeridos largos ciclos de regeneración. La adsorción es función de la temperatura, a bajas temperaturas la adsorción se ve favorecida y a altas temperaturas predomina la desorción. El comportamiento puede ser descrito con isothermas las cuales muestran la adsorción del material frente a la concentración en la solución. En la mayoría de los casos la dependencia no es lineal. Las isothermas de adsorción de Freundlich dan una buena aproximación de la habilidad de eliminación de los contaminantes (Ec. 4.8):

$$K_d = C_s/C_w = K_{Fr}C_w^{1/n-1} \quad (4.8)$$

dónde:

$K_d$  = coeficiente de distribución (l/Kg)

$C_s$  = concentración adsorbida (mg/Kg)

$C_w$  = concentración en el agua (mg/l)

$K_{Fr}$  = coeficiente de adsorción de Freundlich

$1/n$  = exponente de Freundlich (n entre 0 y 1) (para  $n=1$  comportamiento lineal)

$K_d$  decrece con el incremento de la concentración acuosa del soluto. Para la eliminación de componentes hidrófobos con adsorbentes naturales el coeficiente de distribución está relacionado con el contenido de carbón orgánico del sólido. También existe una correlación empírica con el coeficiente de partición agua-octanol. La isoterma de adsorción de Freundlich es aplicada ampliamente, pero tiene un problema fundamental y es que no tiene un límite superior de adsorción. Al contrario que la isoterma de Freundlich, la isoterma de adsorción de Langmuir toma una forma curvada y muestra asintóticamente un máximo.

El retardo  $R_d$  de contaminantes es el grado de reducción de velocidad de la adsorción la cual puede ser calculada a partir del coeficiente de distribución, la densidad y porosidad (Ec. 4.9).



$$R_d = 1 + K_d \rho / \theta \quad (4.9)$$

dónde:

$K_d$  = coeficiente de distribución (l/Kg)

$\rho$  = densidad del material sorbente (Kg/l)

$\theta$  = porosidad del material sorbente

La porosidad para el carbón activo es de alrededor 0.5. Para BTEX y para los PAHs la evaluación de  $K_d$  con carbón activo es aproximadamente entre  $10^3$  y  $10^7$  l/Kg en el equilibrio. La  $K_d$  obtenida de los experimentos cinéticos es más bajo debido a que el equilibrio no se obtiene hasta después de 100-1000 horas. Así, que a pesar de los altos factores de retardo un tiempo de residencia largo es necesario para eliminar de una forma eficiente el contaminante del agua subterránea, esto se conseguirá con un buen diseño de la barrera, adecuada permeabilidad...

La eliminación de contaminantes orgánicos por adsorción en sistemas pantalla y puerta (funnel-and-gate) se lleva a cabo por degradación biológica. Esto puede provocar una disminución de la permeabilidad de la barrera por obstrucción biológica ( bio-fouling ). La reducción de la permeabilidad no es deseada para la zona de reacción, la puerta (gate) para el sistema pantalla y puerta [5].

#### **4.1.3 Eliminación de contaminantes mediante precipitación**

La precipitación es un mecanismo de inmovilización que se usa para inmovilizar metales pesados de aguas subterráneas. Para producirse la precipitación se usan dos tipos de variables: o bien haciendo uso de bacterias sulfato-reductoras o bien alterando el pH de la solución.

#### **4.1.4 Eliminación de contaminantes mediante volatilización y biodegradación**

La volatilización es un mecanismo de eliminación y la biodegradación es un mecanismo de transformación que pueden ser usados para eliminar contaminantes de aguas subterráneas. Las barreras basadas en volatilización y biodegradación se construyen con grana gruesa para poder inyectar aire o se realiza un medio permeable que contenga oxígeno.



A las PRBs se les inyecta aire, los contaminantes que entran en la barrera volatilizan en la fuente de aire y son arrastradas a la superficie donde serán recogidos o liberados en la atmósfera. El oxígeno transferido dentro de las aguas proveniente del aire inyectado o liberado por componentes que liberan oxígeno (ORC) incrementa la concentración de oxígeno disuelto en las aguas subterráneas, lo cual promueve la biodegradación aeróbica de los contaminantes de bajos gradientes de la PRB.

Una ventaja de este tipo de barrera es que no requieren una excavación futura y disposición en el medio. Sin embargo, el aire esparcido da lugar a costes de barrera más elevados que los costes que producen las barreras pasivas [1]

## **4.2 Características hidráulicas y geoquímica**

Es necesaria una completa caracterización del lugar para el correcto diseño e instalación de una barrera reactiva, que incluya una evaluación del comportamiento del suelo, así como determinación de la viabilidad del suelo para la instalación de la PRB. La modelización hidrológica y el monitoreo de la instalación permiten definir las dimensiones básicas de la pluma de contaminante, la dirección del movimiento de la pluma, y la localización más apropiada de la barrera [12].

### **4.2.1 Caracterización del emplazamiento**

La caracterización del emplazamiento es el primer paso para asegurar la aplicabilidad del tratamiento mediante una barrera, e incluye una descripción hidrológica, geológica y geoquímica del lugar y las propiedades y distribución de la contaminación [13].

Por lo tanto, se tendrán que conocer la localización y extensión de la pluma de contaminación, la dirección del flujo de agua subterránea y su velocidad y la concentración de los diferentes contaminantes. Además, para el diseño de la PRB, es útil conocer las posibles informaciones relativas a las variaciones de permeabilidad de los diferentes estratos y la geoquímica del agua.



Se ha de evitar que la pluma de contaminación pase por debajo o alrededor de la barrera y la zona reactiva ha de reducir la contaminación hasta los niveles exigidos, sin que se produzcan precipitaciones o pasivación del sistema. El diseño de la PRB, su localización, la metodología de emplazamiento, y la esperanza de vida estimada se basan en esta información.

En general, son cuatro los aspectos de caracterización del sitio que se han de evaluar para la implementación de la PRB:

- hidrología
- cuantificación de la contaminación
- geoquímica
- microbiología

La caracterización geológica incluye un estudio sobre la litología, estratigrafía, distribución del tamaño de grano y las relaciones estructurales [12].

#### **4.2.2 Caracterización hidrogeológica**

La caracterización hidrogeológica es especialmente importante para la instalación de la PRB para asegurar que toda la pluma atraviese la zona reactiva de la barrera. Para que el sistema sea pasivo, la PRB ha de estar situada de manera que el gradiente natural del agua subterránea sea quien dirija la pluma hacia esta zona.

La información que se recopila ha de incluir parámetros como la velocidad advectiva, existencia de superficies piezométricas (si el acuífero es confinado), conductividad hidráulica, gradiente del agua y dirección de flujo, porosidad, etc. También es importante conocer los cambios estacionales en la dirección del flujo debido a procesos como recarga. Puede ser de gran utilidad el conocimiento de los efectos que tienen los sistemas de bombeo, como pozos de abastecimiento de agua, o tecnologías de “Bombeo y Tratamiento”. Esta clase de efectos en la velocidad de flujo y en su dirección puede ser intermitente y tener influencias imprevistas sobre el flujo que atraviesa la PRB

Más allá de los factores hidrológicos generales, la estratigrafía y la litología del lugar suelen indicar qué tipo de diseño para la PRB es el adecuado. Por ejemplo, es deseable que la





parte más baja de la barrera se asiente sobre un terreno de baja permeabilidad para así prevenir la filtración del agua contaminada. Si esta situación no se da, será necesario un sistema artificial que evite estas filtraciones.

Para conocer qué zona interceptará la barrera será necesario conocer las variaciones verticales en la estratigrafía. Si la pluma de contaminación atraviesa un terreno de alta permeabilidad entre otro menos permeable, la PRB deberá ser colocada verticalmente para coincidir con la zona de mayor permeabilidad. También es importante que las técnicas de instalación que atraviesan la zona permeable del acuífero no “ensucien” los materiales impermeables como la arcilla.

Por último, es de gran utilidad conocer los comportamientos estratigráficos, como la presencia de rocas fracturadas. Si el flujo que transporta la pluma contacta con una de estas zonas, haciendo que el flujo se divida a través de estas fracturas, podría ocurrir que una de estas fracciones no atraviese la barrera, sino que la cortocircuite. De esta manera, parecería que la remediación es incompleta, cuando lo que ocurre es que la barrera no intercepta la totalidad del flujo contaminado. En este caso, sería necesario colocar medio reactivo en el lecho de rocas para interceptar la migración de contaminantes y conseguir los propósitos de descontaminación.

#### **4.2.3 Caracterización de la contaminación**

La técnica de remediación ha de ser efectiva para tratar la concentración máxima y la masa total de contaminante que puede encontrarse en ese punto. Esto es especialmente importante para las PRBs porque una vez instaladas es muy difícil modificar el grosor de la zona reactiva. La PRB también ha de ser diseñada para eliminar la posibilidad que alguna porción de la pluma pueda fluir alrededor de la barrera en cualquier dirección. Esto requiere un conocimiento completo de la extensión, amplitud, profundidad y concentraciones de contaminante en las tres direcciones, y cómo se espera que varíen éstas con el tiempo.

Se han de determinar la distribución espacial del contaminante, así como sus propiedades (solubilidad, presión de vapor, densidad específica, coeficientes de partición, etc.) y relaciones químicas con la geológica del sitio, que se determinan mediante información



de literatura [12] y tests analíticos del suelo y muestras de agua subterránea recogidas en la fase de estudio. Ver Anexo D caracterización geoquímica y consideraciones hidráulicas.

#### 4.2.4 Aspectos microbiológicos

Las interacciones de las poblaciones microbianas con los contaminantes y los materiales reactivos de la barrera son complejas, y pueden provocar efectos tanto benéficos, como en detrimento de la remediación. Las colonias nativas de microbios son responsables de los procesos de atenuación natural de la pluma. Otros efectos benéficos incluyen la ayuda en la degradación de los contaminantes, antes y después de pasar la pluma por la PRB. Por ejemplo, la reducción del potencial (Eh) debido a la presencia de bacterias sulfato-reductoras provoca un incremento de la reducción química de los contaminantes. Un posible efecto adverso es la pérdida de permeabilidad de la zona reactiva provocada por la obstrucción biológica. Se necesitan mayores estudios en laboratorio y en el campo para comprender mejor estas interacciones y conocer cómo potenciar los efectos positivos y reducir los efectos negativos provocados por los microorganismos nativos.

En las barreras de adsorción con carbón activo se hace uso de los microorganismos para la descontaminación de aguas subterráneas. Éstos degradan los contaminantes adsorbidos en la superficie del carbón activo, permitiendo una mayor longevidad de la barrera., según se puede ver en la fig.4.2.

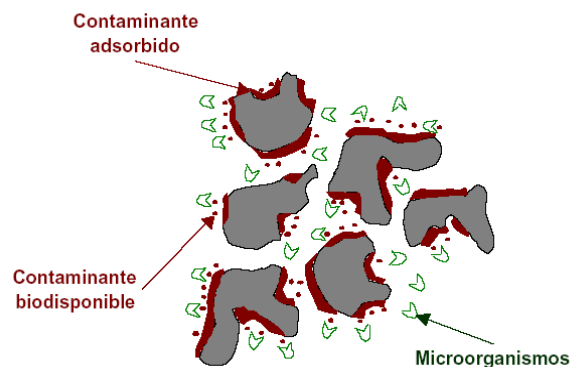


Fig. 4.2 Mecanismo de biodegradación de contaminantes [4]

Ver Anexo E las consideraciones hidráulicas para la mejora del diseño de la barrera.



### 4.3 Ventajas e inconvenientes

Las ventajas de las PRBs son que inmovilizan o transforman los contaminantes in-situ. También tratan componentes recalcitrantes como solventes clorados, metales pesados, componentes radionucleares. Hay contaminantes que están ubicados de tal manera que son difíciles de eliminar con los métodos tradicionales de remediación, como es el caso de la tecnología Bombeo y Tratamiento. Las PRBs son diseñadas, en general, para operar pasivamente durante décadas.

Una de las ventajas más importante, es la forma de operar, porque pueden operar durante largos períodos, los costes de mantenimiento son mínimos y no hay oportunidad de fracasos mecánicos que causen el cierre del sistema [1].

Otras ventajas de las PRBs respecto otros sistemas tradicionales son:

- Las paredes reactivas pueden degradar o inmovilizar los contaminantes in-situ sin necesidad de llevarlos a la superficie.
- No requieren de energía continua, porque un gradiente natural del flujo de las aguas subterráneas arrastra los contaminantes hacia la zona reactiva.
- Sólo requieren un emplazamiento o sustitución de microorganismos o precipitantes periódicamente [12].
- No necesita estructuras sobre tierra [2].

Para plumas que contienen una mezcla de contaminantes, las PRBs pueden ser construidas en series. Estos contaminantes pueden ser eliminados simultáneamente del agua.

Los inconvenientes de las PRBs provienen de su limitación de diseño y monitoreo. El diseño corriente usa un método tipo flujo-pistón para estimar el tiempo de residencia de las aguas residuales en la PRB y una ecuación de primer orden para predecir el nivel de reducción del contaminante.

Otro inconveniente es que los métodos de construcción para profundidades más grandes de 30 metros no son eficaces económicamente.



Además la incompleta reducción puede ocurrir en zonas de baja reactividad o en zonas de flujo muy elevado [1].

#### **4.4 Estudios de diseño de las PRB adsorbentes**

La mayoría de las instalaciones de barreras reactivas permeables han sido diseñadas e implementadas basándose en los resultados de estudios “batch” en laboratorio y en columna, para determinar el material adsorbente y la cinética de eliminación del contaminante. Estos datos [13] se usan en combinación con información específica del emplazamiento (como velocidad del agua subterránea, tipo de contaminante y concentración, y flujo másico total de contaminante que requiere tratamiento). Ver anexo F Operativa y monitoreo.

##### **4.4.1 Estudios en laboratorio**

Básicamente se determinan los contaminantes presentes, su concentración y las condiciones geoquímicas del sitio. También se compara la reactividad y longevidad de los materiales adsorbentes, así como su vida media ( $t_{1/2}$ ). La dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura puede ser descrita mediante la ecuación de Arrhenius, de manera que se pueden predecir las constantes de reacción para varios tipos de reacciones en un rango de temperatura. Los estudios en laboratorio se llevan a cabo con agua subterránea extraída directamente de la pluma de contaminación.

##### **4.4.2 Estudios Batch**

Los estudios batch se realizan para seleccionar el material adsorbente candidato para la barrera. Se toman un mínimo de tres réplicas de cada tipo de medio y se introducen en unos tubos, con un volumen de agua, una concentración de contaminante y una masa de adsorbente (o área superficial) constantes. Tras agitación, se determina para cada una la concentración de contaminante.

Se puede incrementar la complejidad experimental añadiendo múltiples intervalos de muestreo, para la determinación de la velocidad de eliminación del contaminante, usando las



ecuaciones de cinética clásicas. Los ensayos en batch permiten también la evaluación de nuevos métodos de emplazamiento de PRB.

#### 4.4.3 Estudios en columna

Los ensayos en columna son útiles para determinar la velocidad de eliminación del contaminante bajo condiciones más próximas a las de funcionamiento en el campo, como por ejemplo la velocidad de flujo [13]. Estos datos permiten luego determinar el tiempo de residencia requerido por el contaminante en el medio. Una vez determinado éste y la velocidad de flujo, se determina el grosor necesario de la zona de tratamiento.

#### 4.4.4 Metodología del test en columna

Las columnas de ensayo suelen tener unas dimensiones de 10 a 100 cm de largo, y un diámetro interior entre 2.5 y 3.8 cm. Se presentan puntos de muestreo diseñados para permitir la extracción de muestras de agua a través de su eje central.

El agua subterránea obtenida del lugar se introduce en la columna a velocidad de flujo constante mediante una bomba de laboratorio. Esta velocidad se escoge próxima a la real en la zona de tratamiento. Se determinan las concentraciones de contaminante a la entrada, la salida y los diversos puntos de muestreo, cada 5-10 veces el volumen total de la columna, hasta que se obtiene un perfil de estado estacionario (en que la concentración en un punto determinado no varía con el tiempo).

#### 4.4.5 Interpretación de los datos

Para cada columna y cada velocidad, se grafica la concentración de contaminante en función de la distancia a través de la columna. Las constantes de velocidad de degradación o desaparición del contaminante se calculan para cada uno mediante modelos cinéticos [13]. Si el modelo es de primer orden sigue la ecuación Ec. 4.10:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (4.10)$$



En que:

C = concentración del contaminante en la solución en el tiempo t

C<sub>0</sub> = concentración inicial del contaminante en la solución de entrada

k = constante de velocidad de primer orden

t = tiempo

Si se reordena y se toma logaritmos, la ecuación Ec. 4.10 resulta (Ec. 4.11):

$$\ln (C/C_0) = -kt \quad (4.11)$$

El tiempo en que la concentración inicial se reduce a la mitad ( $C/C_0 = 0.5$ ) es la vida media (Ec. 4.12):

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad (4.12)$$

El uso de modelos geoquímicos permite evaluar la tendencia de las fases minerales a precipitar o disolverse. Uno de estos modelos es el MINTEQA2 (USEPA, 1993), que incluye una gran variedad de modelos de ionización en superficie o complejación, que pueden utilizarse para evaluar el potencial de adsorción del contaminante en la superficie del mineral [13].

Los resultados de los experimentos en laboratorio pueden ser completados con la aplicación de técnicas de caracterización mineralógica. Estas técnicas permiten el aislamiento e identificación de los productos de reacción, identificación del estado de oxidación de los elementos adsorbidos o precipitados y la caracterización de la estructura mineral de los precipitados secundarios. Además, usados en conjunción con los cálculos de transferencia de masa, los datos cinéticos y de flujo en columna, se determinan los pasos de la secuencia de reacción global.

#### **4.4.6 Determinación del tiempo de residencia en las PRB**

Los tiempos de residencia requeridos para conseguir los niveles de contaminación deseados pueden ser determinados a partir del tiempo de vida media de la degradación, y la concentración inicial de contaminante. Se ha de tener en cuenta que las constantes de velocidad determinadas durante los estudios en laboratorio han de ajustarse a la temperatura con la ecuación de Arrhenius.



#### 4.4.7 Estudios complementarios

Para el diseño de las barreras puede ser útil la información aportada por otros estudios:

- medidas hidráulicas en el laboratorio
- determinación del área superficial para varios materiales adsorbentes candidatos
- análisis microbiológico de la fase sólida de las muestras de agua de los tests batch y en columna
- estudios de trazadores para evaluar los efectos de la formación de precipitados en el sistema.

#### 4.5 Tecnologías de perforación (instalación y construcción)

Las principales configuraciones para sistemas con barreras reactivas permeables son:

- barreras reactivas continuas
- sistemas pantalla y puerta
- paredes rellenas con materiales reactivos
- sistemas de inyección

La figura siguiente (Fig. 4.3) muestra las configuraciones más usuales para barreras continuas y sistemas de pantalla y puerta.

