

# Estudi de desadsorció del pirè amb diferents surfactants en tres sòls artificials

**Paula Felicitat Rodríguez i Escales**

Treball dirigit per: Albert Folch<sup>a</sup> i Teresa Vicent<sup>b</sup>

*a) departament de Geologia; b) departament d'Enginyeria química. Universitat Autònoma de Barcelona. Juny 2009*

## **Resum:**

Un dels problemes associats a la remeiació de contaminants hidròfobs és la seva poca disponibilitat. Es considera que un contaminant està disponible quan roman a la fase líquida del medi, ja sigui solubilitzat o en forma d'emulsió. Els surfactants són substàncies anfifíliques que promouen la transferència de compostos hidròfobs de la fase sòlida a la líquida. En aquest estudi s'escull el pirè com a representant dels hidrocarburs aromàtics policíclics i tres surfactants no iònics: un àmpliament citat a la bibliografia científica (Tween 80) i dos comercials (Gold Crew, BS-400). L'estudi es fa amb tres mescles d'argila i sorra amb diferents proporcions. La concentració micel·lar crítica (CMC) s'assoleix abans en sòls amb poc contingut en argila. L'eficiència dels surfactants està estretament relacionada amb la proporció d'argila i sorra. A concentracions molt per sobre de la CMC no s'observa una relació entre l'eficiència i la quantitat d'argila. El Tween 80 ha donat millors resultats que el Gold Crew i el BS-400, sense que aquest darrer no hagi presentat desadsorció de pirè.

**Paraules clau:** pirè, surfactant, desadsorció, Tween 80, Gold Crew, BS-400, disponibilitat

## **Resumen:**

Uno de los problemas asociados a la remediación de contaminantes hidrófobos es su poca disponibilidad. Se considera que un contaminante está disponible cuando permanece en la fase líquida del medio, ya sea solubilizado o en forma de emulsión. En este estudio se escoge el pireno como representante de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los surfactantes son sustancias anfifílicas que promueven la transferencia de compuestos hidrófobos de la fase sólida a la líquida. En este trabajo se utilizan tres surfactantes no iónicos, uno ampliamente citado en la bibliografía científica (Tween 80) y dos de comerciales (Gold Crew, BS-400). El estudio se lleva a cabo con tres mezclas de arcilla y arena en distintas proporciones. La concentración micelar crítica (CMC) se logra antes en suelos con poco contenido de arcilla. La eficiencia del surfactante esta íntimamente relacionada con la proporción de arcilla y arena. A concentraciones muy por encima de la CMC no se observa una relación entre la eficiencia de desadsorción y la granulometría del medio. El Tween 80 ofrece mejores resultados que el Gold Crew y el BS-400, sin que éste último haya presentado desadsorción

Palabras clave: pireno, surfactante, desadsorción, Tween 80, Gold Crew, BS-400, disponibilitat

## **Abstract:**

One problem related with the remediation of hydrophobic contaminants is their lack of availability. It is as a pollutant is available when it remains in the liquid phase of the medium, either soluble or in the form of emulsion. In this study, pyrene was chosen as the representative polycyclic aromatic hydrocarbon. Surfactants are amphiphilic substances which promote the transfer of hydrophobic compounds from the solid phase to the liquid. In this paper we use three non-ionic surfactants, a widely cited in scientific literature (Tween 80) and two commercial (Gold Crew, BS-400). The study was carried out with mixtures of three clay and sand in varying proportions. The critical micelle concentration (CMC) is achieved early in soils with little clay content. The surfactant's efficiency is intimately related to the proportion of clay. With concentrations up to CMC a relationship between efficiency and the fineness of the desadsorción medium was not observed. The Tween 80 gives better results than the Gold Crew and BS-400, being the last on not desorbed.

**Keywords:** pyrene, surfactant, desorption, Tween 80, Gold Crew, BS-400, availability

## 1. Introducció

Pràcticament dos de cada tres episodis de contaminació puntual d'aigües subterrànies del territori català estan protagonitzats per hidrocarburs (ACA, 2008). Molts d'ells són hidròfobs i tenen un forta adherència tant a la matèria orgànica del sòl com a les seves fraccions argiloses. Això provoca que es retenguin a la matriu sòlida dificultant l'accés a la microbiota, en cas d'actuar mitjançant una bioremeiació, i que no es pugui bombejar, en cas d'actuar mitjançant un bombeig i tractament. Davant d'aquesta situació sorgeix la necessitat de cercar substàncies que permetin augmentar la disponibilitat dels contaminants per tal de fer-los accessibles i, per tant, tractables.

Els surfactants responen a aquesta necessitat. Són substàncies que promouen la desadsorció i la transferència del contaminant de la fase sòlida a la líquida, promovent la seva disponibilitat i facilitant, així, el seu tractament (Edwards D., *et al.*, 1994; Jafvert C.T., *et al.*, 1994). Un cop el medi assoleix una concentració determinada de surfactant –la concentració micel·lar crítica (d'ara endavant CMC)-, aquest es distribueix pel medi en forma de micel·les que encapsulen les molècules d'hidrocarbur. D'aquesta manera les molècules adsorbides a la fase sòlida es transfereixen a la líquida.

