

Modelización de procesos de transporte reactivo en medios porosos: aplicación al Sulfonato de Alquibenceno Lineal

N. Boluda Botella⁽¹⁾, E. Egea Llopis⁽²⁾

*(1) Departamento de Ingeniería Química
Escuela Politécnica Superior. Universidad de Alicante
Apdo. 99, E-03080 Alicante
e-mail: nuria.boluda@ua.es*

(2) Ingeniero Geólogo por la Universidad de Alicante

RESUMEN

En este trabajo se han obtenido los parámetros implicados en el proceso de adsorción/desorción del Sulfonato de Alquibenceno Lineal (LAS) en material acuífero, en condiciones dinámicas, utilizando el código PHREEQC. Se han empleado datos experimentales obtenidos en un ensayo laboratorio, donde interaccionaron los distintos homólogos del LAS (C₁₀LAS, C₁₁LAS y C₁₂LAS) con el medio poroso contenido en una columna. El modelo utilizado se basa en la ecuación generalizada del transporte advectivo-dispersivo-reactivo, considerando adsorción no lineal, de tipo Freundlich, y cinética de primer orden. Los valores obtenidos para los coeficientes de Freundlich de los distintos homólogos incrementan su valor conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica. Este comportamiento se explicaría por el aumento del carácter hidrofóbico en los homólogos del LAS, unido a la intensa actividad superficial debido al gran contenido en arcillas. Los procesos cinéticos también tienen un importante papel en los procesos de adsorción, con un incremento del coeficiente de transferencia de materia conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica.

INTRODUCCIÓN

El Alquibenceno Sulfonato Lineal es uno de los tensioactivos aniónicos más utilizados en la formulación de detergentes y productos de limpieza, tanto para uso doméstico como industrial. El LAS entra en contacto con el medio terrestre a través del riego de zonas agrícolas con agua residual, por uso de fangos procedentes de EDARs, por aplicación de pesticidas que contienen tensioactivos,...y por tanto puede llegar a afectar a las aguas subterráneas, si las condiciones de biodegradación no son idóneas.

El estudio de la interacción del LAS con el medio acuífero tiene gran interés. Se han llevado a cabo estudios en columnas de laboratorio rellenas de distintos materiales acuíferos, con el fin de conocer la interacción de los homólogos del LAS en condiciones dinámicas (Boluda-Botella et al., 2010). Se han hecho experiencias con la mezcla comercial, que contiene cuatro homólogos en distintas proporciones: C₁₀LAS (12.1%), C₁₁LAS (34.1%), C₁₂LAS (30.6%) y C₁₃LAS (23.2%). Para ensayos con entrada de LAS en pulso, los dos homólogos más ligeros eluyeron rápidamente de la columna, y aunque se comprobó que el proceso de sorción fue reversible, los homólogos más pesados quedaron retenidos durante mucho tiempo.

A partir de la década de los 70 comenzó a difundirse la utilización de códigos hidrogeoquímicos que permiten considerar procesos de transporte y de interacción química. Su ámbito se ha extendido al estudio de la migración de sustancias contaminantes. En este sentido el programa PHREEQC (versión 2) de libre acceso (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html) permite modelizar procesos de transporte reactivo en sistemas unidimensionales, con el fin de conocer los mecanismos implicados y de esa forma tratar de predecir el comportamiento de contaminantes en otras condiciones e incluso extrapolar a situaciones reales ambientales.

En este trabajo se presenta la aplicación del código PHREEQC a un ensayo de inyección de LAS en columna de laboratorio, con el fin de conocer los parámetros implicados en el proceso de sorción de LAS en la zona saturada, en condiciones dinámicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El ensayo de inyección de LAS se había realizado en una columna de acero inoxidable (20.2 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro interno) rellena de una mezcla 50 % arena comercial (Merck) y 50% suelo agrícola (composición: 23.6% arena, 38.0% limo y 38.4% arcilla), en equilibrio con agua de riego de concentración conocida. Se introdujo una concentración constante de 110 mg/L de LAS durante 5 horas, y posteriormente se inyectó de nuevo agua de riego hasta elución del LAS. Otros datos referentes a este experimento (III-a) se pueden consultar en Boluda-Botella et al., (2010).