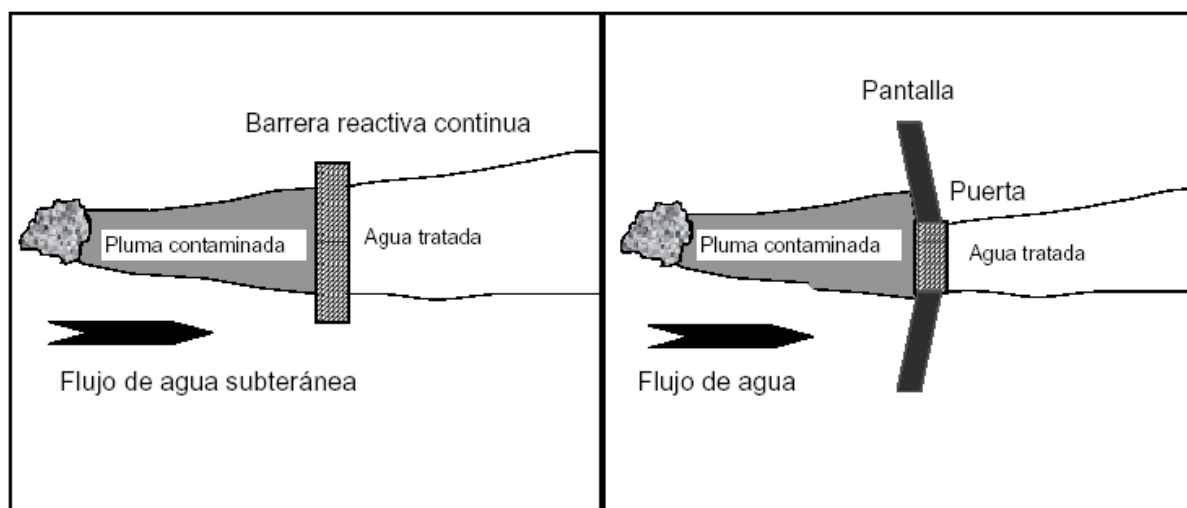


Fig. 4.3. Disposiciones típicas para barreras continuas y sistemas de pantalla y puerta. [16]



#### 4.5.1 Métodos de construcción

En los sistemas tradicionales las barreras no se construyen para profundidades superiores a 20 metros ya que los métodos de construcción tradicionales permiten la instalación de barreras reactivas, siempre que el límite de la capa freática no se encuentre a una profundidad superior a 20 metros. Esto es especialmente cierto para los sistemas pantalla y puerta ya que los componentes de la pantalla interceptan la circulación del flujo. A profundidades más grandes puede dar lugar a mayores problemas técnicos y elevar considerablemente los costes. Con el desarrollo de barreras reactivas a más profundidad se asegura la necesidad de métodos de instalación más avanzados conllevando unos costes más elevados. Usando sistemas de chorro a alta presión se puede resolver este problema, pero los costes de construcción serán moderados.

A parte de sus bajos costes de construcción, los métodos de construcción de las barreras muestran otros aspectos económicos: las barreras son instaladas, a menudo, en una posición semipermanente, construidas únicamente en el área contaminada y pueden operar inmediatamente después de su instalación. Los dos tipos de barreras principales, barreras continuas permeables y los sistemas pantalla y puerta, permiten la aplicación de los métodos de construcción geotécnicos. Nuevas técnicas proponen el uso de chorros a alta presión. Ver Anexo G algunas tipologías de construcción.

#### 4.6 Construcción de barreras reactivas

Los requerimientos básicos que deben cumplir la estructura de las barreras son los siguientes:

- Se han de poder reemplazar los materiales reactivos o adsorbentes.
- Su permeabilidad tiene que ser más elevada que la de los depósitos de agua de sus alrededores.
- Larga extensión de vida





La selección de la técnica de construcción depende de las siguientes características [16]:

- El factor más importante es la profundidad, a mayor profundidad da lugar a un uso de equipo más especializado, tiempos de construcción más largos y costes más elevados.
- Consideraciones geotécnicas: en la selección de la técnica de construcción influyen la fuerza de las capas y presencia de guijarros, utilidades del subsuelo, construcciones..
- Excavación del suelo: el tratar y disponer del suelo (contaminado) requiere un espacio adicional en el lugar de tratamiento que da lugar a un incremento de costes.
- La salud y la seguridad son objetivos especialmente importantes cuando el personal entra en las excavaciones.

La estructura básica de las barreras reactivas consiste del relleno con material reactivo o adsorbente preferiblemente entre paneles de hormigón. Los paneles están separados de la zona circundante del suelo por filtros de arena gruesa que evitan que partículas entren en la zona reactiva. Para evitar el contacto del oxígeno del aire, las barreras son cubiertas con materiales de baja permeabilidad. La permeabilidad total de este sistema debe ser más alto que la permeabilidad de los alrededores del suelo, para fomentar que el flujo de agua fluya hacia la barrera.

#### **4.6.1 Construcción de barreras reactivas usando tecnología tradicional**

Los materiales reactivos son rellenados en las zanjas con máquinas comunes de movimiento de tierras. Los elementos de la pantalla en los sistemas pantalla y puerta son esencialmente muros de contención y se construyen usando los métodos específicos para este tipo de construcción.

#### **4.6.2 Construcción de biobarreras**

Las biobarreras consisten de un biofilm en el cual se depositan células de microorganismos y polímeros, juntos capturan partículas orgánicas e inorgánicas.



El primer paso para construir una biobarrera es el aislamiento e identificación de una bacteria autóctona con potencial para formar una barrera. Una vez identificada, esta bacteria será reinyectada para servir como inóculo para la formación de la biobarrera.

Una vez aislada la bacteria adecuada para la construcción de la biobarrera, el siguiente paso consiste en verificar que la formación de la biobarrera y la reducción de la conductividad hidráulica pueden ser conseguidos en laboratorios.

Las biobarreras se pueden construir utilizando un conjunto de pozos para introducir los microorganismos, nutrientes y oxígeno en el suelo. La actividad de los microorganismos permite el desarrollo de columnas contiguas de baja permeabilidad, que, a su vez, forma la barrera.

Aplicaciones de biobarreras:

- Estabilización de escombros de trabajos mineros y problemas causados por ácidos de drenaje de minas.
- Protección de ríos y lagos de plumas de contaminantes.
- Tratamiento de contaminantes orgánicos, metálicos...

Existe la alternativa de promover la eliminación de contaminantes orgánicos mediante reactivos oxidantes como por ejemplo el permanganato o el proceso Fenton.

Ver anexo H los procesos de oxidación.



## 5 EVALUACIÓN ECONÓMICA

### 5.1 Análisis del coste de métodos de remediación de aguas subterráneas mediante sistemas de barreras reactivas permeables; comparación con el sistema de bombeo y tratamiento

En la tecnología de bombeo y tratamiento se extrae el agua contaminada a través de pozos y zanjas, se trata de un tratamiento ex-situ en superficie, que se realiza mediante procesos como la aireación, adsorción mediante carbón activo, reactores biológicos, o precipitación química. En la determinación del coste influyen una serie de variables [3]:

- Número de puntos de extracción y velocidad de bombeo (determinados por factores como la extensión de la contaminación y productividad del acuífero).
- Tipo de tratamiento escogido (según el tipo de contaminante).
- Localización del punto de descarga (lugar en que se devuelve el agua tratada al acuífero).

En la tecnología de barreras permeables reactivas, la zona de tratamiento se rellena con material reactivo que degrada o inmoviliza los contaminantes a medida que el agua subterránea lo atraviesa.

La decisión del medio reactivo de la barrera se basa en el contaminante orgánico o inorgánico específico presente. La hidrología del medio también es crucial: las PRB se aplican con mayor facilidad en acuíferos no confinados y de poca profundidad. También se han de considerar los dos tipos de configuración de barreras que pueden instalarse: pantalla y puerta, que usa unas barreras impermeables para dirigir la pluma hacia el material reactivo, y las zanjas continuas que interceptan toda la anchura de la pluma de contaminación. Por otra parte, las PRBs en profundidades inferiores a 9 metros pueden instalarse como zanjas continuas, mientras que las instaladas entre 9-21 m requieren métodos más innovadores como el uso de biopolímeros [3]. Todos los aspectos anteriormente citados afectan en mayor o menor grado al coste final de instalación de una barrera permeable reactiva.

Los factores económicos a considerar para el diseño de una PRB se describen a continuación:



### **5.1.1 Características y propiedades de los contaminantes**

Las propiedades de los contaminantes definen la facilidad de eliminación de éstos del agua subterránea, y los pasos requeridos para tratar el agua. El tipo de contaminante determina tanto el coste de capital como el coste anual de operación. Para lugares con disolventes clorados únicamente, o en presencia de VOCs, como éteres y cetonas, los costes anuales de operación y de capital para sistemas de bombeo y tratamiento resultan inferiores a cuando se presentan combinaciones de otros contaminantes (disolventes clorados con BTEX, metales, PCBs, o PAHs). Este hecho es debido a que cuando se presentan combinaciones complejas de contaminantes, el sistema de tratamiento necesario también es más complejo, y por lo tanto más caro.

El tipo de tratamiento escogido también afecta a los costes anuales de operación. Para lugares contaminados con disolventes clorados o en combinación con VOCs, y que usan la aireación in-situ como método de remediación, o bien adsorción con carbón activo granulado los costes son inferiores a cuando se necesitan otras tecnologías de tratamiento, como tratamiento biológico o filtración (por ejemplo, cuando otras sustancias presentes en el agua subterránea inhiben la efectividad de las unidades de aireación o de carbón activo, ya que se necesitan entonces más reactivos o electricidad).

### **5.1.2 Diseño del sistema y factores de operación**

Teniendo en cuenta el tipo de tecnología de tratamiento y la adecuación del sistema diseñado para remediar el lugar, así como esfuerzos de optimización del sistema, y la cantidad y tipo de monitoreo se llegan a una serie de conclusiones, como se puede ver en el anexo I.

### **5.1.3 Control de la fuente de contaminación**

Resultan en costes adicionales los esfuerzos en control de la fuente, mitigando el contacto de los líquidos de fase no acuosa (LFNA) con otras fuentes de contaminantes, como suelos altamente contaminados.



#### 5.1.4 Factores hidrogeológicos

En el coste total afectan las propiedades del acuífero [3]: conexiones hidráulicas con otros acuíferos que posibilitan la contaminación de más de un acuífero, parámetros de flujo del acuífero, influencias de un lecho de agua adyacente en superficie, y presencia de pozos. Un ejemplo en que factores hidrogeológicos pueden afectar al coste es el caso de un acuífero cuya conductividad hidráulica es relativamente baja. Para incrementar la conductividad hidráulica se puede crear una zona de fractura artificial mediante una explosión controlada, rompiendo el lecho de rocas y drenando éstas a través de un pozo de extracción.

#### 5.1.5 Extensión de la contaminación

El área y la profundidad de la pluma y la concentración de los contaminantes en ésta afectan al coste de remediación. Una contaminación limitada en área y profundidad resulta más barata de remediar que una con la misma masa de contaminante pero esparcida en un área mayor. Esta extensión afecta al tamaño del sistema de extracción y tratamiento y la complejidad del sistema.

#### 5.1.6 Objetivos de remediación

Los límites exigidos de contaminación máxima en el acuífero afectan al diseño del sistema de remediación y al período de tiempo en que ésta ha de operar. Ver anexo I la valoración de los costes desglosados y comparación entre PRB y bombeo y tratamiento.

En la siguiente figura (Fig. 5.1) se comprueba que aun siendo la inversión para un sistema PRB mayor que el de bombeo y tratamiento, a largo plazo éste último resulta en un coste mayor como se ha detallado en el estudio realizado en el anexo I.

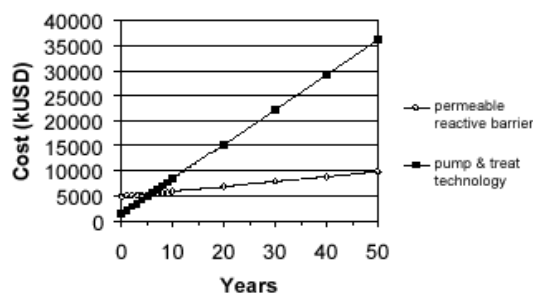


Fig.5.1 Comparación de costes PRB versus bombeo y tratamiento. [16]



## 6 PARTE EXPERIMENTAL: EVALUACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ADSORCIÓN DE PAHs

### 6.1 Introducción

En esta parte del proyecto se estudia la efectividad de procesos de adsorción con el objetivo de retener los PAHs causantes de la contaminación. Los experimentos realizados para conseguir este objetivo han sido los siguientes (Tabla 6.1):

	Tipo de estudio	Experimento	Material adsorbente	Finalidad
<b>Adsorción</b>	Caracterización de PAHs	Obtención de espectros UV	--	Obtención de la longitud de onda de trabajo
	Calibración	--	--	Obtención de la recta de calibrado: Ceq-abs
	Batch	Isotermas de adsorción	Resina Carbón activo	Obtención de las curvas de carga Q-Ceq y comparación con los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich
	Continuo	Cinética de adsorción	Resina Carbón activo	Comparación de la velocidad de adsorción con el modelo cinético del núcleo sin reaccionar y otros modelos.
		Estudios en columna	Resina Carbón activo	Obtención de las curvas de rotura

Tabla 6.1.-Presentación de los experimentos realizados en el laboratorio.



## 6.2 Diseño de experimentos

### *Material:*

- Vasos de precipitados
- Pipetas graduables Transferpette de 10-100 microlitros y de 100-1000 microlitros
- Pipetas de simple y doble enrasado
- Espátula
- Pesa substancias de vidrio
- Soportes
- Tubos de teflón
- Cronómetro
- Estufa
- Placa calefactora
- Balanza de precisión marca METTLER, modelo AE 240
- Peras de goma
- Matraces aforados
- Probeta de 10 ml
- Bomba peristáltica marca GILSON, modelo Minipuls 3
- Agitador rotativo marca SBS Instrumental, modelo ABT-4
- Agitador magnético
- Columnas/jeringuillas
- pH metro marca CRISON, modelo GLP 22
- Sistema de purificación de agua: millipore, modelo MilliQ-Plus

### *Reactivos:*

- PAHs: Acenafteno, Antraceno, Fluoranteno, Fluoreno, Naftaleno, Pireno.
- Material adsorbente: resina MN-200, carbón activo F 400. Ver anexo J ficha de los materiales.
- Acetonitrilo
- Solución de ácido sulfúrico + dicromáto potásico
- Lana de vidrio
- Etanol



- Ácido clorhídrico diluido

### 6.2.1 Carbón activo F 400

El carbón activo es una forma amorfa del carbono con una estructura microcristalina de tipo grafitico, preparado mediante carbonización de sustancias orgánicas de origen primordialmente biológico. El término “activo” hace referencia al desarrollo de una gran porosidad y superficie específica mediante un proceso de “activación”, que determina las características del producto final. Las materias primas más utilizadas son sustancias orgánicas de origen biológico, aunque también se pueden emplear sustancias de origen mineral, carbones, residuos de papelera y petroquímica e incluso residuos plásticos.

Para la manufactura del carbón activo se realizan dos procedimientos basados en la descomposición térmica del material de partida: oxidación a alta temperatura, y deshidratación química a temperatura moderada, del material carbonoso. Ver anexo J ficha de los materiales.

### 6.2.2 Resina MN-200

Cada partícula de estas resinas poliméricas está formada por un aglomerado de microesferas, cuyos intersticios dan lugar a poros interconectados. Las resinas son fáciles de regenerar mediante disolventes apropiados, esta propiedad constituye la clave de la viabilidad económica de la utilización de las mismas.

Estos materiales presentan una estructura hiperreticulada que proporciona una porosidad macroscópica y microscópica al mismo tiempo. Esto permite tener un control del tamaño de poro y tener unas áreas superficiales relativamente elevadas (1000-2000 m<sup>2</sup>/g). Ver anexo J ficha de los materiales.





### 6.3 Propiedades de los PAHs

Algunas de las propiedades más características de los PAHs quedan resumidas en la siguiente tabla (Tabla 6.2):

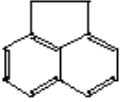
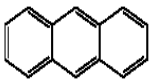
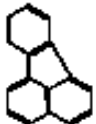

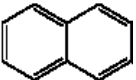

Nombre Químico	Estructura	Peso molecular (g)	Solubilidad Acuosa a 25°C(mg/l)	Densidad específica	Log K <sub>ow</sub> (25°C)	T <sup>a</sup> fusión (°C)
Acenafteno	$C_{12}H_{10}$ 	154.21	4.472	1.189	3,92	95
Antraceno	$C_{14}H_{10}$ 	178.23	0.045	1.24	4,54	218
Fluoranteno	$C_{16}H_{10}$ 	202.26	0.206	1.25	5,22	109
Fluoreno	$C_{13}H_{10}$ 	166.22	1.995	1.202	4,18	115
Naftaleno	$C_{10}H_8$ 	128.17	30.761	0.9628	3,37	80.2
Pireno	$C_{16}H_{10}$ 	202.26	0.132	1.27	5,18	156

Tabla 6.2 Características de los PAHs [8]

Ver anexo A más propiedades de los PAHs.



## 6.4 Fundamentos de funcionamiento del espectrofotómetro

La espectroscopia ultravioleta (UV) se basa en la detección de las transiciones electrónicas, es decir, la promoción de electrones de un nivel de energía a otro. Como consecuencia de la gran energía asociada a la espectroscopia. La absorción suele observarse como una banda denominada envolvente o pico. Ver anexo J los límites de detección.

Se sabe que la cantidad de luz absorbida es proporcional a la cantidad de medio absorbente que se halle presente, y es independiente de la intensidad de la radiación incidente. La ley de Lambert-Beer describe este comportamiento (Ec. 6.1):

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon Cl = A \quad (6.1)$$

Donde:

$I_0$  : intensidad de la luz monocromática incidente

$I$  : intensidad de la luz monocromática emergente

$\epsilon$  : absortividad molar

$C$ : concentración

$l$  : recorrido luminoso

$A$  : absorbancia o densidad óptica

Para poder registrar un espectro UV, es preciso determinar cuanta energía se absorbe a cada longitud de onda. Esta información suele ser fácil de obtener para una muestra líquida, pero el espectro UV de un sólido debe registrarse en disolución. La radiación de la lámpara UV se hace pasar previamente por una red de difracción para obtener radiación monocromática (Fig. 6.1).