Hi ha nombrosos treballs que estudien quin és l'efecte de la desadsorció dels contaminants hidròfobs promoguda per surfactants. Els estudis més antics daten de principis dels 90. Són estudis realitzats amb surfactants iònics poc respectuosos amb el medi ambient. Els contaminants més tractats són els contaminants més hidròfobs i els que tendeixen a formar fase lliure (hidrocarburs i dissolvents clorats) (Laha S, Luthy R., 1991; Tielm A. 1994; Volkering F., *et al.* 1995; Guha S., *et al.* 1998; Grinberg H., *et al.*, 1996; Jahan K., *et al.* 1999; Pinto L., Moore M., 2000; Yuan S., *et al.*, 2000). A finals dels 90, es van començar a utilitzar surfactants no iònics, més respectuosos amb el medi ambient, entre els quals cal destacar les famílies Brij i Tween. Actualment, encara es treballa amb l'optimització de l'ús de surfactants no iònics, però cada cop s'està tendint més a l'ús de surfactants produïts per microorganismes, totalment biodegradables (Yuan S., *et al.*, 2000; Kim. I.S., *et al.*, 2001; Kuyukina M.S., *et al.*, 2001; Yu H., *et al.*, 2007; Zhou W., Zhu L., 2007; Karangundux A., *et al.*, 2007;

Sánchez-Martín M.J., *et al.*, 2008; Nguyen T., *et al.* 2008; Zhu L., Zhou W., 2008; Franzetti A., *et al.* 2008; Lippold H., *et al.*, 2008;). Els surfactants, com qualsevol altra substància, interaccionen amb el medi on són aplicats, experimentant processos físics, químics i biològics (Sarquella P., 2005; Rosen, M.J., 1989). Les propietats del medi condicionen l'efectivitat del surfactant. No obstant, tot i ser ben sabut, els estudis revisats no en fan cap esment.

La mida de gra està estretament relacionada amb la capacitat d'intercanvi catiònic del medi i aquesta amb la formació de les micel·les de surfactant que en condiciona l'eficiència (Jönsson B., *et al.*, 1999; Mulligan C.N., *et al.* 2001, Sarquella P., 2005).

L'objectiu principal del projecte és estudiar l'efecte de diferents surfactants en la desadsorció del pirè en diversos sòls artificials amb diferents granulometries. Per construir-los s'ha emprat argila (mida de gra inferior a 0,63 µm) i sorra fina (mida de gra entre 0,5 i 0,25 mm).

Per a avaluar l'efecte real dels surfactants primer es realitza un estudi preliminar de l'afinitat del pirè amb els sòls artificials. L'objectiu d'aquesta part del treball és avaluar la distribució que assolirà el pirè en equilibri al sòl i a l'aigua.

En l'estudi de desadsorció s'empren tres tipus de surfactants: un surfactant no iònic àmpliament citat a la literatura científica i dos surfactants comercials no iònics. Per tant, també és objectiu d'aquest projecte comparar l'eficiència dels surfactants emprats i determinar com l'afecta la granulometria.

## 2. Materials i mètodes

### 2.1 Materials

#### i. Sòl

El sòl es fabrica a partir de sorra de la platja del Bogatell (Barcelona) i d'argila de Bellaterra. Es renta amb aigua destil·lada i roman a 105° durant 24 hores. Seguidament es garbella i es separen les fraccions de sorra fina (0,5-0,25 mm) i materials fins (menys de 0,063 µm). Es preparen tres sòls amb diferents granulometries (taula 1).

**Taula 1** Granulometries dels tres sòls artificials

	Argila (%)	Sorra (%)
Sòl A	1,00	90,00
Sòl B	5,00	95,00
Sòl C	20,00	80,00

## ii. El pirè

El pirè pertany als 16 hidrocarburs aromàtics policíclics definits per l'Agència de Protecció Ambiental Americana (USEPA). A més a més, és un contaminant normat al Real Decret 9/2005 de sòls contaminats. El pirè s'obté de la casa Sigma Aldrich (99% de puresa).

## iii. Els surfactants

Els surfactants utilitzats són no iònics. S'utilitza un surfactant no iònic àmpliament citat a la bibliografia científica (Tween 80) i dos surfactants no iònics comercials (Gold Crew i BS-400). El Tween 80 s'obté de la casa Sigma Aldrich, el Gold Crew de Biotecdes i el BS-400 de IEP sorbent.

### 2.2 Estudi d'adsorció

Per a l'estudi d'adsorció es solubilitza pirè en aigua. S'hi afegeix 0,01 M de clorur de sodi i acida sòdica fins assolir 1g/L. El clorur sòdic s'afegeix per estabilitzar la força iònica de la solució i l'acida sòdica per eliminar la possible activitat biològica del sòl. La solubilitat del pirè és molt baixa, 135 ppb. Per aquest motiu, l'ampolla amb 1,0 gram de pirè roman en agitació (130 rpm) 24 hores abans de l'experiment. Posteriorment, es decanten 500 mL d'aigua amb pirè solubilitzat a una altra ampolla, es pren la mostra de pirè inicial i s'hi afegeix el sòl. A continuació es prenen mostres en el temps següent un criteri exponencial. Al primer experiment es prenen durant les següents 24 hores. Als següents, vist que l'equilibri s'assoleix aproximadament a l'hora, es prenen durant les següents dues hores.

### 2.3 Estudi de desadsorció

A l'estudi de desadsorció, el sòl s'aboca en 390 mL d'aigua destil·lada en una ampolla de vidre. Igualment, s'hi afegeix 0,01 M de clorur de sodi i acida sòdica fins assolir 1g/L. El sòl es contamina amb 50 ppm de pirè, s'hi afegeix en 10 mL de diclorometà. Posteriorment, les ampolles es posen en agitació (130 rpm) i a 25°C, 24 hores abans d'afegir-hi els surfactants.

En primer lloc es fa un estudi quantitatiu de la cinètica de desadsorció dels surfactants. S'afegeix la concentració de surfactant recomanada pel fabricant, aconseguint un volum final de 500 mL. Un cop afegit, es prenen el mateix nombre de mostres que als

estudis d'adsorció durant les següents dues hores. Després les mostres es prenen d'una forma més espaiada en el temps fins arribar als 15 dies.