El código utilizado para la modelización, PHREEQC (versión 2), considera el equilibrio químico de soluciones acuosas cuando interaccionan con minerales, gases, superficies de sorción e intercambio iónico,... y también permiten modelar reacciones cinéticas con ecuaciones de velocidad, especificadas por sentencias tipo Basic.

Para la modelización de transporte reactivo de sustancias, PHREEQC aplica la ecuación generalizada (1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1)$$

Siendo C, concentración en el agua (mol/kg); t, tiempo (s); v, velocidad intersticial (m/s); x distancia (m); D_L , coeficiente de dispersión hidrodinámica (m^2/s); q, concentración en la fase sólida (mol/kg agua en la matriz porosa). El último término de la ecuación hace referencia a los procesos reactivos de adsorción/desorción estudiados e introducidos en el código PHREEQC considerando que son regidos por un modelo cinético de primer orden, representado por la ecuación (2):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_m (C_{dis} - C_{(dis)eq}) \quad (2)$$

Donde K_m , coeficiente de transferencia de materia (hr^{-1}); C_{dis} , concentración del soluto en disolución en el tiempo t (mg/L); $C_{(dis)eq}$, concentración del soluto en disolución en el equilibrio (mg/L).

Para obtener el ajuste de la modelización a la curva experimental de cada homólogo, se ha considerado un modelo de adsorción tipo Freundlich.

$$C_{(ads)_{eq}} = K_f C_{(dis)_{eq}}^{1/n} \quad (3)$$

Siendo $C_{(ads)_{eq}}$, concentración adsorbida en el equilibrio; K_f , coeficiente de Freundlich; $C_{(dis)_{eq}}$, concentración en disolución en el equilibrio; n , constante adimensional.

En la tabla 1 se incluyen algunos de los parámetros de cálculo requeridos por el código PHREEQC para la modelización del pulso de LAS en la columna de 50% arena-50% suelo.

Tabla 1. Parámetros utilizados en la modelización con PHREEQC

Celdas	Pasos (inyección LAS)	Pasos (inyección agua riego)	Tiempo de paso (s)	Longitud (m)	Dispersividad (m)	Solids (g sed/L)
50	138	5500	129.97	50x0.00404	50x0.00196	2970

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra la modelización obtenida con el código PHREEQC, junto con los resultados experimentales obtenidos en un ensayo en columna.

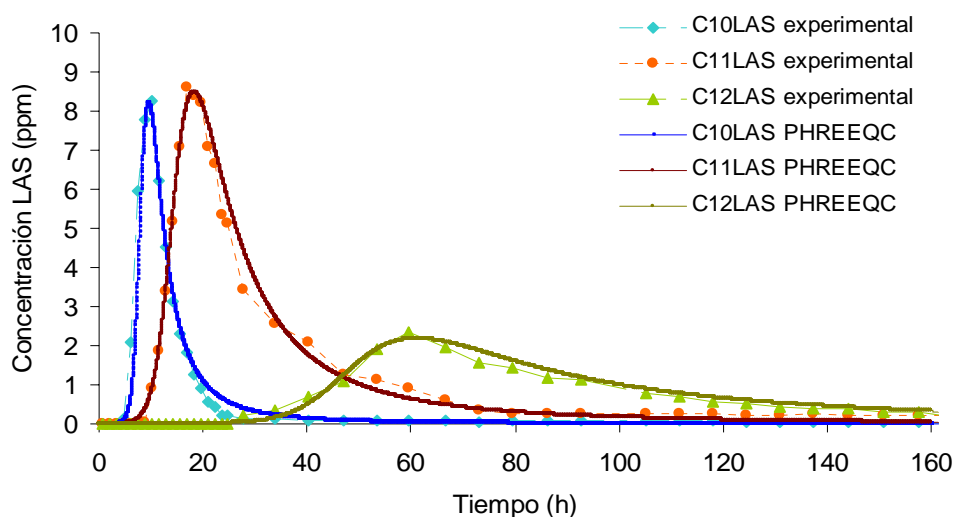


Figura 1. Variación de la concentración de LAS durante un ensayo de inyección: datos experimentales (símbolos) y modelización con PHREEQC (líneas)

