

**Resumen**

La presencia de herbicidas s-triazínicos en los cursos fluviales suele ser problemático para las estaciones de tratamiento de aguas potables (ETAP) convencionales por su deficiente eliminación. En este artículo se estudian cuatro s-triazinas (propazina, prometrina, prometón y simetrina) en aguas mediante la aplicación de nueve tipos de carbón activo en polvo. La adsorción responde a isotermas tipo Frumkin, cuya acción depende más del adsorbato (herbicida) que del adsorbente (carbón). La secuencia de adsorción es: propazina > prometrina > prometón > simetrina. La detoxificación es del 70-85% tras 3-4 h de tratamiento, y  $\geq 80\%$  tras 12 h de contacto carbón-agua, siendo su capacidad máxima de 23-27 mg/g. La efectividad adsorbente se relaciona con el área superficial, el índice de yodo del carbón y el tamaño de sus partículas.

**Palabras clave:**

Agua potable, propazina, prometrina, prometón, simetrina, carbón activo, isoterma de adsorción, capacidad máxima de adsorción.

**Abstract***Use of active carbon to remove s-triazines in natural waters*

This article is focused on the removing of the above compounds in natural waters added with s-triazines by using nine different active commercial carbons. In this way, kinetic and adsorption studies showed that the process is that of the Frumkin type and that the adsorbate molecules are situated in lateral form with the respect of the particles of carbon. Moreover, the practical adsorption follows the sequence: propazine > prometryn > prometon > simetryn. On the other hand, detoxification of water reaches up to 70-75% after 3-4 h of water-carbon contact and  $\geq 80\%$  after 12 h, ranging the maximal specific adsorption capacity for all the types of carbon tested between 23 and 27 mg/g. Effectiveness of adsorption is related with superficial area, iodine index and size of the particle of the tested carbons.

**Keywords:**

Drinking water, propazine, prometryn, prometon, simetryn, activated carbon, adsorption isotherm, maximum specific adsorption capacity.

# Empleo de carbón activo para el tratamiento de aguas naturales aditivadas con herbicidas s-triazínicos

Por: Rafael Marín Galvín<sup>1,2</sup>; José Miguel Rodríguez Mellado<sup>2</sup>; Sara Pintado Benzal<sup>2</sup>; Rafael Estévez Brito<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Empresa Municipal de Aguas de Córdoba S.A. (Emacsa)  
C/ De los Pláterós, 1 - 14006 Córdoba  
Tel.: 957 225 000 - Fax: 957 281 832  
E-mail: rmargal@emacsa.es - www.emacsa.es

<sup>2</sup> Universidad de Córdoba  
Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada  
Grupo de Investigación FQM198  
Campus de Rabanales. Ed. Marie Curie - 14071 Córdoba  
Tel.: 957218618 - www.uco.es

**1. Introducción**

Las conocidas propiedades adsorbentes del carbón activo han posibilitado su empleo desde hace décadas en el tratamiento de aguas bajo dos modalidades: bien como producto en polvo suspendido en agua, o bien mediante su uso como relleno en las unidades de filtración [1, 2]. El proceso adsorbente depende de varias cuestiones: propiedades adsorbentes del producto (cinética y dinámica práctica), tamaño de grano y distribución, propiedades granulométricas (coeficiente de uniformidad, pérdida al ácido...), capacidad de abrasión, profundidad del lecho (si es el caso), tratamiento aplicado antes de la filtración-adsorción y, en especial, de los compuestos químicos concretos que se pretenden eliminar [2-4].

En cuanto a las propiedades adsorbentes, el tipo de carbón, su origen y su método específico de activación (térmica, química o ambas) son las determinantes al efecto. La adsorción se cuantifica mediante

métodos estandarizados que emplean sustancias testigo como yodo y azul de metileno, en general, u otras sustancias más específicas del tipo de atrazina, tolueno o tricloroetileno [4, 5, 14]. En este sentido, y aunque es un producto esencialmente amorfo y apolar, el carbón activo dispone de grupos funcionales en su superficie (carboxilos, carbonilos y fenólicos), que son los responsables de su capacidad adsorbente [4, 5].