Seguidament, només amb els surfactants que han provocat desadsorció, o si més no indicis, es fa un estudi d'optimització amb diferents concentracions de surfactant (taula 2). Només es pren la concentració inicial en aigua i la concentració en equilibri.

**Taula 2** Concentracions de surfactant ( $\text{mgL}^{-1}$ ) utilitzades per l'estudi de desadsorció. La concentració en negreta és la recomanada pel fabricant.

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
<b>Tween 80</b>	100	150	<b>1000</b>	1150
<b>Gold Crew</b>	3,5	<b>6,5</b>	13	-
<b>BS 400</b>	<b>50,5</b>	-	-	-

### 2.3 Mètodes analítics

Les mostres s'analitzen en un cromatògraf gas (GC8690N, Agilent, Espanya) equipat amb un detector de flama ionitzant (FID). La columna utilitzada és la Zebron ZB-5HT Inferno (Agilent, Espanya). La temperatura inicial es manté a 50°C durant 1 minut; llavors s'incrementa a raó de 7°C/minut fins assolir 320°C i tot seguit s'augmenta 20°C/minut fins assolir els 400°C. La concentració de pirè és determinada després del calibratge del mètode amb mostres estàndards de pirè.

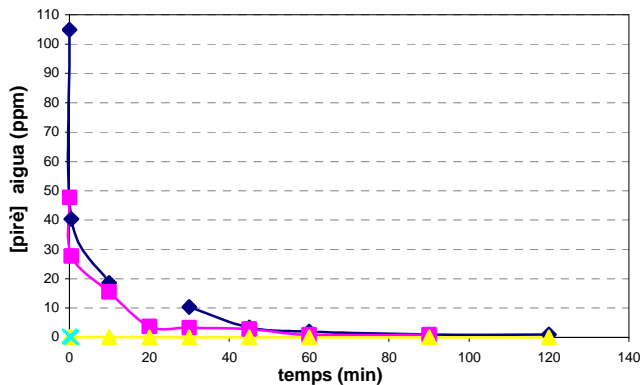
## 3. Resultats i discussió

### 3.1. Estudi preliminar d'afinitat

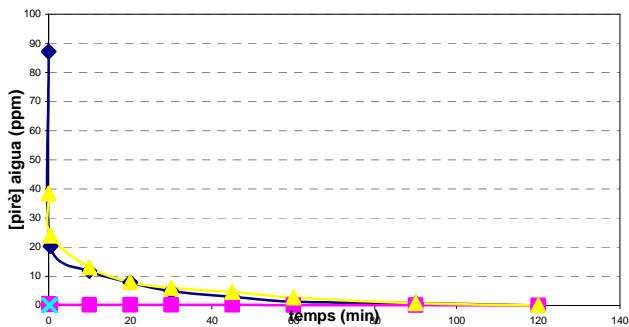
Els gràfics 1, 2 i 3 mostren la concentració del pirè a l'aigua en funció del temps durant el procés d'adsorció fins a assolir l'equilibri. Les concentracions inicials de pirè a l'aigua són molt superiors a les permeses per la solubilitat màxima (135 ppb). El més probable és que en el moment de la decantació s'hagin arrossegat micropartícules de pirè que romanien en suspensió; així, la concentració inicial no correspon al pirè real solubilitzat. Les concentracions que s'estableixen en l'equilibri no es poden determinar. Si bé són totes inferiors a 10 ppb, el cromatògraf utilitzat no pot determinar quina és exactament la concentració d'equilibri en l'aigua. Aquest fet condiona el càlcul de les isoterms de Langmuir o Freundlich.

El pirè, tot i ser un compost orgànic, s'adsorbeix a una superfície mineral (argila i sorra). La cinètica d'adsorció és molt ràpida, en només una hora pràcticament el 100% del pirè s'ha adsorbit a les superfícies de l'argila i de la sorra. Així, en casos de contaminació reals, el pirè quedarà adsorbit ràpidament a la matriu sòlida del medi.

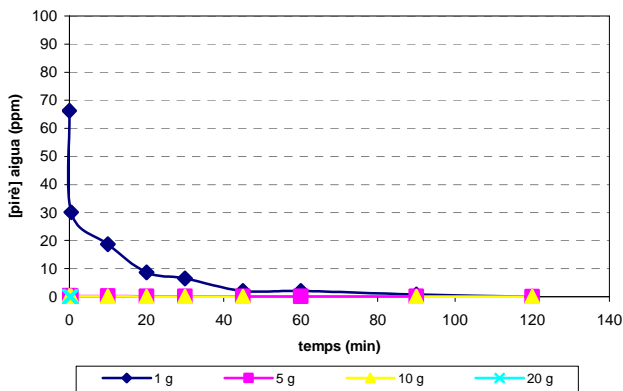
**SÒL A** (1% argila, 99% sorra)



**SÒL B** (5% argila, 95% sorra)



**SÒL C** (20% argila, 80% sorra)



**Figura 1** Concentració de pirè a l'aigua en funció del temps en els diferents sòls artificials.

Respecte de les quantitats de sòl utilitzades, s'observa que les corbes d'adsorció de menys quantitat de sòl tendeixen a disminuir més lentament la seva concentració a l'aigua. S'aprecia, també, que a la corba de 20 grams, a partir de la segona mostra ja no es pot quantificar més. De fet, els gràfics anteriors

mostren que a més quantitat de sòl major velocitat d'adsorció, independentment de la relació sorra i/o argila que hi hagi.