Destacar el buen ajuste obtenido con el software, en el que además de los parámetros de adsorción se han considerado los parámetros hidrodinámicos del proceso, tales como porosidad, tiempo de residencia de la sustancia trazadora, dispersión,...En la tabla 2 se incluyen los parámetros obtenidos para los distintos homólogos,

considerando adsorción con cinética de primer orden y de tipo Freundlich. También se incluyen en la misma tabla resultados obtenidos para el LAS en ensayos de adsorción "batch": parámetros $(Kf)_b$ y $(1/n)_b$ (Boluda-Botella et al., 2011) y parámetros $(Kf)_{b^*}$ y $(1/n)_{b^*}$ (Nimer Leite, 2007)).

Tabla 2. Parámetros de adsorción en el experimento en columna y en "batch" (subíndice b).

Homólogos LAS	Km	Kf	1/n	$(Kf)_b$	$(1/n)_b$	$(Kf)_{b^*}$	$(1/n)_{b^*}$
C ₁₀ LAS	6.2	3.4	0.59	3.9	0.75	5.11	0.69
C ₁₁ LAS	7.0	10.7	0.59	12.7	0.76	17.73	0.76
C ₁₂ LAS	10.5	24.6	0.59	31.5	1.07	37.85	0.76

Km en hr^{-1} . Kf, $(Kf)_b$ y $(Kf)_{b^*}$ en $mg^{(1-(1/n))} L^{(1/n)} kg^{-1}$.

En el experimento en columna, los valores obtenidos para los coeficientes de Freundlich (Kf) de los distintos homólogos incrementan su valor conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica. Este comportamiento se explicaría por el aumento del carácter hidrofóbico en los homólogos del LAS, unido a la intensa actividad superficial debido al gran contenido en arcillas. Los procesos cinéticos también tienen un importante papel en los procesos de adsorción, con un incremento del coeficiente de transferencia de materia conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica.

El factor 1/n describe el grado de curvatura de la isoterma. El valor de $1/n < 1$ indica que el suelo tiene mayor afinidad por el soluto que por el disolvente a bajas concentraciones de equilibrio y a la inversa a altas concentraciones, cuando empiezan a saturarse las sedes de adsorción de la superficie del adsorbente (Giles et al., 1960). En los ensayos "batch" Los diferentes valores de 1/n provocan que los valores de los coeficientes $(Kf)_b$ y $(Kf)_{b^*}$ no puedan ser comparados con los obtenidos en experiencias dinámicas al estar expresados en unidades diferentes, aunque muestran los mismos órdenes de magnitud y tendencias.

REFERENCIAS

- [1] Boluda-Botella, N., León, V.M., Cases, V., Gomis, V., Prats, D. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in agricultural soil columns during inflow of surfactant pulses. *Journal of Hydrology*, 395, 141-152 (2010).
- [2] Boluda-Botella, N., Cases, V., Gomis, V., León, V.M. and Egea, E. Experimental study of the sorption/desorption of linear alkylbenzene sulfonates in sand and soil. 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering (2011).
- [3] Nimer Leite, Márcio. Estudio del comportamiento ambiental del Sulfonato de Alquilbenceno Lineal (LAS) en una parcela agrícola de la Vega de Granada. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, (2007).
- [4] Giles, C.H., Macevan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and measurements of specific surface area of solids. *J. Chem. Soc.* 111; 3973-3993, (1960).