Dada la creciente dinámica de incremento de sustancias orgánicas de síntesis en el medio ambiente en general (disolventes, plastificantes, plaguicidas, medicamentos, analgésicos, etc.) y en el medio hídrico en particular, la eliminación de estas sustancias, o bien su reducción a niveles no perjudiciales para el entorno y, sobre todo, para la salud humana, en aguas destinadas a consumo [6] ha encontrado un importante aliado en el carbón activo. Además, la madera ha sido empleada como fuente de producción de carbones activos eficaces en trata-

## ARTÍCULOS TÉCNICOS

miento de aguas, en especial ante problemas de aparición de atrazina en aguas destinadas a producción de agua potable [7, 8].

Los herbicidas s-triazínicos son uno de los tipos de compuestos orgánicos de síntesis más habituales de acceso a los medios hídricos por su alta tasa de empleo agrícola, lo que ha facilitado su acumulación en suelos y sedimentos de cauces acuáticos, apoyándose en su baja solubilidad en el agua y en su alta capacidad de ser adsorbidos sobre materiales carbonosos y arcillas [7, 8]. Por ello, el estudio a nivel de laboratorio de las dinámicas de adsorción con carbón activo de herbicidas s-triazínicos ha sido una línea de investigación habitual en el Grupo de Investigación FQM198 desde hace varios años [9-11, 16-18].

Dicho esto, el objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de adsorción de varios tipos de carbón activo comercial en relación a varios contaminantes triazínicos habituales de las aguas: propazina, prometrina, prometón y simetrina. Los datos a escala de laboratorio servirán para informar de las posibilidades prácticas de empleo de los productos comerciales ante problemas concretos que puedan ocurrir en un tratamiento de aguas.

### 2. Metodología

Los reactivos químicos empleados en el estudio han sido de la marca Merck (grado analítico), excepto los herbicidas s-triazínicos

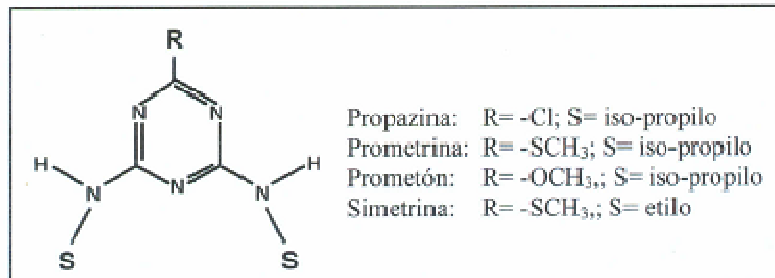


Figura 1. Estructuras químicas de los herbicidas investigados.

*El objetivo del trabajo es evaluar la capacidad de adsorción de varios tipos de carbón activo comercial en relación a los contaminantes triazínicos más habituales*

que fueron adquiridos de Polyscience (calidad HPLC). La Figura 1 presenta las estructuras químicas de los cuatro herbicidas estudiados. Los carbones activos comerciales testados fueron suministrados por cortesía de las empresas Aguas de Levante, Galaquim, Chiemivall, Kemira y Brenntag. La Tabla 1 recoge las características técnicas más relevantes [5].

Las analíticas de las triazinas se llevaron a cabo mediante el uso de un cromatógrafo de gases Variant GC 3.800 equipado con automuestreador Autodrivre 8200. En todos los casos se ajustó el pH de las muestras antes de su preconcentración a 6,5. Para esta se emplearon cartuchos C18 de Supelco, los cuales fueron activados sucesivamente con adición de 3 ml de hexano, 3 ml de acetato de etilo y 2 ml de agua desionizada. Se empleó como gas de arrastre argón seco durante 20 minutos. La elución de herbicidas utilizó 2 ml de acetato de etilo y otros 2 ml de hexano, y se llevó a cabo un proceso posterior de evaporación mediante nitrógeno seco, redisolviéndose finalmente el resto en 500 (l de hexano, disolución que se envió al cromatógrafo. La calibración del equipo se realizó con herbicidas puros, empleando agua desionizada en caso de ser necesaria la dilución.

Para los estudios cinéticos se emplearon recipientes de 100 ml de capacidad, rellenos con 75 ml de disolución de cada herbicida, equi-

Tabla 1

Identificación carbon	MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9
Material base	(2)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)
Densidad aparente, g/l	650	500	470	450	350	450	440	490	450
Humedad (máx), %	8	10	6	3	2	3	10	8	4,6
Cenizas (máx), %	12	5	12	12	12	12	8	10	3,8
Índice de yodo, mg/l	650	1.000	850	850	1.000	1.000	1.000	950	1.022
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	950	1.000	900	900	1.100	1.000	1.000	1.000	1.000
Tamaño de partícula (> 80% sobre total), µm	60 - 400	75 - 250	200	40 - 200	75 - 200	40 - 200	150	75 - 100	45 - 75
pH en suspensión (1%)	< 4	< 4	> 9	> 9	> 8	> 9	< 4	< 4	> 9