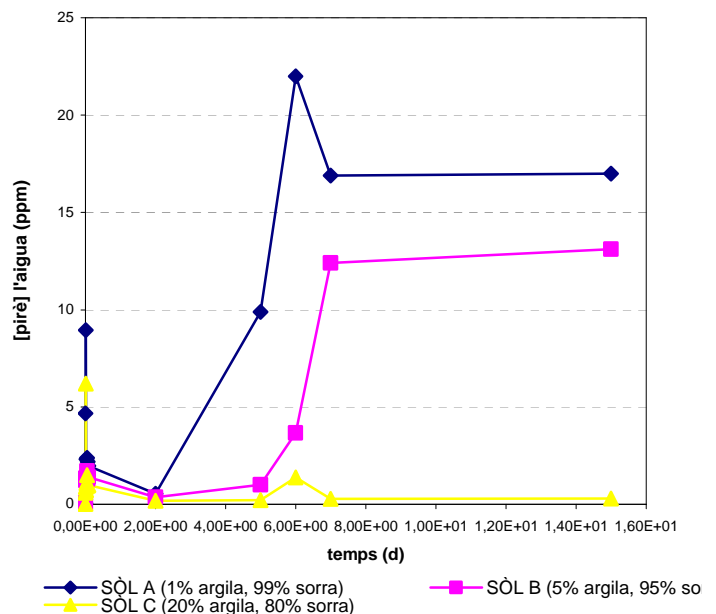
L'afinitat del pirè amb el sòl és molt elevada. Les contaminacions per pirè romandran a prop del focus principal, seran poc mòbils i, per tant, com que tot el pirè s'haurà adsorbit en molt poc espai, s'assoliran concentracions molt elevades.

### 3.2 Estudi de desadsorció del pirè amb tres surfactants

i. Tween 80

#### a) Estudi de la cinètica de desadsorció del pirè

Els resultats de la cinètica de desadsorció es mostren a la figura 2. La concentració en equilibri s'assoleix, aproximadament, a la setmana d'afegir-hi el surfactant. Els tres sòls assolixen l'equilibri de desadsorció al mateix temps, no hi ha diferències cinètiques en funció de la granulometria del sòl.



**Figura 2** Pirè desadsorbit en funció del temps

#### b) Estudi quantitatiu de desadsorció del pirè

Els resultats de l'estudi quantitatiu de desadsorció del pirè amb el Tween 80 es mostren a la taula 3, on s'observen les concentracions de pirè en equilibri al sistema pirè-Tween80-sòl-aigua i l'eficiència de desadsorció del Tween 80.

**Taula 3** Concentracions de pirè (ppm) en equilibri a la fase líquida del sistema pirè-Tween80-sòl-aigua i eficiència de desadsorció per diferents concentracions de Tween 80.

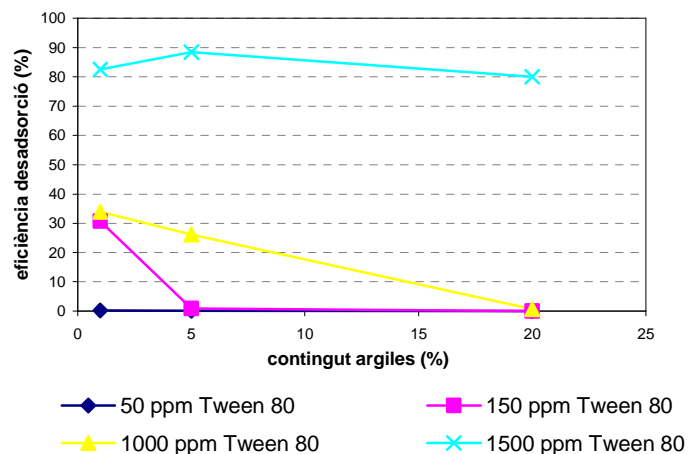
	50 ppm		150 ppm		1000 ppm		1500 ppm	
	$C_{eq}$	eficiència (%)	$C_{eq}$	eficiència (%)	$C_{eq}$	eficiència (%)	$C_{eq}$	eficiència (%)
<b>SÒL A (1% argila, 99% sorra)</b>	0,089	<b>0,178</b>	15,375	<b>30,750</b>	16,999	<b>33,998</b>	41,252	<b>82,504</b>
<b>SÒL B (5% argila, 95% sorra)</b>	0,064	<b>0,128</b>	0,447	<b>0,890</b>	13,101	<b>26,202</b>	44,188	<b>88,376</b>
<b>SÒL C (20% argila, 80% sorra)</b>	0,013	<b>0,026</b>	0,025	<b>0,050</b>	0,315	<b>0,630</b>	-	-

S'observa que amb concentracions molt petites de surfactant es dona molt poca desadsorció. Això pot ser degut al fet que el sistema encara no ha assolit la CMC. Si considerem algunes de les CMCs bibliogràfiques del Tween 80 (13,10, Yuan S., *et al.*, 2000; 32,75 ppm, Kim. I.S., *et al.*, 2001; 23,58, Franzetti A., *et al.*, 2006; 133,62, Yu H., *et al.*, 2007;), només pot correspondre a la CMC de 133,6 ppm (Yu H., *et al.* 2007). Les altres CMCs de la bibliografia són inferiors i si el nostre sistema les tingués hauríem d'haver observat desadsorció en tots els sòls.

Per a una concentració de 150 ppm de Tween 80, s'aprecia que només hi ha desadsorció al SÒL A. No obstant, tot i no aconseguir eficiències de desadsorció considerables, sí que s'observa que al SÒL B les concentracions en equilibri del pirè estan per sobre de la solubilitat. Això pot ser degut al fet que, tot i que els surfactants no són altament eficients fins arribar a la CMC, a concentracions inferiors incrementen l'angle de contacte entre el pirè i el sòl, promovent la separació del contaminant de les partícules del sòl. Si prenguéssim com a referència la CMC de Yu H., *et al.* (2007), si la CMC no tingués cap relació amb la granulometria del sòl, hauríem d'observar les mateixes eficiències als tres sòls. L'assoliment de la CMC depèn de les característiques del sòl (Jönsson *et al.*, 1999; Mulligan C.N., *et al.* 2001, Sarquella P., 2005), en concret de la capacitat d'intercanvi catiónic del medi, i aquesta està relacionada amb la granulometria del sòl; per tant, l'eficiència del surfactant està condicionada a la granulometria del sòl.