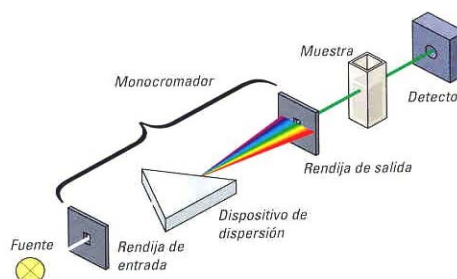


Fig. 6.1 Esquema de un espectrofotómetro convencional de haz simple [20]



## 6.5 Caracterización de PAHs

Como se ha mencionado anteriormente, los PAHs contienen anillos aromáticos en su estructura, los cuales son capaces de absorber radiación UV. Esta absorbancia es función de la longitud de onda de la radiación incidente, de manera que el espectro que relaciona estas dos variables es característico para cada compuesto. Los espectros obtenidos experimentalmente para una concentración determinada para cada PAH son los siguientes (Tabla 6.3):

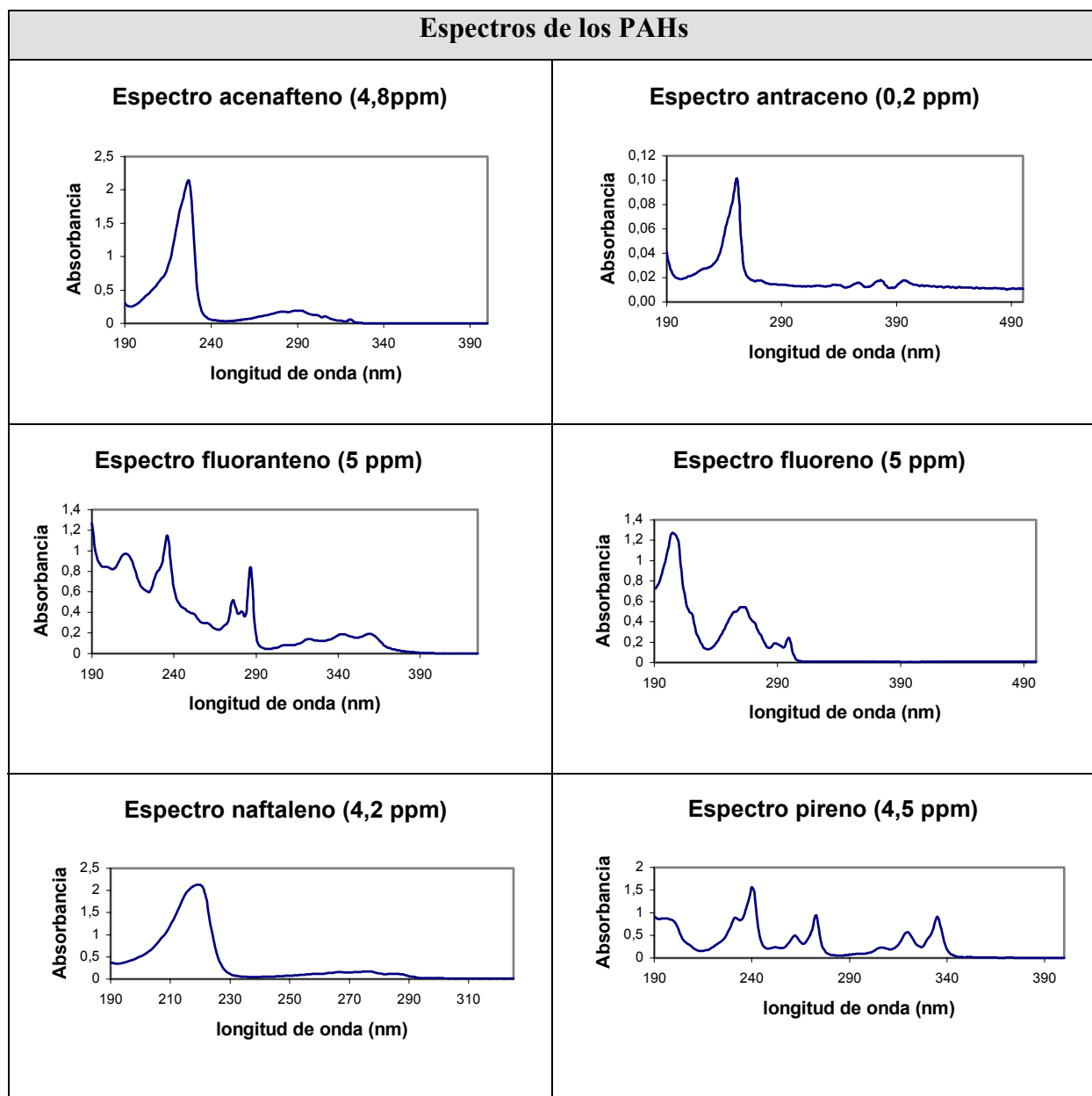


Tabla 6.3 Espectros de los PAHs

Las longitudes de onda características (Tabla 6.4) que se han tomado para el análisis de cada poliaromático son las siguientes:



PAH	$\lambda$ (nm)
Acetonafteno	281
Antraceno	358
Fluorantreno	286
Fluoreno	261
Naftaleno	266
Pireno	272

Tabla 6.4 Longitudes de onda características de los PAHs.

## 6.6 Calibración

Para la obtención de la recta de calibrado se han preparado una serie de patrones por diluciones adecuadas de la solución madre de cada PAH, se ha medido su absorbancia a la longitud de onda escogida anteriormente. La relación entre la absorbancia y la concentración dará la recta de calibrado. Las rectas de calibrado obtenidas experimentalmente para cada poliaromático son las siguientes (Tabla 6.5):

Tabla de valores (Concentración-absorbancia)		Representación gráfica y recta de calibrado
<b>C (ppm)</b>	<b>Abs (u.a.)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Acenafteno</b></p> <p style="text-align: center;"><math>y = 0,0345x + 0,0014</math> <math>R^2 = 0,9977</math></p>
0	0	
1,2	0,042094	
2,1	0,080537	
3	0,114203	
4,2	0,151538	
4,8	0,174891	
6	0,19958	
6,5	0,21654	
7	0,23375	
7,5	0,25587	
8,5	0,30061	
10	0,33339	
12	0,43145	
14	0,46378	
16	0,54822	
18	0,6339	
20	0,69676	

Tabla 6.5 Rectas de calibración: absorbancia versus concentración.



Tabla de valores (Concentración-absorbancia)		Representación gráfica y recta de calibrado																																					
<table border="1"> <thead> <tr> <th>C (ppm)</th> <th>Abs (u. a.)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0,1</td><td>0,014722</td></tr> <tr><td>0,2</td><td>0,015715</td></tr> <tr><td>0,3</td><td>0,019996</td></tr> <tr><td>0,4</td><td>0,024894</td></tr> <tr><td>0,5</td><td>0,029365</td></tr> <tr><td>1</td><td>0,052558</td></tr> <tr><td>2</td><td>0,070683</td></tr> <tr><td>3</td><td>0,12174</td></tr> <tr><td>4</td><td>0,16082</td></tr> <tr><td>5</td><td>0,22311</td></tr> <tr><td>6,5</td><td>0,27079</td></tr> <tr><td>7,5</td><td>0,31995</td></tr> <tr><td>10</td><td>0,38137</td></tr> <tr><td>12</td><td>0,48412</td></tr> <tr><td>16</td><td>0,61067</td></tr> <tr><td>18</td><td>0,67923</td></tr> <tr><td>20</td><td>0,75875</td></tr> </tbody> </table>	C (ppm)	Abs (u. a.)	0	0	0,1	0,014722	0,2	0,015715	0,3	0,019996	0,4	0,024894	0,5	0,029365	1	0,052558	2	0,070683	3	0,12174	4	0,16082	5	0,22311	6,5	0,27079	7,5	0,31995	10	0,38137	12	0,48412	16	0,61067	18	0,67923	20	0,75875	<p style="text-align: center;"><b>Antraceno</b></p>
C (ppm)	Abs (u. a.)																																						
0	0																																						
0,1	0,014722																																						
0,2	0,015715																																						
0,3	0,019996																																						
0,4	0,024894																																						
0,5	0,029365																																						
1	0,052558																																						
2	0,070683																																						
3	0,12174																																						
4	0,16082																																						
5	0,22311																																						
6,5	0,27079																																						
7,5	0,31995																																						
10	0,38137																																						
12	0,48412																																						
16	0,61067																																						
18	0,67923																																						
20	0,75875																																						
<table border="1"> <thead> <tr> <th>C(ppm)</th> <th>Abs (u. a.)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1,2</td><td>0,138734</td></tr> <tr><td>2,1</td><td>0,251985</td></tr> <tr><td>3</td><td>0,342555</td></tr> <tr><td>4,2</td><td>0,479568</td></tr> <tr><td>5,1</td><td>0,542663</td></tr> </tbody> </table>	C(ppm)	Abs (u. a.)	0	0	1,2	0,138734	2,1	0,251985	3	0,342555	4,2	0,479568	5,1	0,542663	<p style="text-align: center;"><b>Fluoreno</b></p>																								
C(ppm)	Abs (u. a.)																																						
0	0																																						
1,2	0,138734																																						
2,1	0,251985																																						
3	0,342555																																						
4,2	0,479568																																						
5,1	0,542663																																						
<table border="1"> <thead> <tr> <th>C (ppm)</th> <th>Abs (u. a.)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0,1</td><td>0,003723</td></tr> <tr><td>0,5</td><td>0,041876</td></tr> <tr><td>1</td><td>0,176192</td></tr> <tr><td>2</td><td>0,356801</td></tr> <tr><td>4</td><td>0,7258</td></tr> <tr><td>5</td><td>0,830021</td></tr> <tr><td>6</td><td>1,0205</td></tr> <tr><td>7</td><td>1,1535</td></tr> <tr><td>8</td><td>1,338748</td></tr> <tr><td>9</td><td>1,5147</td></tr> </tbody> </table>	C (ppm)	Abs (u. a.)	0	0	0,1	0,003723	0,5	0,041876	1	0,176192	2	0,356801	4	0,7258	5	0,830021	6	1,0205	7	1,1535	8	1,338748	9	1,5147	<p style="text-align: center;"><b>Fluoranteno</b></p>														
C (ppm)	Abs (u. a.)																																						
0	0																																						
0,1	0,003723																																						
0,5	0,041876																																						
1	0,176192																																						
2	0,356801																																						
4	0,7258																																						
5	0,830021																																						
6	1,0205																																						
7	1,1535																																						
8	1,338748																																						
9	1,5147																																						

Tabla 6.5 Rectas de calibración: absorbancia versus concentración.



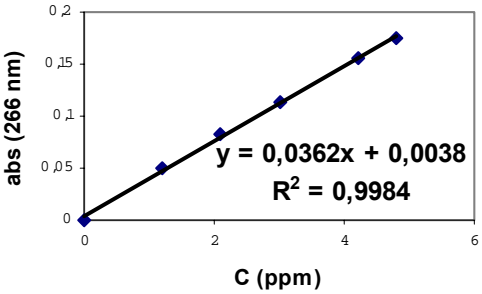
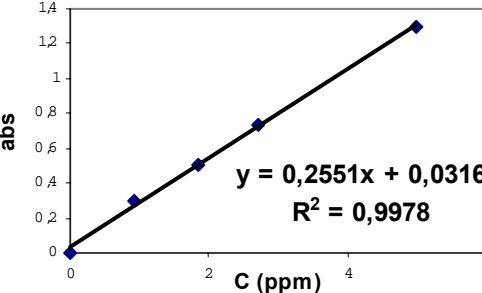
Tabla de valores (Concentración-absorbancia)	Representación gráfica y recta de calibrado														
<table border="1"> <thead> <tr> <th>C (ppm)</th> <th>Abs (u. a.)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1,2</td><td>0,049456</td></tr> <tr><td>2,1</td><td>0,082687</td></tr> <tr><td>3</td><td>0,113896</td></tr> <tr><td>4,2</td><td>0,155198</td></tr> <tr><td>4,8</td><td>0,175326</td></tr> </tbody> </table>	C (ppm)	Abs (u. a.)	0	0	1,2	0,049456	2,1	0,082687	3	0,113896	4,2	0,155198	4,8	0,175326	<p style="text-align: center;"><b>Naftaleno</b></p> 
C (ppm)	Abs (u. a.)														
0	0														
1,2	0,049456														
2,1	0,082687														
3	0,113896														
4,2	0,155198														
4,8	0,175326														
<table border="1"> <thead> <tr> <th>C(ppm)</th> <th>Abs (u. a.)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0,926</td><td>0,295553</td></tr> <tr><td>1,8349</td><td>0,505922</td></tr> <tr><td>2,703</td><td>0,732392</td></tr> <tr><td>5</td><td>1,2938</td></tr> </tbody> </table>	C(ppm)	Abs (u. a.)	0	0	0,926	0,295553	1,8349	0,505922	2,703	0,732392	5	1,2938	<p style="text-align: center;"><b>Pireno</b></p> 		
C(ppm)	Abs (u. a.)														
0	0														
0,926	0,295553														
1,8349	0,505922														
2,703	0,732392														
5	1,2938														

Tabla 6.5 Rectas de calibración: absorbancia versus concentración.

## 6.7 Obtención de las curvas de carga: isotermas de adsorción

Se han obtenido las isotermas de adsorción de dos tipos de adsorbentes: carbón activo y resina MN-200. Al carbón activo y a la resina se les ha hecho un tratamiento previo: con ácido clorhídrico diluido se ha cubierto la resina y el carbón, pasados unos minutos se les ha hecho un segundo baño con etanol, dejando una capa fina de recubrimiento, se han introducido a la estufa (60°C) y se ha dejado transcurrir 24 horas, tiempo en que los adsorbentes muestran un aspecto seco (si no ha sido así se ha prolongado el tiempo de estancia en la estufa).



La experiencia que se ha seguido para cada poliaromático, se ha basado en variar la masa de adsorbente para una concentración determinada de PAH, generalmente para la resina aproximadamente unos 100ppm y para el carbón activo unos 200ppm, pero también cabe decir que a veces para poder obtener una isoterma más definida, se ha tenido que partir de concentraciones más elevadas, para que la masa de adsorbente fuese significativa (valores inferiores a 0.01 grs dejan de serlo) y a veces, como es el caso del acenafteno con la resina, para definir la curva, aparte de variar la masa de adsorbente para una concentración determinada también se ha partido de una masa constante de adsorbente y lo que se ha variado ha sido la concentración de PAH.

En cada tubo se han introducido aproximadamente 10 ml de muestra de una concentración determinada y masa de resina o carbón activo variable dejándolo agitar durante un tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (estudios realizados demostraron que para los distintos PAHs variaban entre 2 y 6 horas. Se decidió utilizar 24 horas como tiempo de equilibrio). Pasado este período se ha hecho la lectura mediante el espectrofotómetro, pudiendo relacionar a partir de la absorbancia con las rectas de calibrado, la concentración equivalente de cada poliaromático. Con la concentración equivalente y conociendo el volumen de cada tubo (10ml), la concentración inicial de PAH y los gramos de adsorbente se ha podido determinar la carga mediante la siguiente relación (Ec. 6.1) [15]:

$$Q = ((C_0 - C_{eq}) * V) / m \quad (6.1)$$

De donde:

Q : carga de masa adsorbida (mg de PAH / g adsorbente)

C<sub>0</sub> : concentración inicial (ppm)

C<sub>eq</sub> : concentración equivalente (ppm)

V : volumen (ml)

m : masa de adsorbente (g)

Una vez obtenidos los valores de C<sub>eq</sub> y Q, se han graficado C<sub>eq</sub>-Q obteniendo así las isotermas de adsorción, que en apartados posteriores han sido comparadas con las isotermas obtenidas con el modelo de Langmuir y Freundlich. Los valores y las gráficas obtenidos experimentalmente para cada PAH para el carbón activo han sido los siguientes (Tabla 6.6):



Valores de $C_{eq} - Q$ para el carbón activo			Isotermas de adsorción para el carbón activo	
			<b>Acenafteno + Carbón activo</b>	
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr Cact)</b>		
0,0107	91,7623	101,157		
0,0118	58,3096	120,077		
0,0125	56,5275	114,778		
0,02	8,28029	95,8599		
0,0309	2,32542	63,9724		
0,04	2,88754	49,2781		
0,0504	2,15739	39,2545		
0,0751	2,31614	26,3228		
0,1007	2,6049	19,6023		
			<b>Antraceno + Carbón activo</b>	
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr Cact)</b>		
0,0053	17,3706	155,905		
0,0065	51,83289	227,949		
0,008	9,45358	113,183		
0,0088	27,07515	196,506		
0,0107	5,91592	87,9291		
0,011	4,99788	86,3656		
0,0119	18,83156	152,242		
0,0201	0,06249	49,7202		
0,0297	0,03658	33,6577		
0,0302	1,756074	65,6437		
0,0327	0,83286	30,3263		
0,0401	0,38215	24,8424		
0,0407	0,13263	24,5374		
0,0417	2,065517	47,4663		
0,0495	0,1957	20,1625		
0,0502	1,206366	39,6003		
0,0513	0,5096	19,3938		
0,0602	0,01955	16,608		
0,0613	1,16735	32,436		
0,0615	0,438992	16,1888		
0,0818	0,9991	12,1028		
0,0826	1,13138	24,0761		
0,1002	1,32459	9,84785		
				<b>Fluoranteno + Carbón activo</b>
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr Cact)</b>		
0,0188	142,880854	99,3186949		
0,03084	95,5684647	93,3241035		
0,035	46,0343806	81,0187484		
0,0496	0,20400711	40,6604824		
0,0699	0,2583936	28,8442928		
0,0801	2,15542383	46,8345289		
0,1022	0,2527623	19,7286925		
0,1528	0,58848844	13,1735282		
0,1992	0,66550089	10,1011295		

Tabla 6.6 Isotermas de adsorción para carbón activo F 400: carga versus concentración.





Valores de $C_{eq} - Q$ para el carbón activo			Isotermas de adsorción para el carbón activo	
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr Cact)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Fluoreno + Carbón activo</b></p>	
0,0107	51,767098	138,535422		
0,0155	17,7365989	117,589291		
0,0199	9,1728281	95,8930512		
0,0247	3,20573013	79,6737935		
0,0403	1,01608133	49,3756622		
0,0506	0,64788355	39,3976515		
0,0753	0,39341959	26,508178		
0,1003	0,68100739	19,8722824		
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/g r Cact)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Naftaleno + Carbón activo</b></p>	
0,0129	37,3967	126,049		
0,0152	202,953	129,636		
0,0177	120,318	158,013		
0,0184	15,0285	100,528		
0,0208	3,19724	94,6167		
0,03	3,30773	65,5641		
0,0332	3,81381	59,0922		
0,0392	1,05133	50,7522		
0,0516	0,2989	38,7018		
0,0776	1,35326	25,5988		
0,1004	1,59506	19,7614		
0,1507	2,4826	13,1067		
0,2047	0,13885	9,76361		
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr Cact)</b>		
0,0203	13,40376323	89,87006737		
0,0207	88,71520972	109,896034		
0,0245	3,398235986	80,24561796		
0,02569	53,50450804	102,255933		
0,02985	13,21481772	101,5025736		
0,0306	0,036170129	65,34765682		
0,0312	0,993923951	67,37374232		
0,0349	0,812230498	60,28302851		
0,0359	0,15749118	55,666437		
0,0392	0,197777342	53,82709762		
0,04	0,111054488	49,97223638		
0,0417	0,175107801	47,91963842		
0,0453	1,116424931	46,37606514		
0,0497	0,249090553	42,444851		

Tabla 6.6 Isotermas de adsorción para carbón activo F 400: carga versus concentración.



Y para la resina los resultados han sido los siguientes (Tabla 6.7):

Valores de $C_{eq}$ – Q para la resina MN-200			Isotermas de adsorción para la resina MN-200
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr res)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Acenafteno + resina</b></p>
0,0201	82,70145	58,35749	
0,0201	83,17101	58,12387	
0,0303	64,26087	44,79839	
0,0307	5,117681	30,90629	
0,0396	54,63826	36,70751	
0,0402	48,72174	37,63141	
0,0436	62,68406	31,49448	
0,0502	44,11594	31,0526	
0,053	27,63304	32,52207	
0,0596	3,822319	16,13719	
0,0621	23,13072	28,48136	
0,0825	17,9858	22,06233	
0,0995	0,052771	0,999722	
0,1	1,500145	4,849986	
0,1004	11,7058	18,7544	
0,1007	4,807246	9,453104	
0,1013	4,41913	14,37126	
0,1014	10,67652	28,53289	
0,1017	18,50928	22,76212	
0,1097	14,99304	16,86481	
0,1511	4,451014	6,32356	
0,2043	5,327536	4,633992	
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr res)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Antraceno + resina</b></p>
0,0078	84,78249337	19,5096239	
0,0216	66,20689655	16,4597701	
0,0218	70,67108753	13,4536296	
0,0397	43,933687	14,122497	
0,0409	49,62997347	12,7457278	
0,0505	42,55039788	11,3761588	
0,0609	26,0994695	12,4237324	
0,0801	19,72015915	10,2421774	
0,1004	23,43872679	7,62562482	
0,1508	18,66312997	5,39369165	
0,1749	15,68090186	4,82098903	
0,2043	13,31697613	4,32907606	
0,208	14,32891247	4,26648842	
0,2996	8,25862069	3,06212882	
0,4049	6,439257294	2,31071234	
0,5005	5,420424403	1,88970181	
0,8001	4,84933687	1,18923464	
0,1023	18,10503979	8,18541685	
0,6037	6,024933687	1,55665175	

Tabla 6.7 Isotermas de adsorción para la resina MN-200: carga versus concentración.



Valores de $C_{eq}$ – Q para la resina MN-200			Isotermas de adsorción para la resina MN-200
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr res)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Fluoranteno + resina</b></p>
0,0146	23,12418	54,57933	
0,01997	74,45762	73,63164	
0,02	16,46236	43,17382	
0,0228	20,62211	36,51662	
0,02445	61,98577	65,24099	
0,02599	35,48666	71,57112	
0,02855	33,05631	66,00479	
0,0299	21,55009	66,87288	
0,0316	6,704801	30,41304	
0,0353	30,76467	54,03267	
0,0357	8,914049	26,30139	
0,03926	27,4757	49,42035	
0,04	8,28275	23,63181	
0,0442	33,1802	42,60629	
0,0458	6,682276	20,98859	
0,0519	8,367516	18,40318	
0,0761	5,730824	12,8974	
0,0999	4,372081	9,960753	
0,15	3,094665	6,719022	
0,2033	2,533491	4,985072	
0,3039	2,144695	3,347657	
0,4051	2,095021	2,512589	
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr res)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Fluoreno + resina</b></p>
0,0106	76,6062847	22,0695428	
0,0248	35,974122	25,8168863	
0,0407	21,0554529	19,3966946	
0,0499	14,6672828	17,1007449	
0,0769	7,87560074	11,9797658	
0,0996	6,0922366	9,4284903	

Tabla 6.7 Isotermas de adsorción para la resina MN-200: carga versus concentración.