Tabla 1. Características técnicas de los carbones activos ensayados. Procedencia del material base: (1) = mineral y (2) = vegetal. Nota: MP1 = Kemira Ibérica; MP2 = Aguas de Levante; MP3 = Chiemivall; MP4 = Brenntag; MP5 = Brenntag; MP6 = Brenntag; MP7 = Galaquim; MP8 = Galaquim; y MP9 = Galaquim.

valente a una dosis inicial de 4 mg/l, y una dosis estándar de cada carbón activo de 1 mg/l. El sistema se sometió a agitación en baño termostático y se procedió a la toma de muestras cada 15 minutos. Las muestras se refrigeraron a 4 °C para su posterior investigación cromatográfica. Finalmente, los estudios de equilibrio se mantuvieron hasta 36 horas con la misma pauta descrita antes.

La investigación de la efectividad de los carbones se llevó a cabo en dos tandas, preparando ensayos de *jar-test* [4] con 1 l de agua bruta procedente del embalse de Guadalmellato, fuente de abducción habitual para la estación de tratamiento de agua potable (ETAP) de Villa Azul (Emacsa), en Córdoba, y fortificadas con dos concentraciones de cada herbicida. A cada vaso de ensayo se le añadieron distintas dosis de carbón activo, manteniendo uno de los vasos como testigo. En el *jar-test* se emplearon dispersiones concentradas de 10 g/l de carbón en agua ultrapura, así como disoluciones de 10 g/l (producto puro) de coagulante comercial PAX-10.

El procedimiento general consistió en la adición de concentraciones de 0,9 mg/l o 1,5 mg/l de cada herbicida a un total de 12 l de agua bruta, y dosis de 10 mg/l o 15 mg/l de carbón activo para tratamiento de la concentración más baja y más alta de herbicida, respectivamente. La elección de estas dos dosis está en función de que las concentraciones de s-triazinas detectadas en episodios de contaminación puntual de fuentes de captación de aguas (embalses y ríos) en España han sido del orden de 1,0 mg/l.

De las disoluciones madre anteriores se extrajeron alícuotas de 1 l para los correspondientes *jar-test*, que emplearon además dosis de 25 mg/l de PAX-10 (producto puro) por vaso. Los tiempos de agitación se estandarizaron a 15 minutos de agitación rápida, seguidos de otros 2 minutos de agitación rápida tras la adición del coagulante. Posteriormente, se aplicó

*En general, y con poco tiempo de contacto carbón-herbicida, se alcanzaron tasas de adsorción superiores al 75% para la propazina e iguales o superiores al 65% para el resto*

una fase de 10 minutos de agitación lenta y 1 hora de tiempo de reacción en reposo, sin agitación. Finalmente, se procedió a la filtración del agua tratada (unos 500 ml de la zona superior de cada vaso) a través de filtros de papel Whatman y la subsiguiente analítica de los contenidos residuales de herbicidas.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Resultados cinéticos

La evolución de la adsorción de los cuatro herbicidas ensayados fren-

te al tiempo ( $t_r = 36$  h) ofreció una secuencia decreciente en forma exponencial típica de procesos adsorbentes, sensiblemente similar para todos los carbones activos ensayados, tal y como se aprecia en la Figura 2 para el caso de un tipo de carbón activo concreto.

Considerando el comportamiento de todos los carbones testados frente a los cuatro herbicidas, se alcanzaba el equilibrio para tiempos del orden de 3-4 h, con tasas de adsorción del orden del 70% al 85% sobre la concentración inicial. En el caso de la propazina, el equilibrio se alcanzaba antes que para el resto, siendo además el herbicida con más altas tasas de adsorción (85-90%). Por su parte, el comportamiento de prometrina, prometón y simetrina fue bastante similar y con una menor adsorción que para el primero.