A 1000 ppm de Tween 80, en canvi, s'aprecia que s'ha produït desadsorció en tots els sòls. La CMC s'ha assolit en tots tres sistemes. S'observa també que hi ha una relació entre l'eficiència i la granulometria: a més granulometria, menys eficiència. En introduir-se al sistema els monòmers del surfactant interaccionen amb les partícules minerals del sòl; quan ja han interaccionat amb totes comença el procés de micel·lació. Com més partícules amb capacitat d'intercanvi iònic tingui el medi

més partícules de surfactant es necessiten per assolir la CMC. Un cop assolida, com més surfactant hi ha al medi, més desadsorció (Zhou W., Zhu L.; 2007). A la figura 3, es distingeix una relació lineal clara a 1000 ppm.



**Figura 3** Eficiència de desadsorció del pirè en funció del contingut d'argiles i de la concentració de Tween 80.

A 1500 ppm de concentració de Tween 80, no s'observa una relació entre l'eficiència de desadsorció i la granulometria. Probablement, el sistema ha rebut tot el surfactant necessari i ja s'han omplert els llocs d'intercanvi. Tot i que a concentracions molt altes de surfactants s'aconsegueixen eficiències molt bones, s'ha de tenir en compte que concentracions elevades poden inhibir la capacitat de degradació dels microorganismes en cas que es vulgui dur a terme una biodegradació (Yuan S.Y., *et al.*, 2000; Volkering F. *et al.*, 1995).

A la figura 4 s'intueix que hi ha dos punts d'inflexió en les tendències d'eficiència de desadsorció del Tween 80. El primer es produeix un cop s'assoleix la concentració micel·lar crítica; el segon, quan el medi té una concentració molt elevada de surfactant i es satura; quan hi ha tal concentració de Tween 80, les diferències

que es donen a concentracions més baixes de surfactant s'anul·len.

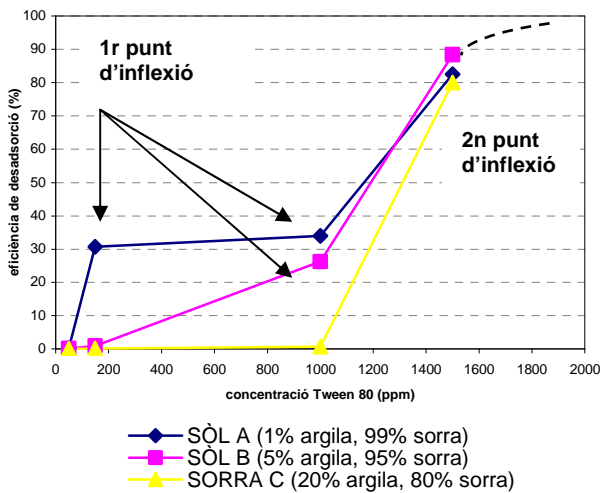


Figura 4. Eficiència de desadsorció del Tween 80

### c) Alteració de la constant de repartiment del pirè en el sòl i aigua per la presència de Tween 80

L'equilibri sòl-aigua del pirè ha estat desajustat pel Tween 80. Quan s'afegeix un surfactant al medi, l'equilibri d'adsorció s'altera. Els surfactants desajusten la tendència natural del pirè cap a l'aigua, afavorint-la. En afegir el Tween 80 –per sobre de la CMC- s'esdevé una millora substancial de la solubilitat del pirè en l'aigua.

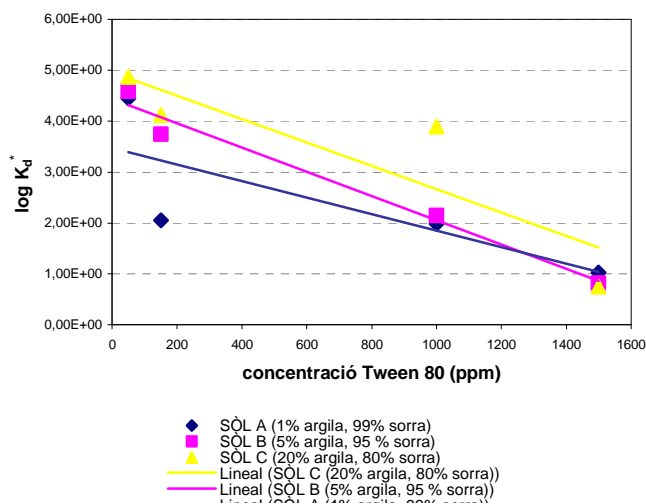


Figura 5 Relació entre constant aparent de repartiment del pirè sòl/aigua ( $K_d$ ) ( $L Kg^{-1}$ ) i la concentració de Tween 80 ( $mg L^{-1}$ )

Les constants de repartiment sòl/aigua es veuen molt afectades per la presència de Tween 80. La nova constant de repartiment ens informa que les concentracions de pirè no es distribuïran, gairebé en la

seva totalitat, al sòl: n'hi haurà una part important a l'aigua. A la figura 5, s'observa que com més surfactant hi ha al medi, la constant de repartiment és més petita. Això ens indica que el pirè tindrà cada cop més afinitat amb l'aigua. Evidentment, el comportament al sòl del pirè amb la presència del Tween 80 canviarà, el pirè esdevindrà més mòbil i podrà transportar-se fins a les aigües subterrànies. La mobilització del contaminant podrà facilitar tant la dilució del contaminant (permetent baixar la seva toxicitat, però facilitant la seva dispersió) com l'accés als microorganismes per degradar-lo en cas d'actuar mitjançant una bioremediació.