Valores de $C_{eq}$ – Q para la resina MN-200			Isotermas de adsorción para la resina MN-200	
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr res)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Naftaleno + resina</b></p>	
0,0244	28,3453	77,3175		
0,0319	36,16851	21,57727		
0,0507	28,21271	15,14542		
0,0508	21,25856	16,48453		
0,0508	28,42486	33,57778		
0,0525	14,17265	38,63378		
0,0773	20,76105	10,89766		
0,0775	11,04696	26,57459		
0,0777	22,05525	22,77281		
0,101	19,87845	17,73481		
0,1013	18,5	8,538993		
0,1014	9,060773	20,50683		
0,129	16,59945	14,13958		
0,1512	2,436796	6,783281		
0,1528	15,1837	12,02986		
0,2001	13,43923	9,273402		
0,2011	6,606077	10,46215		
0,2023	2,585028	5,06253		
0,2516	12,64268	7,406889		
0,2983	2,596022	3,432919		
0,3009	7,496133	6,962575		
0,302	13,57873	6,139777		
0,4007	7,954696	5,217003		
0,403	13,45028	4,604212		
0,5046	8,019337	4,141511		
0,599	11,76022	3,302834		
0,6035	13,66022	3,071082		
0,6999	11,9855	2,823468		
0,7996	12,16036	2,46923		
0,906	12,31174	2,177575		
<b>M (grs)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>Q(mgPAH/gr res)</b>	<p style="text-align: center;"><b>Pireno + resina</b></p>	
0,0102	48,1646413	50,8189791		
0,0157	30,0925127	44,5270619		
0,0253	14,5758526	33,7644851		
0,0402	7,11426891	23,1059033		
0,0758	4,24813799	12,6321718		
0,1061	3,65750686	9,08034808		

Tabla 6.7 Isotermas de adsorción para la resina MN-200: carga versus concentración.



## 6.8 Modelización del equilibrio de adsorción

Los resultados experimentales de adsorción en carbón activo y resina fueron utilizados para determinar los parámetros de equilibrio de ambas isothermas. A tal efecto se decidió usar modelos de adsorción ampliamente utilizados como el de Langmuir y Freundlich. Los modelos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada; es decir, la modelización consiste en buscar una relación teórica entre estos dos valores :  $C_e$  y  $q_e$ .

### 6.8.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir considera que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula. La ecuación que se deduce relaciona la cantidad  $Q$  expresada en mg adsorbidos por unidad de masa de adsorbente. Este modelo está basado en una serie de hipótesis [7]:

- La superficie del adsorbente está constituida por un número finito de centros de adsorción equivalentes, capaces cada uno de ellos de aceptar una molécula adsorbida.
- La superficie de adsorción es uniforme, y se forma en la saturación una monocapa sobre ella.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- El calor de adsorción es igual para todos los lugares, independientemente de la fracción de superficie cubierta.

La velocidad de retención en la superficie es igual a la velocidad de desorción en el equilibrio [10]:  $k_1C(1-\phi) = k_2\phi$ . La ecuación que se deduce es la siguiente (Ec. 6.2):

$$Q = KbC / (1 + KC) \quad (6.2)$$

O bien en forma lineal (Ec. 6.3):

$$C_e/Q = 1/Kb + C_e/b \quad (6.3)$$

O también (Ec. 6.4):

$$1/Q = 1/(KbC_e) + 1/b \quad (6.4)$$



Donde  $b$  (mg/g) y  $K$  (l/mg) son constantes relacionadas con la capacidad de adsorción y entalpía de adsorción respectivamente,  $C_e$  (ppm) es la concentración de la disolución en el equilibrio y  $Q$  (mg/g) la capacidad de retención del adsorbente. Para comparar el modelo con los resultados experimentales se ha representado  $C_e/Q$  en función de  $C_e$ , dando la pendiente  $b$ , y la ordenada en el origen el valor de  $K$ . Los resultados comparativos de las isotermas se muestran en la tabla siguiente (Tabla 6.8):

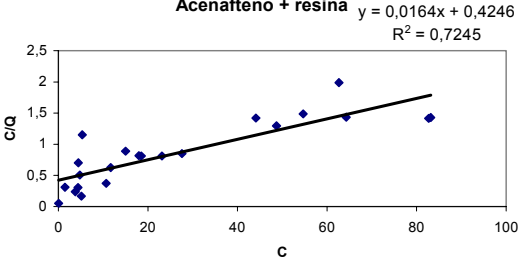
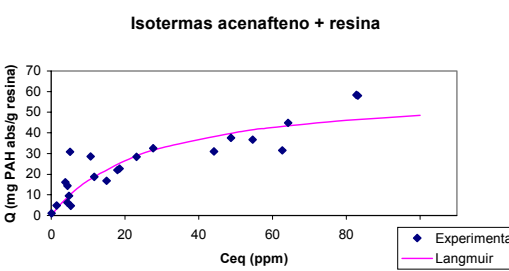
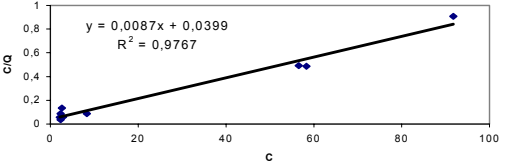
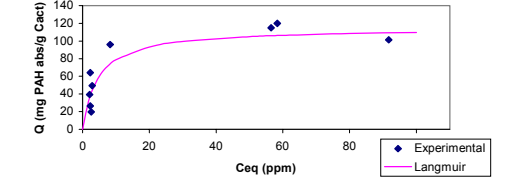
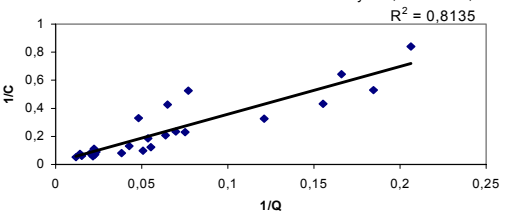
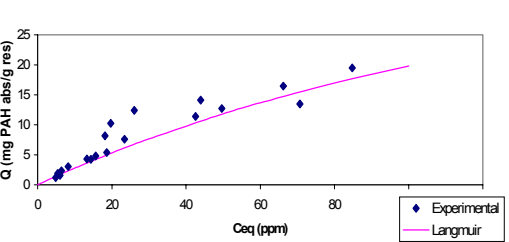
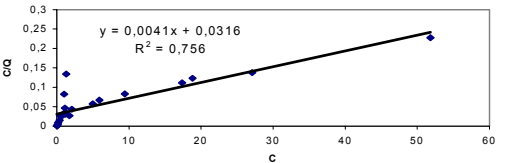
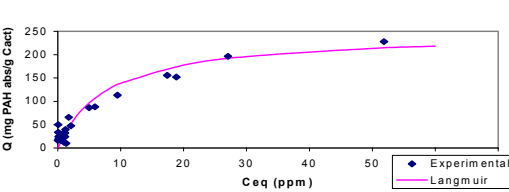
Adaptación a modelo: linealización	Representación isotermas
<p><b>Acenafteno + resina</b> <math>y = 0,0164x + 0,4246</math> <math>R^2 = 0,7245</math></p>  <p><math>b = 60,98(\text{mg/g}); K = 0,0386(\text{l/mg})</math></p>	<p><b>Isotermas acenafteno + resina</b></p> 
<p><b>Acenafteno + Carbón activo</b></p>  <p><math>y = 0,0087x + 0,0399</math> <math>R^2 = 0,9767</math></p> <p><math>b = 114,53(\text{mg/g}); K = 0,21899(\text{l/mg})</math></p>	<p><b>Isotermas acenafteno + Carbón activo</b></p> 
<p><b>Antraceno + resina</b> <math>y = 3,4149x + 0,0164</math> <math>R^2 = 0,8135</math></p>  <p><math>b = 61,1156(\text{mg/g}); K = 0,00479 (\text{l/mg})</math></p>	<p><b>Isotermas antraceno + resina</b></p> 
<p><b>Antraceno + Carbón activo</b></p>  <p><math>y = 0,0041x + 0,0316</math> <math>R^2 = 0,756</math></p> <p><math>b = 246,85(\text{mg/g}); K = 0,12832(\text{l/mg})</math></p>	<p><b>Isotermas antraceno + Carbón activo</b></p> 

Tabla 6.8 Isotermas de Langmuir: carga versus concentración.



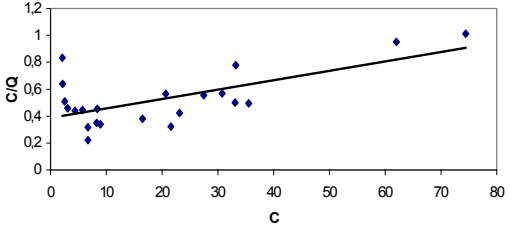
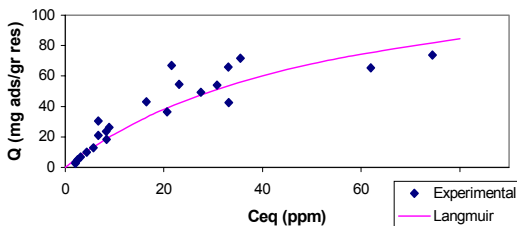
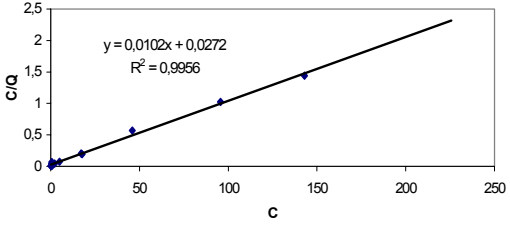
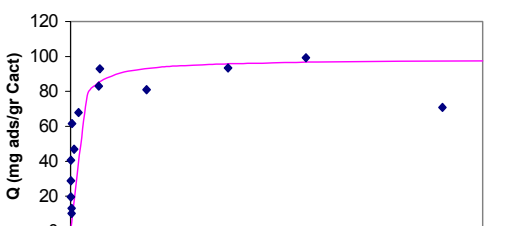
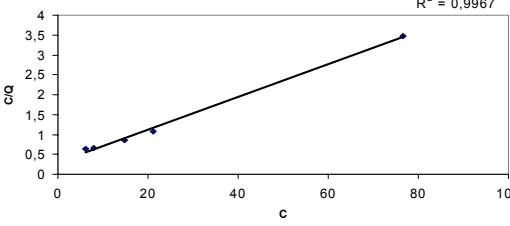
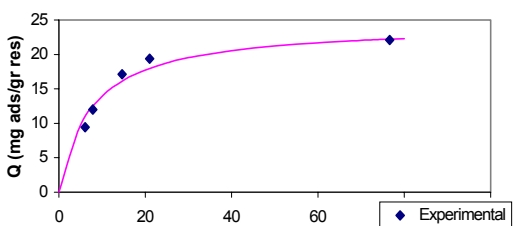
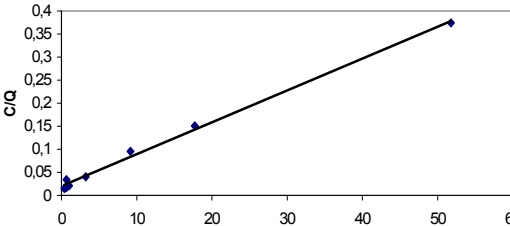
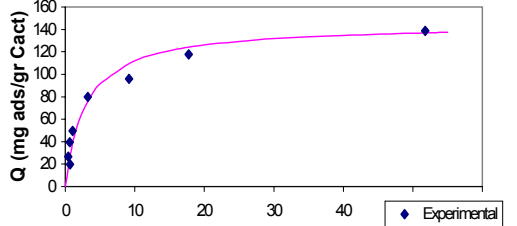
Adaptación a modelo: linealización	Representación isotermas
<p><b>Fluoranteno + resina</b></p> <p><math>y = 0,007x + 0,3866</math> <math>R^2 = 0,4355</math></p>  <p><math>b = 142,933(\text{mg/g}); K = 0,0181(\text{l/mg})</math></p>	<p><b>Isotermas fluoranteno + resina</b></p> 
<p><b>Fuoranteno + Carbón activo</b></p> <p><math>y = 0,0102x + 0,0272</math> <math>R^2 = 0,9956</math></p>  <p><math>b = 98,47(\text{mg/g}); K = 0,3732(\text{l/mg})</math></p>	<p><b>Isotermas fluoranteno + Carbon activo</b></p> 
<p><b>Fluoreno + resina</b></p> <p><math>y = 0,041x + 0,3087</math> <math>R^2 = 0,9967</math></p>  <p><math>b = 24,408(\text{mg/g}); K = 0,1327(\text{l/mg})</math></p>	<p><b>Isotermas fluoreno + resina</b></p> 
<p><b>Fluoreno + Carbón activo</b></p> <p><math>y = 0,0069x + 0,0201</math> <math>R^2 = 0,9953</math></p>  <p><math>b = 144,56(\text{mg/g}); K = 0,3434(\text{l/mg})</math></p>	<p><b>Isotermas fluoreno + Carbón activo</b></p> 

Tabla 6.8 Isotermas de Langmuir: carga versus concentración.



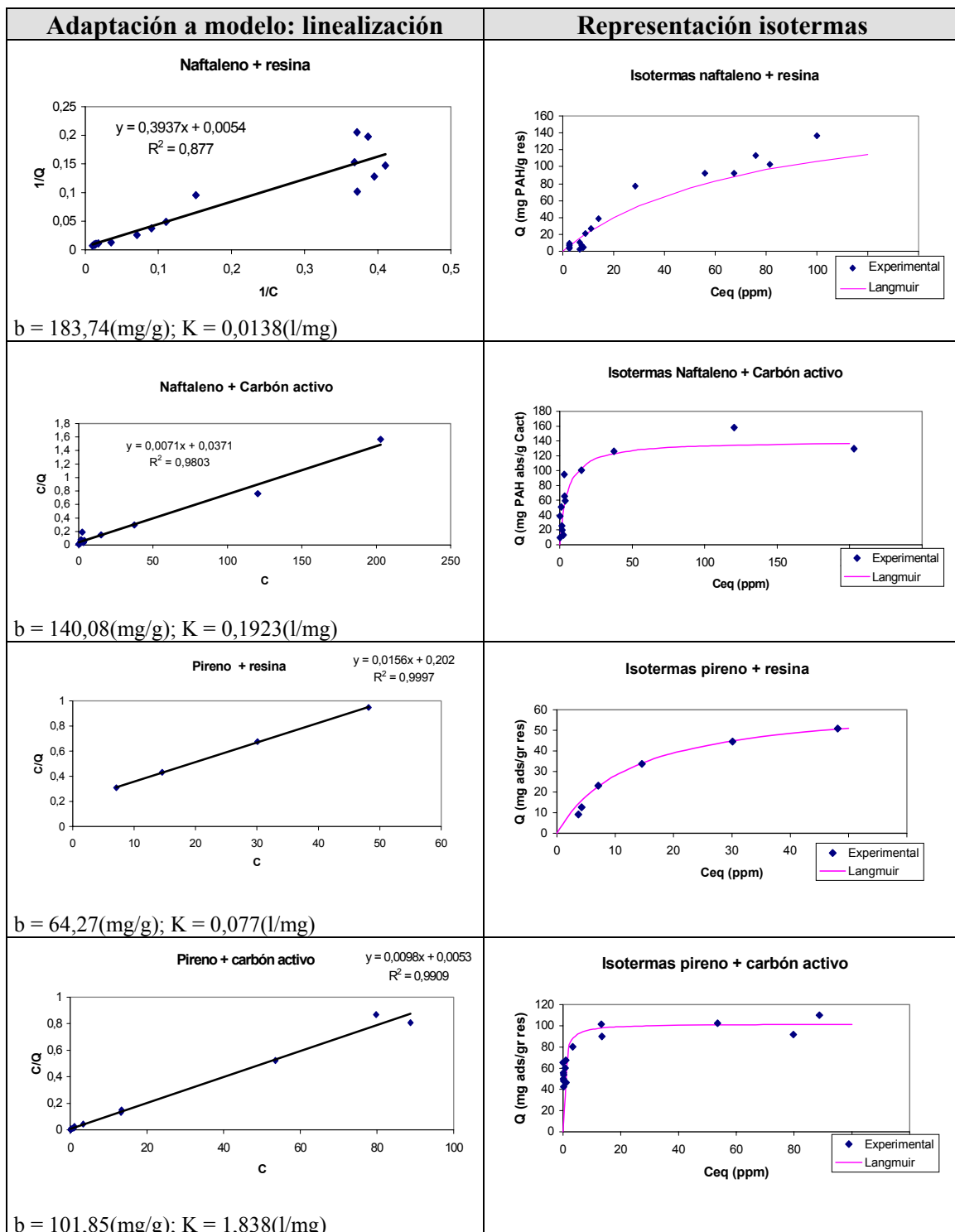


Tabla 6.8 Isotermas de Langmuir: carga versus concentración.





### 6.8.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es uno de los más usados y posee dos constantes (K y n) [7]. Se expresa como (Ec. 6.5):

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (6.5)$$

De donde:

$q_e$  = carga adsorbida (mg PAH ads / gr ads)

K = constante de Freundlich (mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup>

$C_e$  = concentración (ppm)

n = constante de Freundlich

Siendo su forma lineal (Ec. 6.6):

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K + 1/n \text{Log} C_e \quad (6.6)$$

El modelo se basa en la hipótesis de que sólo interviene la fisiosorción [10] y que no hay asociación de moléculas después de su adsorción. Presenta una limitación importante, pues no admite fenómenos de saturación; la capacidad  $q_e$  se incrementa hasta el infinito con el aumento de  $C_e$ . Su validez, en el caso de bajas concentraciones, fue verificada por numerosos autores, sin embargo, este modelo está limitado a la representación de la adsorción de un compuesto único en una fase inerte. No permite representar el caso de adsorción competitiva cuando la molécula específica está en presencia de otras sustancias que entran en competición durante la adsorción.