En general, tras 1-1,5 h, se alcanzaban tasas de adsorción superiores al 75% para la propazina e iguales o superiores al 65% para el resto de herbicidas (valores medios). Se llegó al equilibrio en todos los casos tras 8-12 h de contacto carbón-herbicida (adsorción  $\geq 80\%$ ). De la extensión de los experimentos hasta 36 h se pudo comprobar que, en algunos casos, a estos tiempos se ob-

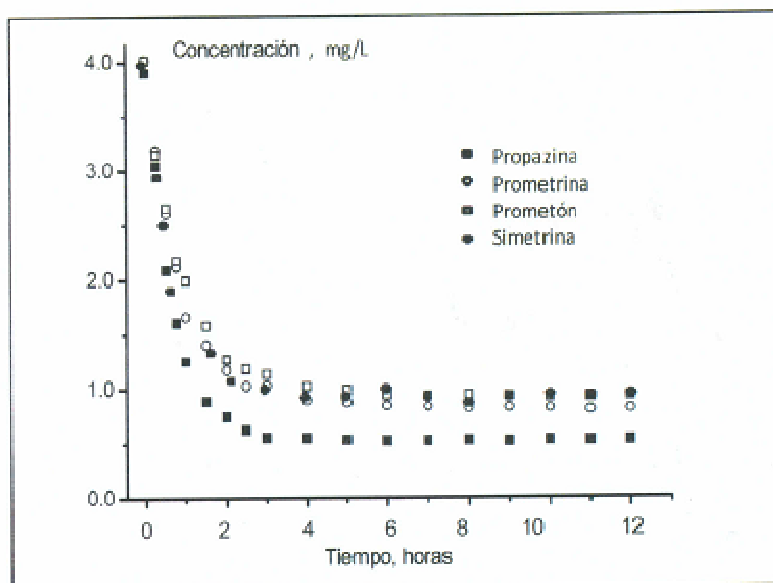


Figura 2. Cinéticas de adsorción de los herbicidas, muestra MF4.

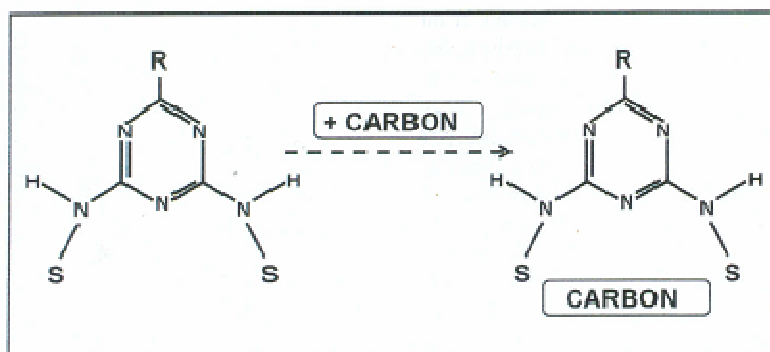


Figura 3. Probable disposición espacial de los herbicidas adsorbidos sobre carbón activo: S, grupos iso-propilo (propazina, prometrina o prometón) o etilo (simetrina).

servaba un ligero descenso de la adsorción atribuible a fenómenos de desorción de compuestos desde los carbones activos.

Las cinéticas de adsorción obtenidas pueden ser atribuidas a la progresiva ocupación de los sitios de adsorción existentes en el adsorbente (carbón activo) por las moléculas del adsorbato (herbicidas). La mayor

*Las moléculas se adsorben cuando adoptan una disposición lateral frente a las partículas de carbón activo a través de los grupos iso-propilo o etilo*

afinidad adsorbente obtenida se encuentra en relación a los diferentes sustituyentes en el carbono-3 de las moléculas de s-triazina con grupos iso-propilo unidos a los nitrógenos triazínicos (propazina, prometrina y prometón), mientras que el caso de la simetrina se aparta ligeramente de lo anterior, probablemente debido a la menor afinidad de los grupos etilo de este herbicida frente al carbón con respecto a los grupos propilo de

los tres primeros. En todo caso, las moléculas se adsorben adoptando una disposición lateral frente a las partículas de carbón activo a través de los grupos iso-propilo o etilo (Figura 3).

Si bien el proceso adsorbente es suficientemente complejo, pues en él intervienen el tipo y la cantidad de poros de cada tipo de carbón, la afinidad química de las moléculas y la calidad fisicoquímica del agua en que se encuentran el adsorbente y el adsorbato, puede suponerse que se completa a tiempo infinito. Así pues, si existiese una cinética de adsorción de segundo orden (de primer orden

tanto para el adsorbente –carbón– como para el adsorbato –herbicida–), se cumpliría la ecuación [12-14]:

$$\ln [(c - c_{\infty}) / c] = \ln [c_0 / (c_0 - c_{\infty})] - kt$$

siendo  $c_0$  la concentración inicial de herbicida,  $c$  la concentración en un tiempo  $t$ ,  $c_{\infty}$  la concentración a tiempo infinito y  $k$  una constante de proporcionalidad.