## ii. Surfactant Gold Crew

### a) Cinètica de desadsorció amb surfactant Gold Crew

Els resultats de cinètica de desadsorció es mostren a la figura 6.

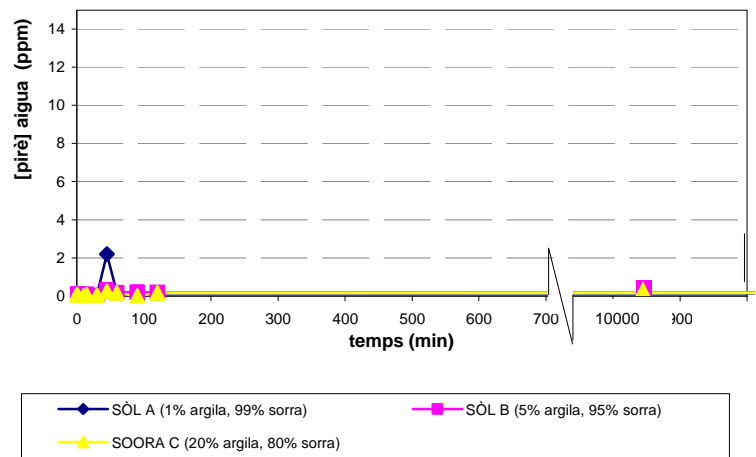


Figura 6 Cinètica de desadsorció de pirè amb surfactant Gold Crew

A diferència del Tween 80, amb el surfactant Gold Crew no s'observa desadsorció final de pirè. La concentració final de surfactant no és ni un 1% de la concentració total. No obstant, al minut 45 de l'experiment es va produir un pic de desadsorció. El fet que es produís a les tres mostres va descartar l'error analític i va donar indicis d'una potencial desadsorció. Per aquest motiu es va decidir fer l'estudi quantitatiu.

### b) Estudi quantitatiu de desadsorció del surfactant Gold Crew

La concentració micel·lar crítica del surfactant Gold Crew no ha estat proporcionada pel fabricant. Així que per fer l'estudi quantitatiu es decideix que les concentracions d'estudi siguin el doble i la meitat de la

concentració recomanada pel fabricant. Les concentracions en equilibri i les eficiències en desadsorció es poden veure a la taula 4.

**Taula 4** Concentracions de pirè (ppm) en equilibri en el sistema pirè-Gold Crew-sòl-aigua i eficiència de desadsorció per diferents concentracions de Gold Crew.

	16,28 ppm		32,56 ppm		55,12 ppm	
	$C_{eq}$ (ppm)	Eficiència (%)	$C_{eq}$ (ppm)	Eficiència (%)	$C_{eq}$ (ppm)	Eficiència (%)
Sòl A (1% argila, 99% sorra)	0,201	0,402	0,191	0,382	15,710	31,420
Sòl B (5% argila, 95% sorra)	0,205	0,410	0,178	0,356	0,520	1,040
Sòl c (20% argila, 80% sorra)	0,251	0,502	0,136	0,272	0,500	1,000

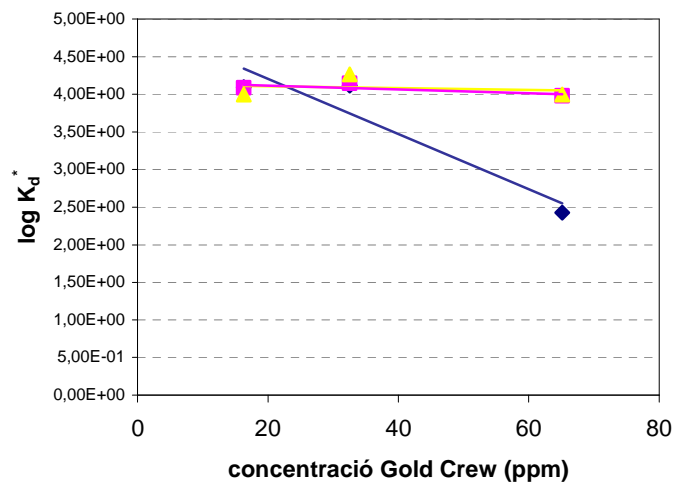
Es pot veure que a concentracions de 16,28 ppm i 32,56 ppm de Gold Crew no es perceben desadsorcions quantitatives. Les concentracions en equilibri estan una mica per sobre de la solubilitat. El fet que es superi la solubilitat ens pot estar indicant que el surfactant està disminuint l'angle de contacte entre el pirè i el sòl i que s'està afavorint la transferència a l'aigua. No s'observa cap relació entre la granulometria del sòl i les concentracions de pirè en equilibri i/o les eficiències.

A 65,12 ppm de Gold Crew, s'observa que s'ha produït el 31,420 % de desadsorció del pirè. A la resta del sòl s'aprecia que les eficiències són molt petites, però que es supera de llarg la solubilitat del pirè. Això es deu a la millora substancial de l'angle de contacte entre el sòl i el pirè.

El fet que s'hagi produït desadsorció en un sòl i no en els altres ens indica que la concentració micel·lar crítica s'ha assolit només al sòl amb un 1% d'argila. La CMC del Gold Crew pel sòl A es situa entre 32,56 i 62,15 ppm de surfactant. Les CMCs dels altres sòls no es poden determinar.