Para cada PAH con resina y carbón activo, se ha hecho el estudio comparativo de las isotermas de adsorción con el modelo de Freundlich y los resultados obtenidos han sido los siguientes:



Para el carbón activo los resultados han sido los siguientes (Tabla 6.9):

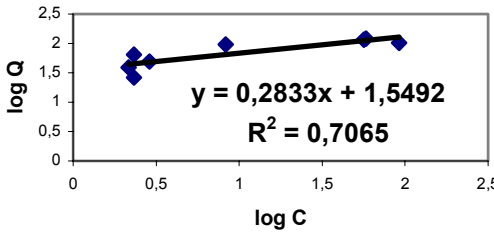
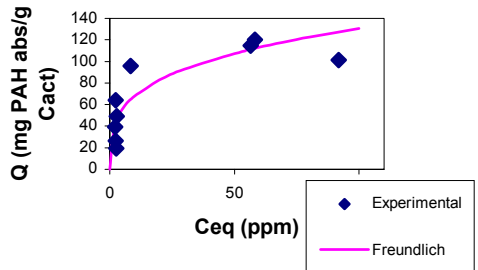
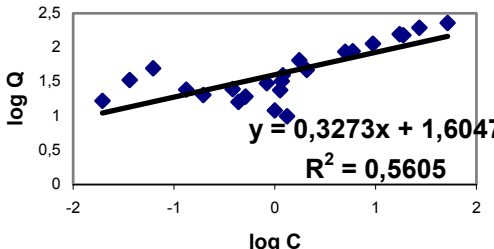
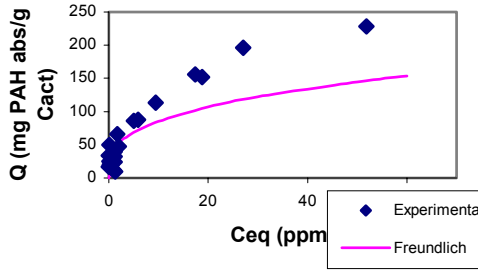
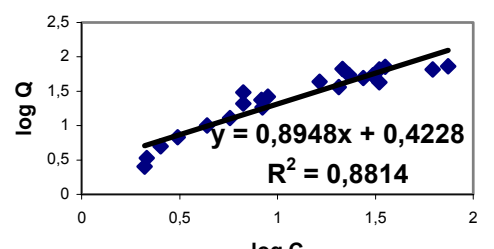
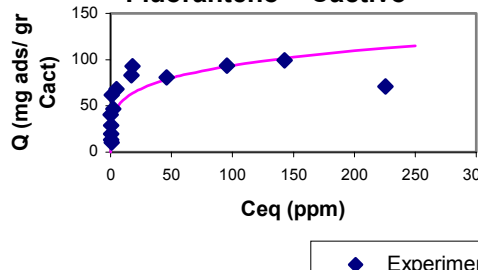
Estudio de la linealidad	Gráfico comparativo de las curvas de carga
<p style="text-align: center;"><b>Acenafteno + C activo</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,2833x + 1,5492</math> <math>R^2 = 0,7065</math></p> <p>n = 3,53003277 K = 35,4196529(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Acenafteno + C activo</b></p>  <p style="text-align: center;">Q (mg PAH abs/g Cact)</p> <p style="text-align: center;">Ceq (ppm)</p> <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>
<p style="text-align: center;"><b>Antraceno + C activo</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,3273x + 1,6047</math> <math>R^2 = 0,5605</math></p> <p>n = 3,05573253 K = 40,2456651(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Antraceno + C activo</b></p>  <p style="text-align: center;">Q (mg PAH abs/g Cact)</p> <p style="text-align: center;">Ceq (ppm)</p> <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>
<p style="text-align: center;"><b>Fluoranteno + Cactivo</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,8948x + 0,4228</math> <math>R^2 = 0,8814</math></p> <p>n = 4,45238051 K = 33,2920791(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Fluoranteno + Cactivo</b></p>  <p style="text-align: center;">Q (mg ads/ gr Cact)</p> <p style="text-align: center;">Ceq (ppm)</p> <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>

Tabla 6.9 Isotermas de Freundlich con carbón activo: carga versus concentración.



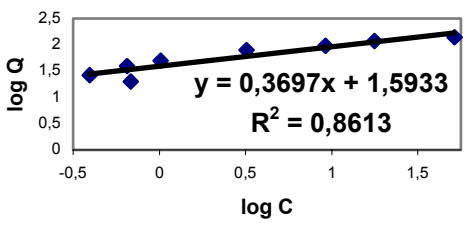
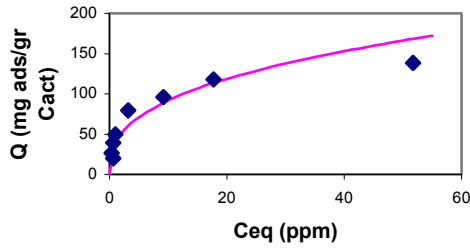
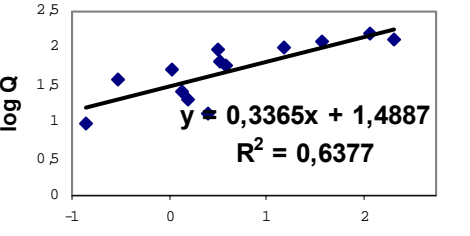
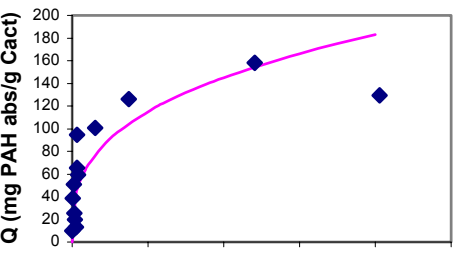
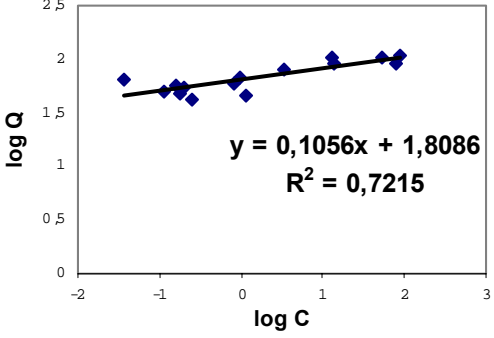
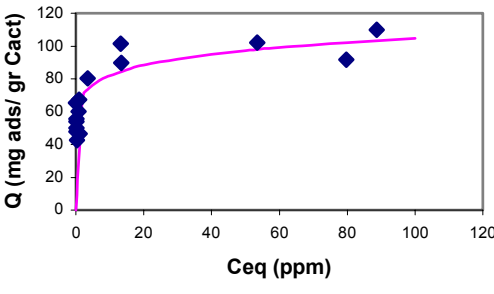
Estudio de la linealidad	Gráfico comparativo de las curvas de carga
<p style="text-align: center;"><b>Fluoreno + Cactivo</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,3697x + 1,5933</math> <math>R^2 = 0,8613</math></p> <p>n = 2,70521315 K = 39,1981383(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Fluoreno + Carbón activo</b></p>  <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>
<p style="text-align: center;"><b>Naftaleno + C activo</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,3365x + 1,4887</math> <math>R^2 = 0,6377</math></p> <p>n = 2,97177802 K = 30,8103832(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Naftaleno + C activo</b></p>  <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>
<p style="text-align: center;"><b>Pireno + Cactivo</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,1056x + 1,8086</math> <math>R^2 = 0,7215</math></p> <p>n = 9,46526338 K = 64,3641593(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Pireno + C activo</b></p>  <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>

Tabla 6.9 Isotermas de Freundlich con carbón activo: carga versus concentración.



Y los resultados para la resina, son los siguientes (Tabla 6.10):

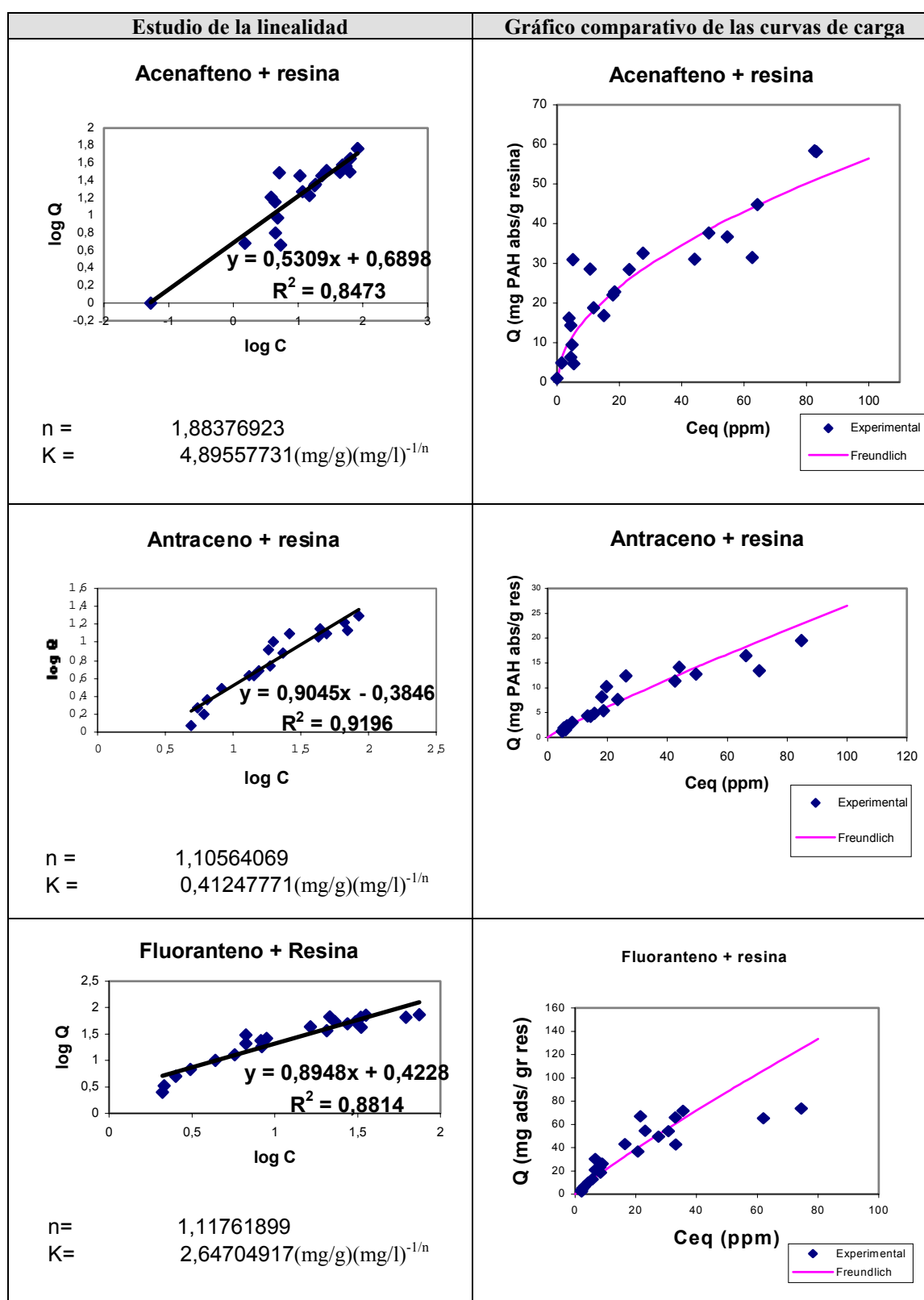


Tabla 6.10 Isotermas de Freundlich con resina: carga versus concentración.



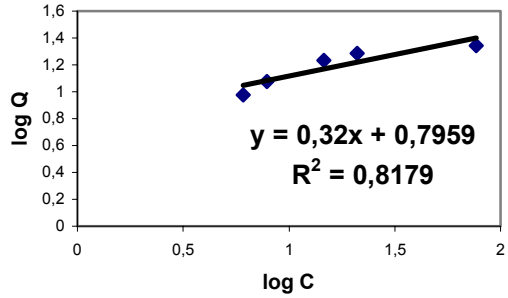
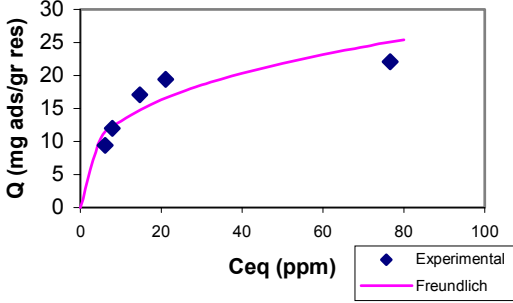
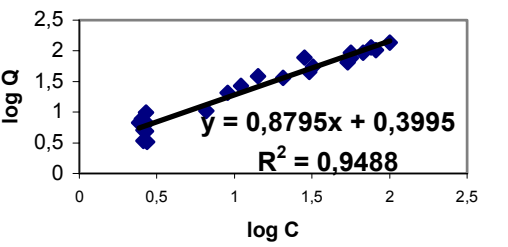
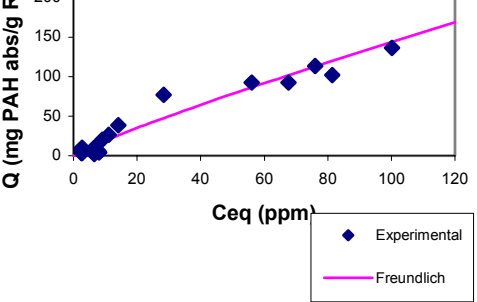
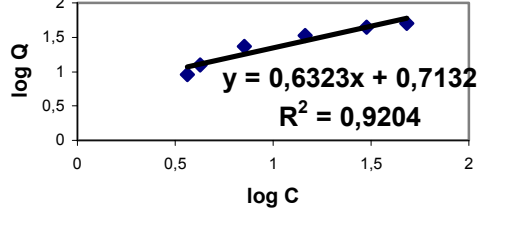
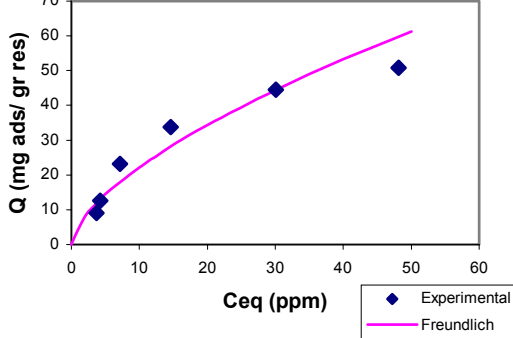
Estudio de la linealidad	Gráfico comparativo de las curvas de carga
<p style="text-align: center;"><b>Fluoreno + Resina</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,32x + 0,7959</math> <math>R^2 = 0,8179</math></p> <p>n = 3,12461155 K = 6,25049824(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Fluoreno + resina</b></p>  <p style="text-align: center;">Q (mg ads/gr res)</p> <p style="text-align: center;">Ceq (ppm)</p> <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>
<p style="text-align: center;"><b>Naftaleno + Resina</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,8795x + 0,3995</math> <math>R^2 = 0,9488</math></p> <p>n = 1,1370227 K = 2,50881346(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Naftaleno + Resina</b></p>  <p style="text-align: center;">Q (mg PAH abs/g Res)</p> <p style="text-align: center;">Ceq (ppm)</p> <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>
<p style="text-align: center;"><b>Pireno + Resina</b></p>  <p style="text-align: center;"><math>y = 0,6323x + 0,7132</math> <math>R^2 = 0,9204</math></p> <p>n = 1,58140837 K = 5,1669618(mg/g)(mg/l)<sup>-1/n</sup></p>	<p style="text-align: center;"><b>Pireno + resina</b></p>  <p style="text-align: center;">Q (mg ads/ gr res)</p> <p style="text-align: center;">Ceq (ppm)</p> <p style="text-align: right;">◆ Experimental — Freundlich</p>

Tabla 6.10 Isotermas de Freundlich con resina: carga versus concentración.



## 6.9 Estudio de la influencia de la utilización de acetonitrilo en la preparación de disoluciones

Las disoluciones se han realizado con agua, pero debido a que los poliaromáticos son poco solubles en ella, surge turbidez que impide leer los espectros con claridad, además quedan distorsionados, por eso a medida que surge ésta se añade cierta cantidad de acetonitrilo, componente orgánico que favorece su disolución.

Para poder ver como afecta la cantidad de acetonitrilo añadida en la lectura de absorbancia, se han realizado ciertas pruebas: se han pasado por el espectrofotómetro diferentes disoluciones de concentraciones conocidas para cada PAH con diferentes porcentajes de acetonitrilo, y se han obtenido las rectas de calibración para cada porcentaje. Para cada poliaromático se ha partido del porcentaje menor de acetonitrilo necesario para que no aparezca turbidez en la disolución. Los resultados y las gráficas que se han obtenido han sido las siguientes (Tabla 6.11):

Resultados obtenidos		Gráficos													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>% acetonitrilo</th> <th>Recta de calibración</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>41.4%</td> <td><math>y = 0,0412x + 0,0106</math> <math>R^2 = 0,9998</math></td> </tr> <tr> <td>60%</td> <td><math>y = 0,0445x + 0,1847</math> <math>R^2 = 0,9869</math></td> </tr> <tr> <td>80%</td> <td><math>y = 0,0418x + 0,0117</math> <math>R^2 = 0,9999</math></td> </tr> </tbody> </table>	% acetonitrilo	Recta de calibración	41.4%	$y = 0,0412x + 0,0106$ $R^2 = 0,9998$	60%	$y = 0,0445x + 0,1847$ $R^2 = 0,9869$	80%	$y = 0,0418x + 0,0117$ $R^2 = 0,9999$	<p style="text-align: center;"><b>Antraceno + % var aceto</b></p>						
% acetonitrilo	Recta de calibración														
41.4%	$y = 0,0412x + 0,0106$ $R^2 = 0,9998$														
60%	$y = 0,0445x + 0,1847$ $R^2 = 0,9869$														
80%	$y = 0,0418x + 0,0117$ $R^2 = 0,9999$														
<table border="1"> <thead> <tr> <th>% acetonitrilo</th> <th>Recta de calibración</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.62</td> <td><math>y = 0,0334x + 0,0093</math> <math>R^2 = 0,9991</math></td> </tr> <tr> <td>5</td> <td><math>y = 0,0372x - 0,0013</math> <math>R^2 = 0,9912</math></td> </tr> <tr> <td>10</td> <td><math>y = 0,0338x + 0,0054</math> <math>R^2 = 0,9941</math></td> </tr> <tr> <td>15</td> <td><math>y = 0,0341x + 0,0012</math> <math>R^2 = 0,9967</math></td> </tr> <tr> <td>30</td> <td><math>y = 0,0395x - 0,0093</math> <math>R^2 = 0,9993</math></td> </tr> <tr> <td>60</td> <td><math>y = 0,036x - 0,0082</math> <math>R^2 = 0,9991</math></td> </tr> </tbody> </table>	% acetonitrilo	Recta de calibración	0.62	$y = 0,0334x + 0,0093$ $R^2 = 0,9991$	5	$y = 0,0372x - 0,0013$ $R^2 = 0,9912$	10	$y = 0,0338x + 0,0054$ $R^2 = 0,9941$	15	$y = 0,0341x + 0,0012$ $R^2 = 0,9967$	30	$y = 0,0395x - 0,0093$ $R^2 = 0,9993$	60	$y = 0,036x - 0,0082$ $R^2 = 0,9991$	<p style="text-align: center;"><b>Naftaleno + % var aceto</b></p>
% acetonitrilo	Recta de calibración														
0.62	$y = 0,0334x + 0,0093$ $R^2 = 0,9991$														
5	$y = 0,0372x - 0,0013$ $R^2 = 0,9912$														
10	$y = 0,0338x + 0,0054$ $R^2 = 0,9941$														
15	$y = 0,0341x + 0,0012$ $R^2 = 0,9967$														
30	$y = 0,0395x - 0,0093$ $R^2 = 0,9993$														
60	$y = 0,036x - 0,0082$ $R^2 = 0,9991$														

Tabla 6.11 Influencia en la recta de calibrado de la cantidad de acetonitrilo en la preparación de la disolución. Absorbancia versus concentración.



## 6.10 Estudio de la cinética de adsorción

### 6.10.1 Mecanismo General de la Adsorción

La adsorción corresponde a la transferencia de una molécula de la fase líquida hacia la fase sólida [19]. Este fenómeno obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración en fase líquida y la concentración en fase sólida, sobre la superficie del material adsorbente. La adsorción de un soluto se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas:

1. Transferencias del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se hace por difusión y/o convección.
2. Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. Caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa, parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa, y el coeficiente de transferencia de masa global externa dependen de las turbulencias existentes en el interior de la fase líquida.
3. Difusión del soluto en el grano, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse: en estado libre, en el líquido intraparticular (el coeficiente de difusión porosa, caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, es específico de esta etapa).
4. Adsorción propiamente dicha. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-soporte, que pueden ser de dos tipos: la adsorción física (fisiosorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles, cuyos efectos son reversibles, y la adsorción química (quimiosorción) que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente, cuyos efectos son casi siempre irreversibles. Siempre intervienen simultáneamente los dos fenómenos, pero la fisiosorción parece ser el mecanismo preponderante.



Estas etapas se efectúan en serie siendo la más lenta la que impone la cinética. Para la mayoría de los autores., las etapas 1 y 4 son rápidas; por lo tanto, es la transferencia de masa a través de la película y de difusión en el interior del grano (superficial y porosa) las que controlan la cinética de adsorción.