### c. Alteració de la constant de repartiment del pirè al sòl i a l'aigua per la presència de Gold Crew

El surfactant Gold Crew ha desajustat l'equilibri sòl-aigua del pirè. A la figura 7 es pot veure la nova constant de repartiment ( $K_d^*$ ).



**Figura 7** Relació entre la constant de repartiment del pirè sòl/aigua ( $L \text{ Kg}^{-1}$ ) i la concentració de Gold Crew ( $\text{mg L}^{-1}$ )

A diferència del Tween 80, amb el surfactant Gold Crew no s'aprecia una tendència clara en la disminució de la  $K_d^*$  a mesura que augmenta la concentració de Gold Crew. De fet, només s'ha observat en el sòl A. Això pot ser a causa que el sistema encara no ha assolit la CMC i no s'ha produït la desadsorció i, per tant, la constant de repartiment roman constant.

A diferència del Tween 80, amb el surfactant Gold Crew no s'aprecia una tendència clara en la disminució de la  $K_d^*$  a mesura que augmenta la concentració de Gold Crew. De fet, només s'ha observat en el sòl A. Això pot ser a causa que el sistema encara no ha assolit la CMC i no s'ha produït la desadsorció i, per tant, la constant de repartiment roman constant.

### iii. Surfactant BS-400

#### a. Cinètica de desadsorció amb surfactant BS-400

L'estudi de cinètica de desadsorció no ha donat bons resultats de desadsorció final del pirè ni indicis en cap moment. Cal esmentar que potser no s'han donat les condicions òptimes de desadsorció: només s'ha utilitzat una concentració de BS-400, la recomanada pel fabricant, i només s'han considerat 7 dies de contacte; potser en altres condicions el surfactant BS-400 sí que seria eficient. No obstant, en seguir les indicacions del fabricant no s'ha observat desadsorció i el surfactant BS-400 s'ha desestimat per a la següent fase.

En cas que realment no sigui eficient, les possibles causes de no desadsorció poden ser que el pirè i el BS-400 no tenen suficient afinitat hidròfoba o bé que el surfactant BS-400 s'ha adsorbit al sòl.

## 4. Conclusions

En medis on la matèria orgànica és quantitativament poc important, com és en molts casos el cas del subsòl, s'ha de considerar la fracció mineral del medi en els estudis d'adsorció del pirè.

La fracció mineral del sòl no només adsorbeix gairebé el 100% del pirè, sinó que ho fa a molta velocitat. Petites quantitats de sòl adsorbeixen el 99 % de pirè en tan sols dues hores. Aquesta cinètica d'adsorció provocarà que en cas d'un vessament el pirè es centri molt a prop del focus i tingui molt poca mobilitat.

Estudiar el fenomen d'adsorció en contaminants altament hidròfobs com el pirè és molt complex. Durant la decantació de l'aigua amb pirè solubilitzat, probablement es van traspasar també petites partícules en suspensió de pirè a l'aigua. Aquest fet ha provocat que les concentracions inicials de pirè, que haurien de ser vora la solubilitat màxima, es multipliquessin per 100. D'altra banda, cada experiment s'ha iniciat amb concentracions molt diferents de pirè, la qual cosa ha impedit poder comparar si la granulometria del sòl té una incidència en el fenomen d'adsorció. Tot i així, en tots els experiments tot el pirè ha estat adsorbit en molt poc temps, la qual cosa ens indica la gran capacitat d'adsorció del sòl.

El Tween 80 és el surfactant que ha assolit una major desadsorció del pirè. El Gold Crew ha estat eficient només amb el sòl amb menys contingut d'argila i no s'ha observat cap índex de desadsorció amb el surfactant BS-400. S'ha de considerar que pel BS-400 només s'ha utilitzat una concentració; els resultats de desadsorció amb altres concentracions es desconeixen. Per tant, el Tween 80 és el surfactant que fa més disponible el pirè i, conseqüentment, és el que més facilita el seu bombeig i/o la seva bioremeiació posterior. No obstant, s'hauria de considerar quina és la concentració que inhibeix la capacitat de degradació dels microorganismes.

Per al Tween 80 i el Gold Crew, s'assoleix la concentració en equilibri als set dies de l'aplicació dels surfactants. Els temps en els quals s'assoleixen les concentracions en equilibri del pirè no depenen de la granulometria. Per tant, en aplicar-se els surfactants en un emplaçament contaminat, el temps de contacte entre aquests i el sòl haurà de ser el mateix independentment de la granulometria que tingui.

La velocitat d'adsorció del pirè és molt més baixa que la de desadsorció. Atès que la majoria dels episodis de contaminació en sòls i aigües subterrànies s'acostumen a produir mesos i/o anys previs a la seva detecció, la seva distribució al medi haurà arribat als nivells menys permeables. Així, en afegir surfactant, que presenta una velocitat desadsorció i un temps de contacte amb el medi molt menor, farà que difícilment es pugui arribar a

desadsorbir tot el contaminat; i en qualsevol cas, serà un procés molt més lent.

La concentració micel·lar crítica dels surfactants no és una concentració vàlida per a tots els medis. En funció del medi on s'aplica el surfactant, la concentració variarà, sent més alta per sòls amb major contingut d'argila.

La CMC s'assoleix un cop els monòmers del surfactant han interactuat amb tota la matèria mineral del sòl. La interacció del surfactant dependrà de la superfície específica del medi i de la capacitat d'intercanvi iònic. La granulometria del sòl és un paràmetre fàcil de determinar que ens ajudarà a predir l'eficiència del surfactant.

Amb concentracions de surfactant inferiors a la concentració micel·lar crítica no es produeix una desadsorció òptima del pirè. Amb concentracions per sota de la CMC però més properes, la concentració en equilibri de pirè supera la solubilitat màxima degut a la millora de l'angle de contacte entre el sòl i el pirè ocasionada pel surfactant.

A l'experiment amb Tween 80, quan el sistema assoleix la CMC, es produeix una relació lineal entre la desadsorció i el contingut d'argiles del sòl: a més contingut d'argila menys eficiència de desadsorció. En seguir augmentant la concentració de surfactant per sobre de la CMC s'aconsegueix un augment considerable del pirè desadsorbit. En aquest moment no s'estableix cap relació entre la quantitat de pirè desadsorbit i la granulometria del sòl.

Tot i que el Tween 80 aconsegueix majors eficiències de desadsorció s'ha de valorar l'impacte ambiental que pot provocar en abocar-lo al medi. Potser desadsorcions menors però amb menys impacte ambiental són una solució més bona. En tot cas, abans d'aplicar qualsevol tecnologia de remeiació s'ha de fer una avaluació multicriteri que consideri tots els aspectes involucrats.

Una caracterització del medi i un estudi senzill de desadsorció al laboratori facilitaran l'ús òptim i racional dels surfactants. No és el mateix aplicar un surfactant en un medi altament argilós que en un altre en què predominin les sorres.

## 5. Bibliografia

- AGÈNCIA CATALANA DE L'AIGUA. 2008. *Restauració d'aqüífers contaminats per fonts d'origen puntual a Catalunya*.
- EDWARDS D., A., LUTHY, R.G., 1994. *Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aquos system*. Environ. Sci. Technol. 28, 1550-1560.



- FRANZETTI A., DI GENNARO P., BESTETTI G., LASAGNI M., PITEA D., COLLINA E. 2008. *Selection of surfactants for enhancing diesel hydrocarbons-contaminated media bioremediation*. Journal of Hazardous Materials 152,1309–1316.
- FRANZETTI P. DI GENNARO, A. BEVILACQUA, M. PAPACCHINI AND G. BESTETTI. 2006. *Environmental features of two commercial surfactants widely used in soil remediation*, Chemosphere 62, pp. 1474–1480.
- GRINBERG H., STRINGFELLOW W., AITKEN M. 1996. *Quantifying the biodegradation of phenanthrene by Pseudomonas stutzeri P16 in the presence of a nonionic surfactant*. Appl Environ Microbiol 62: 2387-2392.
- GUHA S., JAFFÉ P., PETERS C. 1998. *Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant*. Environ Sci Technol 21:930-935.
- JAFVERT C.T., VAN HOOF, P.L., HETAF, J. 1994. *Solubilization of non-polar compounds by non-ionic surfactant micelles*. Water Res. 28, 1009-1017.
- JAHAN K., AHMED, T., AND MAIER W.J. 1999. *Modeling the influence of nonionic surfactants on biodegradation of phenanthrene*. Water Research 33, 2181-2193
- JÖNSSON B., HOLMBERG K., KRONBERG B. 1999. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Wiley. ISBN: 0-471-97422-6
- KARANGUNDUX A., GEZER, A., KARASULOGLU G. 2007. *Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils*. Science of the total environment 385, 1-11.
- KIM I.S., PARK J., KIM KW. 2001. *Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry*. Applied Geochemistry 16, 1519-1428.
- KUYUKINA M.S., IVSHINA, I.B., PHILP, J.C., CHRISTOFI, N., DUNBAR, S.A. AND RITHCHKOVA, M.I. 2001. *Recovery of Rhodococcus biosurfactants using methyl-tertiary butyl ether (MTBE) extraction*. Journal of Microbiological Methods 46, 149-156.
- LAHA S, LUTHY R. 1991. *Effects of nonionic surfactants on the solubilization and mineralization of phenanthrene in soil water systems*. Biotechnology and Bioengineering 40, 1367-1380.
- LIPPOLD H., GOTTSCHALCH U., KUPSCH H. 2008. *Joint influence of surfactants and humic matter on PAH solubility. Are mixed micelles formed?* Chemosphere 70, 1979–1986
- MULLIGAN C.N., ET AL. 2001. *Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review*. Engineering Geology 60, 3171-180.
- NGUYEN T., YOUSSEF N., MCINERNEY J., SBATINI D. 2008. *Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation*. Water Research 42: 1735-1743.
- PINTO L., MOORE M. 2000. *Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils by surfactant and remediation of the effluent by Penicillium sp*. Environ Toxicol Chem 19:2387-2392.
- ROSEN, M.J., 1989. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, seconded. Wiley, New York.
- SÁNCHEZ-MARTÍN M.J., DORADO M.C., RODRÍGUEZ-CRUZ M.S. 2008. *Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by caliz*. Journal of Hazardous Materials 150: 115–123
- SARQUELLA P. 2005. *Biorremediación de suelos contaminados hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica*. Tesis doctoral. ISBN: 84-689.
- TIELM A. 1994. *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants*. Applied and Environmental Microbiology 60, 258-263.
- VOLKERING F., BREURE A.M., ANDEL J.G.V., RULKENS W.H. 1995. *Influence of nonionic surfactants of bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Appl. Environ. Microbiol. 61, 1699-1705.
- YU H., ZHU L., ZHOU W. 2007. *Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water systems with the presence of anionic-nonionic mixed surfactants*. Journal of Hazardous Materials 142, 354–361.
- YUAN S.Y., WEI S.H., CHANG B.V. 2000. *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture*. Chemosphere 41 (2000) 1463-1468
- ZHOU W., ZHU L. 2007. *Partitioning of polycyclic aromatic compounds hydrocarbons to solid-sorbed nonionic surfactants*. Environmental Pollution 152, 130-137.
- ZHU L., ZHOU W. 2008. *Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to solid-sorbed nonionic surfactants*. Environmental Pollution 152:130-137.