### 6.10.2 Estudio de las cinéticas de adsorción de cada PAH

El estudio experimental que se ha realizado es el siguiente: se ha introducido una masa conocida de resina o carbón activo en 500 ml de una disolución de PAH de concentración conocida. A intervalos de tiempo se ha tomado una muestra que posteriormente ha sido estudiada en el espectrofotómetro para poder determinar la evolución decreciente de la concentración con el tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes gráficas (Tabla 6.12):

PAH	Carbón activo F 400	Resina MN-200
Acenafteno	<p><b>Acenafteno + Carbón activo</b></p>	<p><b>Acenafteno + resina</b></p>
Antraceno	<p><b>Antraceno + Carbón activo</b></p>	<p><b>Antraceno + resina</b></p>

Tabla 6.12 Cinéticas de adsorción sobre carbón activo F 400 y resina MN-200:  $C_{eq}/C_0$  versus tiempo.





PAH	Carbón activo F 400	Resina MN-200
Fluoranteno	<p><b>Fluoranteno + carbón activo</b></p>	<p><b>Fluoranteno + resina</b></p>
Fluoreno	<p><b>Fluoreno + Carbón activo</b></p>	<p><b>Fluoreno + resina</b></p>
Naftaleno	<p><b>naftaleno + Carbón activo</b></p>	<p><b>naftaleno + resina</b></p>
Pireno	<p><b>Cinetica Pireno +Carbón activo</b></p>	<p><b>Pireno + resina</b></p>

Tabla 6.12 Cinéticas de adsorción sobre carbón activo F 400 y resina MN-200: Ceq/C0 versus tiempo.



Como se ha explicado en el apartado 6.10.1, es la transferencia de masa a través de la película y de difusión en el interior del grano las que controlan la cinética de adsorción. Se ha estudiado mediante el modelo de núcleo sin reaccionar que la etapa de difusión es la controlante de las cinéticas de adsorción de los PAHs estudiados. En la tabla siguiente (Tabla 6.13 ) se muestran diferentes modelos cinéticos (en que la difusión es la etapa controlante) [19]:

*Lagergren o modelo de pseudo primer orden:* La ecuación (Ec.6.7) para definir este modelo se basa en una evolución de la carga respecto al tiempo de la forma:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (6.7)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  denotan las cantidades adsorbidas en el equilibrio y a tiempo  $t$  respectivamente y  $k_1$  es la constante de la cinética de pseudo primer orden.

*Pseudo segundo orden:* La ecuación (Ec.6.8) que define este modelo es la siguiente:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (6.8)$$

donde  $k_2$  es la constante de pseudo segundo orden.

*Weber-Morris:* La ecuación (Ec.6.9) representa el comportamiento de adsorción según un mecanismo complejo consistente en adsorción en superficie y transporte intraparticular en el interior de los poros.

$$q_t = K_d \sqrt{t} \quad (6.9)$$

*Elovich:* La ecuación (Ec. 6.10) describe una serie de mecanismos de reacción que incluyen difusión en el seno de la disolución y difusión en superficie y activación y desactivación de las superficies catalíticas.

$$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha/\beta) + (1/\beta) \ln t \quad (6.10)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes del modelo.

*Difusión parabólica:* La ecuación (Ec. 6.11) define el comportamiento en que el fenómeno de difusión es la etapa controlante.

$$q_t/q_e = R_d t^{1/2} \quad (6.11)$$

*Función potencial:* El modelo es empírico y se expresa como la ecuación (Ec. 6.12)

$$q_t = K^v \quad (6.12)$$



donde  $K$  y  $v$  son constantes, y  $v$  es positivo e inferior a uno.

*Cinéticas orden 0, orden 1, orden 2:* Para estos modelos se asimila la adsorción como una reacción entre el adsorbato y el adsorbente formando un complejo adsorbato-adsorbente. Las expresiones que definen cada una de estas cinéticas son las siguientes (Ec. 6.13, Ec. 6.14, Ec.6.15):

$$\text{Cinética orden 0} \quad C_{eq} = C_0 - Kt \quad (6.13)$$

$$\text{Cinética orden 1} \quad \ln C_{eq} = \ln C_0 - Kt \quad (6.14)$$

$$\text{Cinética orden 2} \quad 1/C_{eq} = 1/C_0 + Kt \quad (6.15)$$

Donde  $K$  es la constante cinética para cada modelo.

*Urano-Tachikawa:* Este modelo permite calcular el coeficiente de difusión en el sólido, su expresión se basa en que la correlación entre la carga a tiempo  $t$  y al equilibrio es función del tiempo (Ec. 6.16):

$$-\log[1 - (q_t/q_e)^2] = 4\pi^2 D \cdot t / (2,3d^2) \quad (6.16)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) y  $d$  es el diámetro de partícula del material adsorbente.



Modelo	Adsorbente	Acenafteno	Antraceno	Fluoranteno	Fluoreno	Naftaleno	Pireno
<b>Lagregren</b> $\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303$	Carbón activo	$k_1 = 9,89 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 15,224 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9737$	$k_1 = 1,51 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 14,605 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9349$	$k_1 = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 9,884 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,8998$	$k_1 = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 7,86 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9898$	$k_1 = 9,93 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 10,75 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,8666$	$k_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 5,91 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9633$
	Resina	$k_1 = 3,07 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 17,24 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9829$	$k_1 = 3,13 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 13,65 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9903$	$k_1 = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 14,26 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,8451$	$k_1 = 4,03 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 6,99 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9746$	$k_1 = 3,18 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 12,42 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9921$	$k_1 = 3,02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 6,62 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9879$
<b>Pseudo-segundo orden</b> $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$	Carbón activo	$k_2 = 3,17 \cdot 10^{-4} \text{ mg/min}$ $q_e = 20,81 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9381$	$k_2 = 5,86 \cdot 10^{-4} \text{ mg/min}$ $q_e = 15,50 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9896$	$k_2 = 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ mg/min}$ $q_e = 59,56 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,0086$	$k_2 = 5,65 \cdot 10^{-4} \text{ mg/min}$ $q_e = 12,90 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9856$	$k_2 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mg/min}$ $q_e = 55,57 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,6913$	$k_2 = 3,09 \cdot 10^{-4} \text{ mg/min}$ $q_e = 12,89 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9364$
	Resina	$k_2 = 9,17 \cdot 10^{-4} \text{ mg/min}$ $q_e = 20,33 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,8931$	$k_2 = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ mg/min}$ $q_e = 14,46 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9968$	$k_2 = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ mg/min}$ $q_e = 12,75 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,6744$	$k_2 = 5,67 \cdot 10^{-3} \text{ mg/min}$ $q_e = 9,48 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9917$	$k_2 = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ mg/min}$ $q_e = 13,60 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9897$	$k_2 = 3,19 \cdot 10^{-3} \text{ mg/min}$ $q_e = 8,10 \text{ ppm}$ $r^2 = 0,9953$
<b>Weber-Morris</b> $q_t = K_d \sqrt{t}$	Carbón activo	$K_d = 0,705 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9643$	$K_d = 0,703 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9667$	$K_d = 0,426 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,8986$	$K_d = 0,585 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9897$	$K_d = 0,669 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9312$	$K_d = 0,414 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9740$
	Resina	$K_d = 1,074 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9324$	$K_d = 0,458 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,8821$	$K_d = 0,723 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,8814$	$K_d = 0,680 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,8618$	$K_d = 0,877 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9438$	$K_d = 0,567 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9670$
<b>Elovich</b> $q_t = (1/\beta) \ln(\alpha/\beta) + (1/\beta) \ln t$	Carbón activo	$\beta = 3,04 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 2,79 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9122$	$\beta = 2,81 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9603$	$\beta = 5,663 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 3,77 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,7288$	$\beta = 4,821 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 7,79 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9305$	$\beta = 2,51 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9542$	$\beta = 4,24 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9563$
	Resina	$\beta = 2,67 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 5,44 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9668$	$\beta = 3,32 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 1,41 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9619$	$\beta = 3,038 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 3,95 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9410$	$\beta = 4,965 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 2,73 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9349$	$\beta = 3,17 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 6,46 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9407$	$\beta = 6,06 \cdot 10^{-1} \text{ g/mg}$ $\alpha = 2,10 \cdot 10^{-2} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ $r^2 = 0,9961$
<b>Difusión parabólica</b> $q_t/q_e = R_d \cdot t^{1/2}$	Carbón activo	$R_d = 5,71 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9643$	$R_d = 6,27 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9667$	$R_d = 6,46 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,8986$	$R_d = 7,76 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9897$	$R_d = 9,43 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9911$	$R_d = 6,99 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9740$
	Resina	$R_d = 8,17 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9324$	$R_d = 6,76 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,8821$	$R_d = 6,14 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,8814$	$R_d = 8,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,8618$	$R_d = 8,28 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9438$	$R_d = 8,98 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ $r^2 = 0,9670$

Tabla 6.13 Modelos cinéticos de adsorción [19]



Modelo	Adsorbente	Acenafteno	Antraceno	Fluoranteno	Fluoreno	Naftaleno	Pireno
<b>Función potencial</b> $q_t = K^v$ $\ln q = \ln K + v \ln t$	Carbón activo	$K=1,49 \cdot 10^{-1} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=7,69 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9762$	$K=2,52 \cdot 10^{-1} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=7,21 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9708$	$K=4,35 \cdot 10^{-2} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=8,55 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,8784$	$K=1,69 \cdot 10^{-1} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=7,35 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9932$	$K=6,99 \cdot 10^{-2} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=9,15 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9954$	$K=1,33 \cdot 10^{-1} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=7,12 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9971$
	Resina	$K=3,11 \cdot 10^{-1} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=7,74 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9164$	$K=1,481 \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=4,323 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9101$	$K=3,20 \cdot 10^{-1} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=6,63 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,7800$	$K=9,04 \cdot 10^{-1} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=4,79 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,8703$	$K=6,37 \cdot 10^{-1} \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=5,84 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9459$	$K=2,101 \text{ mg/g}^{1/v}$ $V=2,22 \cdot 10^{-1}$ $r^2=0,9815$
<b>Cinética orden 0</b> $Ceq = Co - Kt$	Carbón activo	$K=1,80 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=6,96 \text{ ppm}$ $r^2=0,8775$	$K=3,38 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=9,29 \text{ ppm}$ $r^2=0,8502$	$K=2,24 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=7,36 \text{ ppm}$ $r^2=0,9654$	$K=3,73 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=7,54 \text{ ppm}$ $r^2=0,9547$	$K=2,57 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=7,28 \text{ ppm}$ $r^2=0,9909$	$K=2,68 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=6,30 \text{ ppm}$ $r^2=0,9825$
	Resina	$K=3,94 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=6,39 \text{ ppm}$ $r^2=0,7818$	$K=2,75 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=8,92 \text{ ppm}$ $r^2=0,6658$	$K=1,88 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=5,34 \text{ ppm}$ $r^2=0,7077$	$K=4,34 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=5,34 \text{ ppm}$ $r^2=0,6434$	$K=7,16 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=6,88 \text{ ppm}$ $r^2=0,9623$	$K=1,27 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=2,35 \text{ ppm}$ $r^2=0,9421$
<b>Cinética orden 1</b> $\ln Ceq = \ln Co - Kt$	Carbón activo	$K=5,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $Co=7,89 \text{ ppm}$ $r^2=0,9820$	$K=9,43 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $Co=11,21 \text{ ppm}$ $r^2=0,9939$	$K=7,32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $Co=9,15 \text{ ppm}$ $r^2=0,9607$	$K=1,16 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $Co=8,83 \text{ ppm}$ $r^2=0,9973$	$K=6,23 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $Co=8,00 \text{ ppm}$ $r^2=0,9716$	$K=8,76 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $Co=7,18 \text{ ppm}$ $r^2=0,9782$
	Resina	$K=1,75 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $Co=7,46 \text{ ppm}$ $r^2=0,9782$	$K=4,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $Co=8,66 \text{ ppm}$ $r^2=0,7460$	$K=1,00 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $Co=5,79 \text{ ppm}$ $r^2=0,8937$	$K=2,70 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $Co=5,28 \text{ ppm}$ $r^2=0,9143$	$K=1,76 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $Co=7,19 \text{ ppm}$ $r^2=0,9957$	$K=1,75 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $Co=6,06 \text{ ppm}$ $r^2=0,9751$
<b>Cinética orden 2</b> $1/Ceq = 1/Co + Kt$	Carbón activo	$K=2,45 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=45,52 \text{ ppm}$ $r^2=0,9537$	$K=4,43 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=9,88 \text{ ppm}$ $r^2=0,9893$	$K=3,33 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=-26,80 \text{ ppm}$ $r^2=0,8426$	$K=5,04 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=-466,134 \text{ ppm}$ $r^2=0,9091$	$K=1,70 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=11,22 \text{ ppm}$ $r^2=0,8849$	$K=1,53 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=6,92 \text{ ppm}$ $r^2=0,9616$
	Resina	$K=1,49 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=-5,28 \text{ ppm}$ $r^2=0,9514$	$K=7,00 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=8,45 \text{ ppm}$ $r^2=0,8119$	$K=1,11 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=-4,78 \text{ ppm}$ $r^2=0,8268$	$K=4,92 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=-1,705 \text{ ppm}$ $r^2=0,9327$	$K=5,30 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=7,78 \text{ ppm}$ $r^2=0,9640$	$K=1,41 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $Co=-3,44 \text{ ppm}$ $r^2=0,9881$
<b>Urano Tachikawa</b> $-\log[1-(q_t/q_e)^2] = 4\pi^2 D \cdot t / (2,3d^2)$	Carbón activo	$D=5,59 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,9351$	$D=8,84 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,8854$	$D=5,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,8263$	$D=1,24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,8546$	$D=2,56 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,9916$	$D=2,47 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,9611$
	Resina	$D=1,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,9535$	$D=1,94 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,9787$	$D=1,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,8087$	$D=2,48 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,9780$	$D=2,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,9916$	$D=1,67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ $r^2=0,9626$

Tabla 6.13 Modelos cinéticos de adsorción [19]



Seguidamente se muestra para el acenafteno con carbón activo un gráfico que recoge todos los modelos matemáticos estudiados en la tabla anterior (Fig. 6.2):

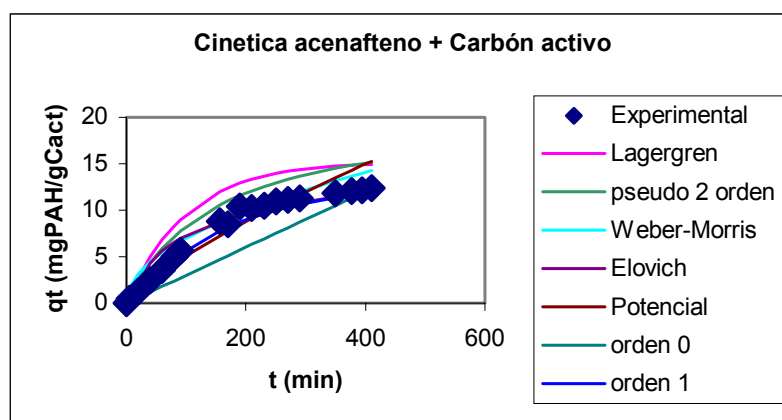


Fig. 6.2 Representación de los modelos matemáticos para el acenafteno con carbón activo.

Ver anexo J la Representación de los modelos matemáticos para el resto de PAHs con carbón activo y resina. Experimentos en continuo con columnas

### 6.11 Adsorción en columnas

Para estudiar el comportamiento de los PAHs y del material adsorbente a nivel de laboratorio para después aplicarlo al diseño de barreras, se ha realizado el siguiente experimento: se prepara un montaje con una columna con el material adsorbente, una bomba peristáltica, el espectrofotómetro y la disolución a tratar (de concentración conocida); mediante la bomba se hace pasar en continuo la disolución por la columna y a la salida de ésta, mediante el espectrofotómetro se hace lectura de la absorbancia con la que se determina la concentración en cada momento. Ver anexo K las fotografías del montaje.

En la tabla 6.14 se muestran la evolución de la concentración en cada momento respecto la inicial, en función del volumen que ha pasado por el material adsorbente. El estudio se ha realizado para una disolución de fluoranteno de 6.15 ppm y una masa de resina MN-200 de 0.038g.

### 6.12 Elución de las columnas

Una vez el material adsorbente se ha saturado, se ha realizado la elución de las columnas. El eluyente que se ha utilizado ha sido acetonitrilo y la manera de proceder ha sido



la siguiente: se ha hecho pasar acetonitrilo por la columna utilizando el mismo montaje que el anterior. En la tabla 6.14 se muestra la evolución de la elución.

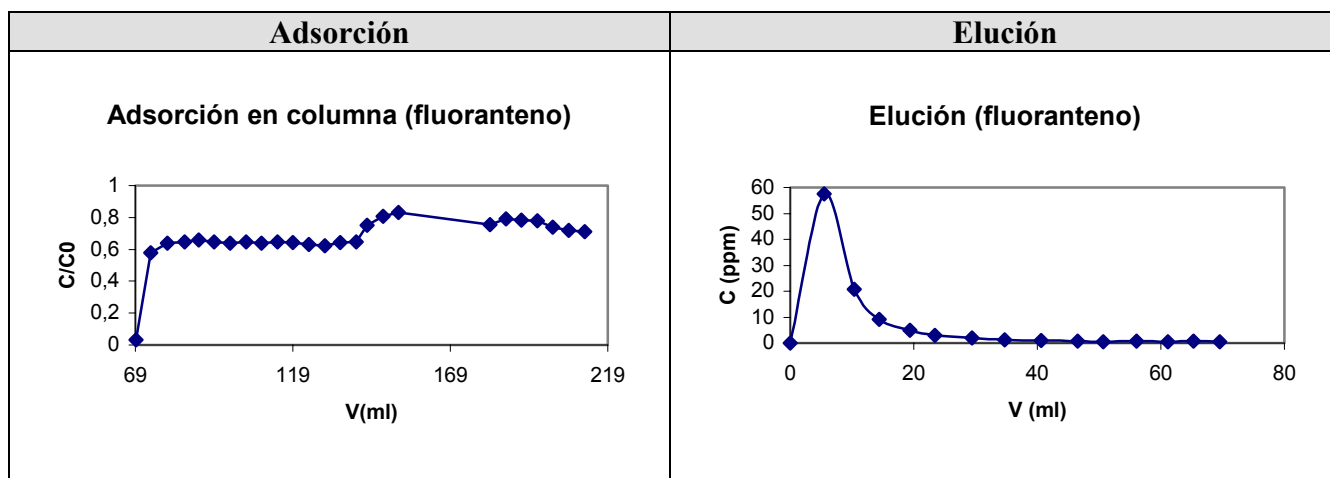


Tabla 6.14 Adsorción y elución de una columna con 0.038 g resina MN-200 y una disolución de 6.15 ppm de fluoranteno.

A partir de los datos graficados (concentración y volumen) se ha calculado la masa de fluoranteno total adsorbida por la resina (0.43g). Con este valor se ha determinado el porcentaje de fluoranteno recuperado en la elución. Para este caso se ha recuperado la totalidad del fluoranteno. Ver anexo J estudios realizados con otras cantidades de resina y con carbón activo.

## 6.13 Discusión de resultados

### 6.13.1 Isotermas de adsorción: Langmuir y Freundlich

Como se puede observar en las isotermas de adsorción de la tabla 6.6, el comportamiento de adsorción es el siguiente: para concentraciones bajas, la evolución de la carga versus la concentración muestra un comportamiento casi lineal, para la mayoría de los PAHs. Esta linealidad se mantiene hasta cierta concentración en que la evolución de la carga alcanza un límite en que se mantiene casi constante.

Para los modelos estudiados (Langmuir y Freundlich) en las tablas 6.8, 6.9 y 6.10, se comprueba que para todos los PAHs adsorbidos en carbón activo, el modelo que mejor se adapta al comportamiento experimental es el de Langmuir. Sin embargo, con la resina el modelo que mejor se adapta para la mayoría de PAHs es el de Freundlich, pero como queda reflejado en el gráfico Q-Ceq para los últimos puntos esta adaptación no es buena ya que el modelo de Freundlich no admite fenómenos de saturación; la capacidad de la carga se incrementa hasta el infinito con el aumento de la concentración. Para el fluoreno y el pireno,



tanto con resina como con carbón activo, el modelo que refleja mejor el comportamiento de adsorción es Langmuir.

### **6.13.2 Estudio de la influencia de la utilización de acetonitrilo en la preparación de disoluciones.**

El estudio se ha realizado para el antraceno y el naftaleno, que son los poliaromáticos menos soluble y más soluble en agua respectivamente. Tanto para el antraceno como para el naftaleno, las rectas que se han obtenido abs-C (Tabla 6.11) para diferentes porcentajes de acetonitrilo han mostrado pendientes similares, verificando de esta manera que la cantidad de acetonitrilo añadido en la disolución no afecta significativamente a la lectura de absorbancia.

### **6.13.3 Estudio de la cinética de adsorción**

Con el fin de poder comparar la adaptabilidad de los modelos estudiados para describir la cinética de adsorción de los PAHs, se han comparado los valores de  $r^2$  de las representaciones lineales de cada modelo, así como las cargas del material adsorbente en el equilibrio  $Q_e$  para todos los modelos excepto los modelos de cinética de orden 0, 1 y 2, en que se ha comparado la concentración inicial que proporciona el modelo.

Teniendo en cuenta lo anterior, de los diferentes modelos, en general, el modelo que mejor describe el comportamiento es el de la cinética de primer orden. Con este modelo se obtienen unas rectas de linealidad con  $r^2 > 0.9$ , con la excepción del antraceno y del fluoranteno adsorbidos sobre la resina MN-200. En éstos dos últimos casos, los modelos que mejor se adaptan al comportamiento experimental son el modelo de pseudo primer orden (Lagergren) y el de Elovich respectivamente. Es preciso comentar, que el modelo de Lagergren y el de Elovich se adaptan en general bastante bien al resto de poliaromáticos. El estudio completo de la adaptabilidad de cada PAH adsorbidos sobre resina y carbón activo mediante las ecuaciones de cinética de adsorción se encuentran en el anexo J.

### **6.13.4 Adsorción y elución de columnas en continuo**

Como se puede ver en la tabla 6.14 en la adsorción en columna se tiene un comportamiento en que para volúmenes iniciales la resina o carbón activo adsorbe todo el poliaromático que pasa a través, pero a medida que pasa mayor volumen la capacidad de adsorción del material adsorbente va disminuyendo hasta llegar a la saturación en que ya no





es capaz de adsorber el PAH. Y en la elución, el acetonitrilo (eluyente) ha extraído la mayor parte de PAH en los volúmenes iniciales, recuperándose prácticamente la totalidad de PAH para la resina. Pero para el carbón activo se han obtenido un porcentaje de recuperación mucho menor (12 %).

### 6.13.5 Estudio de las relaciones entre características de los PAHs

En este apartado se han estudiado las diferentes relaciones entre las características de los PAHs: logaritmo del coeficiente de difusión obtenido experimentalmente a partir del modelo de Urano-Tachikawa (D) respecto el número de anillos de la molécula (Fig. 6.3), el logaritmo de D versus el peso molecular de cada PAH (Fig. 6.4), el logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ) respecto el número de anillos (Fig. 6.5), el logaritmo de la constante de Langmuir ( $K_L$ ) frente al número de anillos (Fig. 6.6) y el peso molecular (Fig. 6.7) y el logaritmo de  $K_{ow}$  versus logaritmo de  $K_L$  (Fig. 6.8).

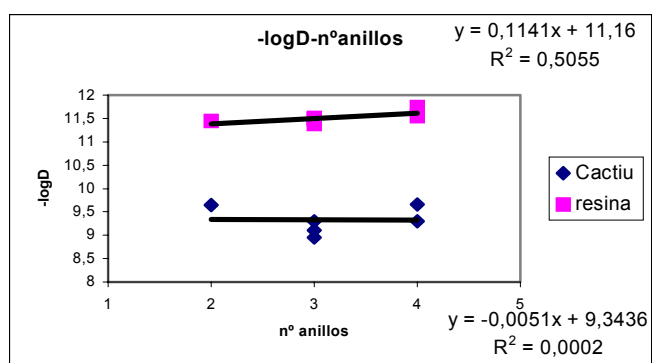


Fig. 6.3 Representación de  $\log D$  versus número de anillos de la molécula

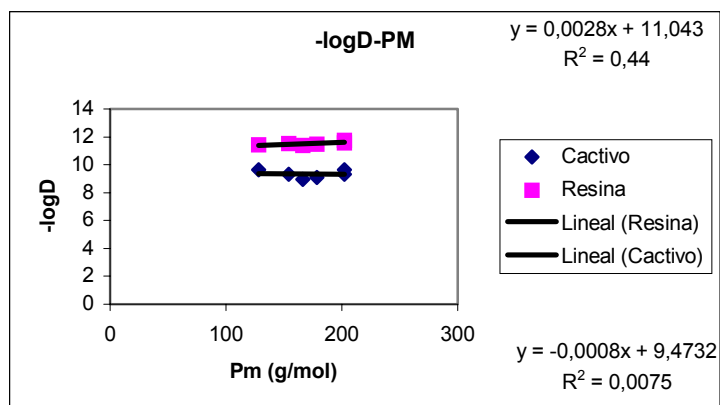


Fig. 6.4 Representación del logaritmo del coeficiente de difusión  $D$  en función del peso molecular.



Como se puede observar el coeficiente de difusión no muestra una gran dependencia respecto el peso molecular y el número de anillos.

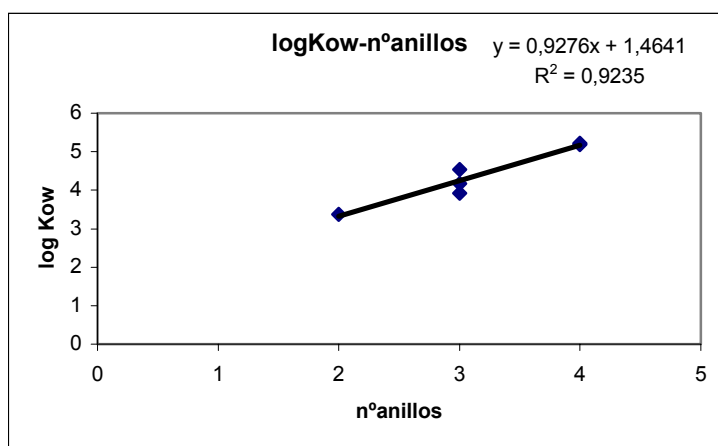


Fig. 6.5 Representación del logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ) respecto el número de anillos.

Se puede observar cómo existe una correlación creciente de  $\log K_{ow}$  en función del número de anillos, y para un determinado número de anillos la  $K_{ow}$  es prácticamente la misma.  $K_{ow}$  se define como el coeficiente de partición agua-octanol y relaciona las concentraciones en fase octanol y en fase acuosa. La hidrofobicidad del compuesto determina esta correlación y como ella es función del tamaño de la molécula, a número de anillos creciente mayor es la hidrofobicidad del PAH, siendo su concentración en la fase octanol mayor, y por lo tanto  $K_{ow}$  también [9].

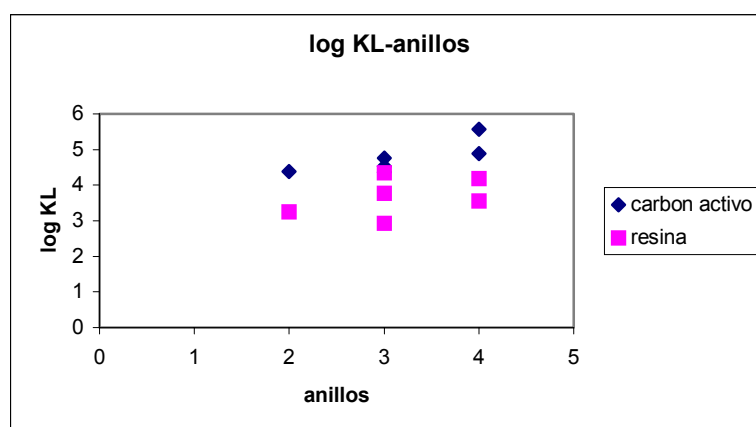


Fig. 6.6 Logaritmo de la constante de Langmuir ( $K_L$ ) frente al número de anillos



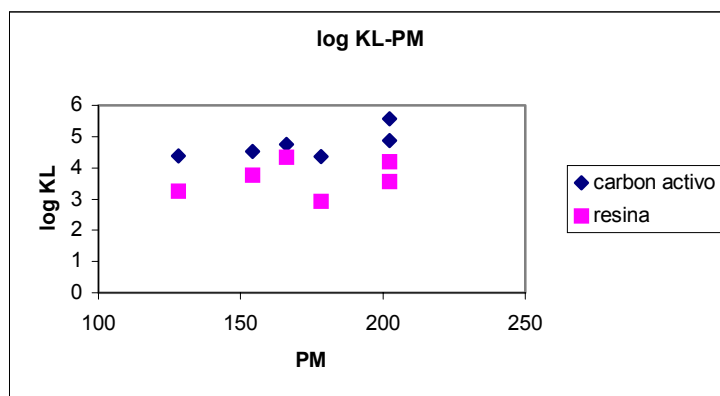


Fig. 6.7 Logaritmo de la constante de Langmuir ( $K_L$ ) frente al peso molecular.

No se observa ninguna correlación significativa entre el logaritmo de la constante de Langmuir ( $K_L$ ) y la estructura molecular del poliaromático.

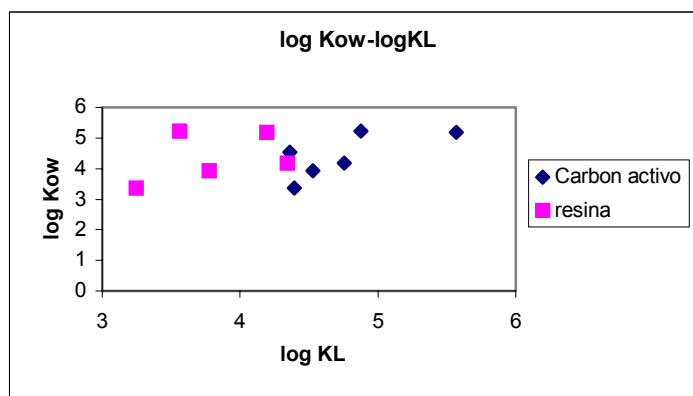


Fig. 6.8 Logaritmo de  $K_{ow}$  versus logaritmo de  $K_L$ .

Tanto con carbón activo, como con resina no se demuestra una correlación evidente entre el logaritmo de  $K_{ow}$  versus logaritmo de  $K_L$ .

### 6.13.6 Comparativa de los valores obtenidos experimentalmente con otros valores de bibliografía.

En el siguiente cuadro (tabla 6.15) se muestran las constantes de adsorción de Langmuir y de Freundlich, el coeficiente de difusión de los PAHs estudiados con carbón F 400 y resina MN-200. Se comparan estos valores para otros compuestos [11], [6].



Componente adsorbido		Material adsorbente	Constante de Langmuir ( $K_L$ ) ( $l \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ )	Constante de Freundlich ( $K_F$ ) ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )* ( $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) <sup>-1/n</sup>	Coefficiente de difusión ( $D_i$ ) ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
PAH	acenafteno	Carbón F-400	3,38E-2	1,35E2	4,97E-10
		Resina MN-200	6,00E-3	1,18E1	3,07E-12
	antraceno	Carbón F-400	2,30E-2	1,28E2	7,86E-10
		Resina MN-200	8,50E-4	4,86E-1	3,23E-12
	fluoranteno	Carbón F-400	7,55E-2	1,15E2	5,04E-10
		Resina MN-200	3,66E-3	3,13E0	1,83E-12
	fluoreno	Carbón F-400	5,71E-2	1,22E2	1,10E-09
		Resina MN-200	2,21E-2	2,22E1	4,13E-12
naftaleno	Carbón F-400	2,47E-2	1,20E2	2,28E-10	
	Resina MN-200	1,77E-3	3,21E0	3,57E-12	
pireno	Carbón F-400	3,72E-1	2,69E2	2,20E-10	
	Resina MN-200	1,56E-2	9,30E0	2,78E-12	
Plaguicidas	Antrazina	Carbón F-400	*	7,94E2	5,0E-14
		Carbón V-100	*	1,40E2	*
	Cyromacina	Carbón F-400	*	5,24E2	1,0E-14
		Carbón V-100	*	1,41E2	1,85E-15
	Imidacloprid	Carbón F-400	*	7,43E2	9,0E-15
Carbón V-100		*	1,81E2	7,5E-15	
Colorantes	AcidRed	Resina MN-200	6,92E-1	2,00E1	4,87E-13
		Carbón F-400	2,05E-1	4,88E1	1,35E-13
	Azul de metileno	HA-PILC	1,30E-2	8,52E1	11,40E-12
	Violeta cristal		7,00E-3	6,38E1	8,08E-12
	Rodamina		3,00E-3	3,98E1	7,55E-12

Tabla 6.15 Tabla comparativa de las constantes de las isothermas de Langmuir y de Freundlich y de los coeficientes de difusión para los PAH estudiados y otros compuestos y materiales adsorbentes.

### 6.13.7 Correlación de la carga máxima de adsorción del carbón activo y la resina con las constantes de las isothermas de Langmuir

En las figuras siguientes se muestran la correlación de la carga máxima de adsorción para PAH y material adsorbente respecto la constante de adsorción de Langmuir (Fig. 6.9, 6.10):



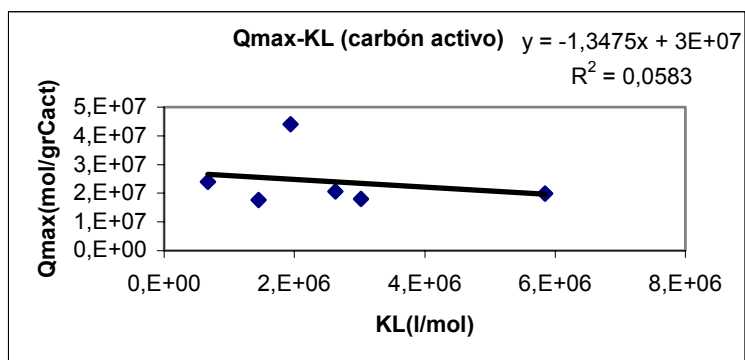


Fig. 6.9 Representación de Qmax versus  $K_L$  para carbón activo.

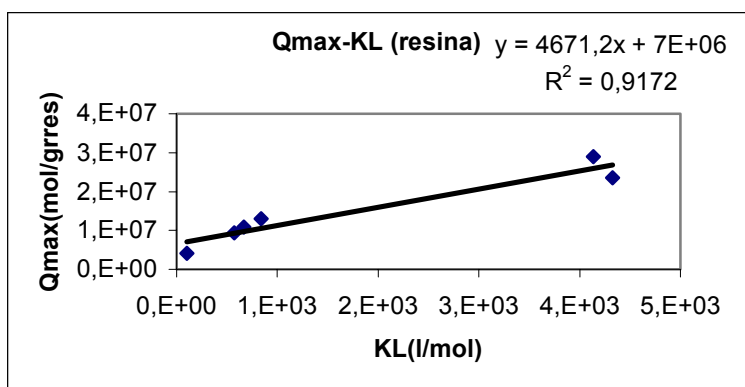


Fig. 6.10 Representación de Qmax versus  $K_L$  para resina.

Para la resina se obtiene una cierta linealidad entre la carga máxima y la constante de Langmuir: a medida que aumenta  $K_L$  aumenta  $Q_{max}$ . Para el carbón activo no existe esta dependencia ya que la pendiente de la función es casi nula.

### 6.13.8 Cálculo simulado del espesor de una barrera y coeficiente de retardo

En este apartado se calcula el espesor de una barrera hipotética para unas concentraciones iniciales de entrada en la barrera y unas concentraciones de salida de manera que la concentración sea ambientalmente aceptable. Para calcular estos espesores se ha aplicado la siguiente expresión (Ec.6.17):

$$L = (-K_i / K_r n) \ln (C_e / C_{in}) \tag{6.17}$$

De donde  $K$  es la conductividad hidráulica del acuífero (m/s),  $i$  es el gradiente hidráulico,  $K_r$  la constante de la cinética de primer orden ( $s^{-1}$ ),  $n$  la porosidad del material adsorbente,  $C_e$  es la concentración a la salida de la barrera (ng/l) y  $C_i$  la concentración a la entrada de la barrera (ng/l).



A continuación se muestra una tabla (tabla 6.16) con los espesores calculados para barreras con diferentes condiciones de concentración inicial y final. Se ha tomado como conductividad hidráulica de  $6,5 \cdot 10^{-3}$  m/s, un gradiente hidráulico de 0,01 m/m, y las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente para cada PAH y cada material adsorbente. La porosidad para el carbón activo y para la resina es de 0,5 y 0,6 respectivamente.

PAH	$K_r$ Cactivo ( $s^{-1}$ )	$K_r$ Res ( $s^{-1}$ )	Cin (ng/l)	Ce(ng/l)	L Cactivo (m)	L res (m)
acenafteno	9,32E-05	2,92E-05	3,20E+01	1,00E+01	1,62E+00	4,32E+00
antraceno	1,57E-04	6,83E-05	2,70E+01	2,10E+01	2,08E-01	3,98E-01
fluoranteno	1,22E-04	1,67E-04	3,50E+01	3,00E+01	1,64E-01	1,00E-01
fluoreno	1,93E-04	4,50E-04	4,60E+01	4,00E+01	9,40E-02	3,36E-02
naftaleno	1,04E-04	2,93E-04	1,36E+02	8,20E+01	6,33E-01	1,87E-01
pireno	1,46E-04	2,92E-04	7,60E+01	6,60E+01	1,26E-01	5,24E-02

Tabla 6.16 Espesores de barrera para diferentes condiciones de operación

Como se puede observar, lo que determina en mayor grado el espesor de la barrera es la constante cinética de la adsorción. En algunos casos se obtiene mayor espesor con carbón activo, mientras que en otros con resina. Los espesores del orden de 1 a 2 metros son valores próximos a los valores de las barreras que se han construido y definen unas dimensiones de barrera que hacen que el coste en material sea razonable.

El factor de retardo es un parámetro que relaciona la velocidad del fluido que tendría sin fenómenos de adsorción (caso en que no habría ningún material adsorbente) con el caso en que sí se dieran (es el caso de tener una barrera instalada en el subsuelo rellena con material adsorbente). La expresión que lo define depende del comportamiento que tenga la adsorción del contaminante en el material adsorbente. Así, si la isoterma de adsorción sigue un comportamiento lineal, la expresión queda definida como la ecuación 4.9. Si se tiene un comportamiento no lineal que se adapta a la isoterma de Freundlich, la expresión queda definida como (Ec. 6.18):

$$R_d = 1 + \rho / (\theta \cdot n) K_F C^{(1/n)-1} \quad (6.18)$$

Donde  $K_F$  es el coeficiente de Freundlich  $(\text{mol/g}) \cdot (\text{mol/l})^{-1/n}$ ,  $\rho$  la densidad del material sorbente (Kg/l),  $\theta$  es la porosidad del material sorbente y  $n$  el parámetro adimensional de Freundlich.



Si, por el contrario, la adsorción tiene un comportamiento no lineal que se adapte a Langmuir, el factor de retardo queda definido como (Ec. 6.19):

$$R_d = 1 + \rho / (\theta \cdot n) [(K_L Q_{max}) / (1 + K_L C)^2] \quad (6.19)$$

Donde  $K_L$  es el coeficiente de Langmuir (l/mol),  $\rho$  la densidad del material sorbente (Kg/l),  $\theta$  es la porosidad del material sorbente y  $Q_{max}$  la carga máxima de adsorción (mol/g).

Se ha calculado a modo de ejemplo el factor de retardo para el acenafteno. En el caso de la adsorción con carbón activo, el comportamiento sigue mejor la isoterma de Langmuir, y el factor de retardo calculado ha sido de 21319, y para la resina, cuyo comportamiento se adapta mejor a la isoterma de Freundlich, se obtiene un factor de 661603.



## 7 PRESUPUESTO DEL PROYECTO

En este capítulo se desglosan los diferentes costes que se derivan de la realización del presente proyecto:

### *RECURSOS HUMANOS*

Actividad	Cantidad (h)	Coste unitario (€/h)	Coste total (€/h)
Búsqueda y estudio bibliográfico	150	10	1500
Realización experimental	900	12	10800
Estudio y tratamiento de datos	40	15	600
Confección de la memoria	65	12	780
<b>Subtotal recursos humanos</b>			<b>13680</b>

### *MATERIAL DE LABORATORIO*

Equipos	Cantidad	Coste unitario (€)	Coste total (€)
Bomba peristáltica Gilson Minipuls-3	1	2000	2000
Tubos teflón 1,65 mm (1 rollo 10m)	1	10	10
Tubos bombas peristáltica (paquete de 10 unidades)	2	22	44
Tubos vidreo con tapón de rosca	30	10	300
Agitador magnético/calefactor	1	205	205
Agitador de tubos	1	300	300
Material general de laboratorio			200
<b>Subtotal material de equipos</b>			<b>3059</b>

Reactivos	Cantidad (1bote)	Coste (€)	Coste total (€)
Acenafteno	100 g	37	37
Antraceno	100 g	28	28
Fluoranteno	100 g	48	48
Fluoreno	100 g	47	47
Naftaleno	100 g	17	17
Pireno	50 g	31	31
Acetonitrilo	5 l x 2	276	552
Ácido clorhídrico 32%	1 l	15	15
Dicromato potásico	50 g	16	16
Ácido sulfúrico 98%	1l	30	30
Carbón activo F 400	100 g	0,1	0,1
Resina MN-200	100 g	0,2	0,2
Etanol	1 l	14	14
<b>Subtotal material de laboratorio</b>			<b>3894,3</b>





## MATERIAL DE OFICINA

Material	Coste total (€)
Oficina	75
Informático	60
<b>Subtotal material oficina</b>	<b>135</b>
<b>Subtotal material</b>	<b>4029,3</b>

## ESPECTROFOTÓMETRO

	Cantidad (H)	Coste unitario (€)	Coste total (€)
Análisis ultravioleta	315	15	4725
<b>Subtotal espectrofotómetro</b>			<b>4725</b>
<b>Costes generales (luz, agua...)</b>			<b>100</b>
SUBTOTAL RECURSOS HUMANOS			<b>13680</b>
SUBTOTAL MATERIAL			<b>4029,3</b>
SUBTOTAL ESPECTROFOTÓMETRO			<b>4725</b>
SUBTOTAL COSTES GENERALES			<b>100</b>
			<b>22534,3</b>
IMPREVISTOS (15%)			<b>3380,145</b>
SUMA			25914,445
IVA (16%)			4146,3112
<b>TOTAL</b>			<b>30060,76</b>

El coste total del proyecto asciende a **30.060,76 €**.



## 8 TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE LABORATORIO

La gestión ambientalmente limpia de los residuos peligrosos es de gran importancia para la protección ambiental, la gestión de los recursos naturales y el desarrollo sostenible. Los residuos peligrosos se vierten muy a menudo indiscriminadamente a los ríos, o bien se abandonan en carreteras o bien directamente al mar. Amenazan la salud y la seguridad de todas las personas.

La integridad del medio ambiente y de la salud humana se ve amenazada por el volumen creciente de residuos peligrosos producidos y mal gestionados. Por eso en este proyecto se han tenido en cuenta los residuos generados en él.

En el laboratorio, con el estudio de la adsorción se han creado dos tipos de residuos: unos sólidos y otros líquidos. Como sólidos tenemos los materiales adsorbentes: la resina MN-200 y el carbón activo F 400. Y los residuos líquidos de las disoluciones de PAHs tratadas en el laboratorio. No se han mezclado, se han separado como residuos sólidos y residuos líquidos (orgánicos) y han sido depositados en recipientes de plástico donde ha quedado señalizado correctamente el material y la naturaleza del compuesto de contención. Posteriormente estos residuos son recogidos por una empresa de gestión de residuos (TQMA).

Otros tipos de residuos son las disoluciones de ácido sulfúrico con dicromato potásico, estas han sido depositadas en un recipiente de plástico donde al igual que para los PAHs se ha señalizado el material y la naturaleza del compuesto (metálicas ácidas).

Ver anexo J los criterios de calidad del suelo en Cataluña y gestión de suelos contaminados.



## CONCLUSIONES

Después de realizar el estudio experimental de la adsorción de los PAHs con carbón activo y resina se han llegado a las siguientes conclusiones:

-) Que tanto el carbón activo como la resina hiper-reticulada MN-200 han presentado unas elevadas capacidades de carga en la adsorción de PAH, variando desde 110 mg/g hasta 200 mg/g para el carbón activo y desde 20 mg/g hasta 130 mg/g para la resina MN-200.

-) Que de los modelos de adsorción estudiados (Langmuir y Freundlich) se ha comprobado que para todos los PAHs adsorbidos en carbón activo, el modelo que mejor se ha adaptado al comportamiento experimental es el de Langmuir. Sin embargo, con la resina el modelo que mejor se ha adaptado para la mayoría de PAHs es el de Freundlich, pero se ha de tener en cuenta que para este modelo no se admiten fenómenos de saturación.

-) Que tanto el carbón activo como la resina hiper-reticulada MN-200 han presentado unas buenas cinéticas de adsorción de PAH, variando desde 200 minutos hasta 260 minutos para el carbón activo y desde 85 minutos hasta 150 minutos para la resina MN-200 en la reducción del 99 o 95 % del PAH presente en el agua a tratar.

-) Que de los modelos de cinética estudiados, el que mejor describe el comportamiento experimental es el modelo de la cinética de primer orden. Y se ha comprobado que los coeficientes de difusión para la adsorción en resina son mayores que para el carbón activo.

-) En las pruebas de elución de las columnas, se ha verificado que la resina tiene una capacidad de recuperación mucho mayor que el carbón activo.

-) Que en la estimación de dimensiones de barreras en base a carbón activo o en base a la resina MN-200 serían necesarios espesores de entre 0,1 m a y 1,6 m para el carbón activo y entre 0,05 m y 4,3 m para la resina MN-200. Esta estimación se ha realizado definiendo un acuífero modelo con unos valores de conductividad hidráulica ( $6,5 \cdot 10^{-3}$  m/s), un gradiente hidráulico(0,01) y una porosidad 0,5 para el carbón activo y 0,6 para la resina.



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecemos a nuestro director de proyecto Dr. José Luis Cortina, todo su apoyo e interés mostrado a lo largo de la realización de éste. Sobre todo el tiempo prestado y la atención que ha tenido hacia nosotras.

Agradecer en segundo lugar al Ministerio de Ciencia y Tecnología por apoyar y financiar este proyecto final de carrera dentro del programa de recursos naturales: “DESarrollo de nuevas Tecnologías de Restauración de sUelos y aCuíferos contaminados por compuesTos Orgánicos (DESTRUCTOR)”.

También agradecer a César Valderrama su apoyo y dedicación durante la realización de la parte experimental de este proyecto.

Así mismo, también queremos agradecer al Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona su ayuda y colaboración.

Por último, agradecer a nuestros padres, hermanos y amigos todo su apoyo incondicional.



## BIBLIOGRAFÍA

### ARTÍCULOS DE REVISTAS

- [1] BENNER, S., BLOWES, D., PTACEK, C. *A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage*. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17 (3), 1997, p. 99-107.
- [2] CHARLES REETER. *Advances in Permeable Reactive Barrier Technologies*. Naval Facilities Engineering Command. Washington, 2002.
- [3] ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM. U.S. Department of Defense. *Evaluating the Longevity and Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barriers at Department of Defense Sites*, 2003.
- [4] FEIJOO Gumersindo, LEMA Juan Manuel, MOREIRA María Teresa. *Recuperación do litoral contaminado por fuel mediante técnicas de biorremediación*. Esc. Técnica Superior de Enxeñaría Universidade de Santiago de Compostela. Dpto. Enxeñaría Química, 2003.
- [5] FRANZ-GEORG SIMON, TAMÁS MEGGYES. *Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 1. Treatment processes for pollutants*. *Land Contamination & Reclamation*. Vol. 8 (2), 2000, p. 103-116.
- [6] JIAN – YING, H ET COLL. *Adsorptive Characteristics of aromatic pesticides in water on powdered activated carbon*. *Wat. Res.* Vol 32 (9), 1998, p 2593 – 2600.
- [7] K ANOOP KRISHNAN, A SHEELA AND TS ANIRUDHAN. *Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 78, 2003, p. 642–653.
- [8] LARRY L. BARTON, Department of Biology, BRUCE M. THOMSON, Department of Civil Engineering. *Strategies for remediation of sites containing polyaromatic hydrocarbons (PAHs)*. The University of New Mexico Albuquerque, New Mexico, 2000.
- [9] MARVIN D. PIWONI AND JACK W. KEELEY. *Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites*. United States Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Office of Research and Development Ground Water Issue, 1990.



- [10] MITALI SARKAR, PRADIP KUMAR ACHARYA, AND BHASKAR BHATTACHARYA. *Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters*. Department of Chemistry, University of Kalyani. Journal of Colloid and Interface Science. Vol 266, 2003, p. 28–32.
- [11] NEWCOMBE, G; DRIKAS, M; HAYES, R. *Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II Effect on pore volume distribution and adsorption of 2 methylisoborneol*. Wat. Res. Vol 31(5), 1997, p 1065-1073.
- [12] RADISAV D. VIDIC, PH.D. AND FREDERICK G. POHLAND, H.D. *Treatment Walls*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC). Pittsburgh, PA, University of Pittsburgh. Department of Civil and Environmental Engineering, 1996.
- [13] ROBERT W. PULS. *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Subsurface Protection and Remediation Division National Risk Management Research Laboratory. Oklahoma, Washington DC, 1998
- [14] ROY J. IRWIN. *Environmental contaminants encyclopedia PAHs entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service 1997.
- [15] S. R. LOGAN. *Fundamentos de cinética química*. Univ. Of Ulster. Edición Addison Wesley, 1996, p. 143-145.
- [16] TAMÁS MEGGYES, FRANZ-GEORG SIMON. *Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 2. Engineering of permeable reactive barriers*. Land Contamination & Reclamation, Vol. 8 (3), 2000.
- [17] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. *Medi ambient i tecnologia. Guia ambiental de la UPC*. Edicions UPC, 1998.
- [18] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *In Situ Remediation Technology Status Report: Treatment Walls*. Washington, DC. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, 1995



- [19] V. P. VINOD and T. S. ANIRUDHAN. *Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay*. University of Kerala, Kariavattom. Department of Chemistry , India, 2003.
- [20] <http://www.um.es/bbmbi/AyudasDocentes/quimica/Practicas/Practica02/Practica02.htm>, 28 de octubre de 2003.



## OTRAS REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALANA M. FUIERER, ROBERT S. BOWMAN, THOMAS L. KIEFT, THEODORE MEIGGS PATRICK S. FREEMAN, RICHARD D. ANDREWS JAMES W. SHAW. *Enhanced in situ biodegradation of organic contaminants using a surfactant-modified zeolite support*. New Mexico Waste-management Education & Research Consortium, 2000.

AMANDA J. KING , JAMES W. READMAN and JOHN L. ZHOU . *The application of solid-phase micro-extraction (spme) to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. Centre for Environmental Research, School of Chemistry, Physics and Environmental Science, University of Sussex, Falmer, Brighton, East Sussex, UK; Plymouth Marine Laboratory, 2001.

ANTONIO JAVIER RAMOS GIRONA, ENRIQUE HERNÁNDEZ JIMÉNEZ. *Adsorción in vitro de aflatoxinas mediante la utilización de compuestos adsorbentes: Montmorillonita*. Departamento de Tecnología de Alimentos, Universitat de Lleida, Área de Tecnología de Alimentos, Centro I+D UdL-IRTA (CeRTA), Lleida (España) y Departamento de Biotecnología, Universidad Politécnica de Valencia.

ANWAR JIRIES , HELMI HUSSAIN, JUTTA LINTELMANN. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in karak province, Jordan*. Mutah University, College of Science, Karak, Jordan; GSF, National Research Center for Environment and Health, Neuherberg, Germany, 1999.

BERT-JAN BAARS. *O Naufraxio do petroleiro “ Erika “- Avaliación do risco paraa saúde humana da limpeza das praias,baños de sol e natación*. Toxicology Letters 128, 2002 , p. 55–68 .





BRUCE M. THOMSON, CARL E. MORRIS, JOHN C. STORMONT, MARK D. ANKENY DANIEL B. STEPHENS & ASSOCIATES. *Development of tensiometric barriers for containment and remediation at waste sites*. Department of Civil Engineering, University of New Mexico, Sandia National Laboratories. New Mexico Waste-management Education and Research Consortium in cooperation with U.S. Department of Energy, 1994.

EARL L. WEHRY, *Molecular Fluorescence and Phosphorescence Spectrometry*. University of Tennessee, Department of Chemistry, Environmental security technology certification program (ESTCP), Chapter 26, 1999.

FRANZ-GEORG SIMON, TAMÁS MEGGYES, TORGE TÜNNERMEIER. *Evaluation of long-term aspects of passive groundwater remediation techniques*. Federal Institute for Materials Research and Testing, Division Waste Treatment and Remedial Engineering, Germany.

HARALD BURMEIER, CHAIRMAN. *Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater — Phase III*. University of Vienna, 1998, p. 22-28.

H. I. ATAGANA, R.J.HAYNES, F. M. WALLIS. *The use of surfactants as possible enhancers in bioremediation of creosote contaminated soil*. School of Earth Sciences, Mangosuthu Technikon, School of Applied Environmental Sciences, University of Natal, South Africa, 2002.

J. W. C. WONG , K. M. LAI, C. K. WAN, K. K. MA, M. FANG. *Isolation and optimization of PAH-degradative bacteria from contaminated soil for pahs bioremediation*. Department of Biology, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong, 2001.



KLAUS WOLKENSTEIN, A, JURGEN H. GROSS, B THOMAS OESER B AND HEINZ F. SCHÖLLER A. *Spectroscopic characterization and crystal structure of the 1,2,3,4,5,6-hexahydrophenanthro[1,10,9,8-opqra]perylene*. Institute of Environmental Geochemistry, University of Heidelberg, Institute of Organic Chemistry, University of Heidelberg. *A Tetrahedron Letters* 43, 2002, p. 1653–1655.

LEIF BASBERG , DAVID BANKS, OLA M. SÆTHER. *Redox Processes in Groundwater Impacted by Landfill Leachate*. Department of Hydrodynamics and Water Resources, Technical University of Denmark, Geological survey of Norway, 1998.

MARK DYER , ERWIN VAN HEININGEN, JAN GERRITSE. *In situ bioremediation of 1,2-dichloroethane under anaerobic conditions*. University of Durham, TNO Netherlands Institute of Environmental Biotechnology. # 2000 Kluwer Academic Publishers. *Geotechnical and Geological Engineering* 18, 2000, p. 313-334.

NORA EMMA DÍAZ MOROLES, JUAN MANUEL ALFARO BARBOSA, HUMBERTO GARZA ULLOA. *Método analítico para detectar hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua potable*.

RAINER STEGMANN, GERD BRUNNER, WOLFGANG CALMANO, GERHARD MATZ. *Treatment of Contaminated Soil. Fundamentals, Analysis, Applications*. Springer, New York, 2001.

RALINDA R. MILLER, P.G. *Horizontal Wells*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC), 1996.

ROSA OLIVIA CAÑIZARES-VILLANUEVA, *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*. Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. *Revista Latinoamericana de Microbiología* 42, 2000, p.131-143.



ROY J. IRWIN .*Environmental contaminants encyclopedia acenaphthylene entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service, 1997.

ROY J. IRWIN .*Environmental contaminants encyclopedia anthracene entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service, 1997.

ROY J. IRWIN .*Environmental contaminants encyclopedia benzo(a)fluoranthene entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service, 1997.

ROY J. IRWIN .*Environmental contaminants encyclopedia benzo[a]pyrene (BaP) entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service, 1997.

ROY J. IRWIN .*Environmental contaminants encyclopedia fluorene entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service, 1997.

ROY J. IRWIN .*Environmental contaminants encyclopedia c2-naphthalene entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service, 1997.

R. SEMER, J.A. ADAMS, K.R. REDDY. *An experimental investigation of air flow patterns in saturated soils during air sparging*. Department of Civil and Materials Engineering, University of Illinois at Chicago. Geotechnical and Geological Engineering, 16, 1998, p. 59–75.

SAMPER CALVETE, J., DELGADO MARTÍN, J, MONTENEGRO PÉREZ, L. , MOLINERO HUGUET, J. *Modelos numéricos para la gestión de la calidad y contaminación de las aguas subterráneas: estado del arte y ejemplos*. Escuela de Caminos. Universidad de La Coruña. Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente, 1998.



SUSANNE MEYER, HANS STEINHART. *Fate of PAHs and hetero-PAHs during biodegradation in a model soil/compost-system: formation of extractable metabolites*. Universität Hamburg, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Hamburg, Germany.

TAJES GÓMEZ, MANUEL, ORELLÁN, M<sup>a</sup> DOLORES. *Consecuencias dun modelo de desenvolvemento: a catástrofe do prestige*. I.E.S. Madariaga, a Coruña, 52, 2003.

TH. J. S. KEIJZER , P. F. MIDDELDORP, M. VAN ALPHEN, P. R. VAN DER LINDE, J.P.G.LOCH. *Desorption behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in harbour sludge from the port of rotterdam, the Netherlands*. Department of Geochemistry, Faculty of Earth Sciences, Utrecht University, 2001.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OFFICE OF SOLID WASTE AND EMERGENCY RESPONSE, *In Situ Remediation Technology Status Report: Thermal Enhancements*. Washington, 1995.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY SOLID WASTE AND EMERGENCY RESPONSE. *Field Applications of In Situ Remediation Technologies:Chemical Oxidation*. Washington, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY SOLID WASTE AND EMERGENCY RESPONSE. *Cost Analyses for Selected Groundwater Cleanup Projects:Pump and Treat Systems and Permeable Reactive Barriers*. Washington, 2001.

WILLIAM T. STRINGFELLOW , LISA ALVAREZ-COHEN. Evaluating the relationship between the sorption of PAHs to bacterial biomass and biodegradation. *Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, Wat. Res. Vol. 33 (11), 1999, p. 2535-2544*.

#### **Páginas webs consultadas:**

<http://www.epa.gov/>, 12 de marzo de 2003

<http://clu-in.org>, 14 de mayo de 2003

<http://www.nicole.org>, 14 de mayo de 2003

<http://safira.ufz.de>, 7 de septiembre de 2003



<http://www.nato.int/science/>, 7 de septiembre de 2003

<http://www.microseeps.com>, 13 de marzo de 2003

<http://www.miliarium.com/Paginas/Prontu/Tablas/Quimica/Contaminantes.htm>, 30 de mayo de 2003

<http://www.frtr.gov/site/toc.html>, 30 de mayo de 2003

<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/chapter5.pdf>, 30 de mayo de 2003

[http://www.oceta.on.ca/profiles/catalogue.html#\\_01\\_Soil\\_](http://www.oceta.on.ca/profiles/catalogue.html#_01_Soil_/), 16 de julio de 2003

[http://emsi.osu.edu/Research/sorption\\_to\\_carbon.htm](http://emsi.osu.edu/Research/sorption_to_carbon.htm), 21 de octubre de 2003