Finalmente, representando  $\ln [(c - c_{\infty}) / c]$  en ordenadas y  $t$  en abscisas, deben obtenerse representaciones lineales, de pendiente  $-k$ , lo que se comprueba para todos los herbicidas y todos los carbones testados. Como ejemplo, la Figura 4 recoge las representaciones obtenidas para los cuatro herbicidas y un carbón activo concreto. Se aprecia que las representaciones son coincidentes y de pendiente similar para propazina, prometón y simetrina, exhibiendo la prometrina una pendiente con valor algo más negativo.

Las constantes de adsorción calculadas para todos los carbones activos oscilaron entre 0,66 y 0,78

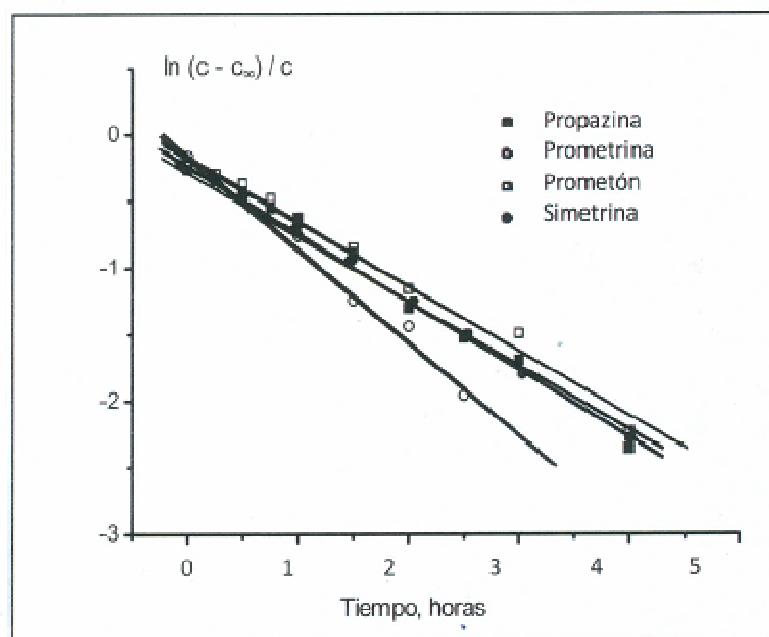


Figura 4. Gráficas correspondientes al modelo cinético de adsorción para los cuatro herbicidas, muestra MP9.

mg/g x h en el caso de propazina, entre 0,47 y 0,63 mg/g x h para prometrina, 0,46 y 0,61 mg/g x h en el caso de prometón, y entre 0,46 y 0,64 mg/g x h para simetrina, ofreciendo un rango de variabilidad global entre el 15 y el 28%.

Como última información cinética útil de cara al empleo industrial de los carbones, se estudiaron las isotermas de adsorción de todos ellos, concluyéndose que la más ajustada a la linealidad en todos los casos eran las de Frumkin, y se puede expresar matemáticamente como [9]:

$$[q / (q_{\text{máx}} - q)] \exp (-2aq / q_{\text{máx}}) = Kxc$$

siendo, q la concentración adsorbida de herbicida,  $q_{\text{máx}}$  la capacidad espe-

cífica máxima de adsorción, a un parámetro exponencial de adsorción, K la constante de Frumkin y c la concentración de herbicida.

Representando gráficamente, por ejemplo,  $\ln q$  (mg x l) en ordenadas frente a  $\ln c$  (mol x l) en abscisas, se obtendrían líneas rectas, lo que se comprueba en la **Figura 5** para una muestra concreta de carbón. De estas representaciones lineales pueden calcularse las capacidades específicas máximas de adsorción de los carbones frente a los herbicidas, que son de 25 a 27 mg/g para propazina, entre 24 y 26 mg/g para prometrina y entre 23 y 26 mg/g para prometón y simetrina. Como ejemplo, la **Tabla 2** presenta los parámetros de las isotermas de Frumkin para un carbón dado, observándose la similitud de los valores obtenidos. Además, dado

*El proceso adsorbente para los carbones activos testados es muy similar, incluso para la máxima capacidad de adsorción*

que el parámetro exponencial a presenta valor negativo, se deduce que existen interacciones de carácter repulsivo.

Como conclusión global, el proceso adsorbente para los carbones activos testados es muy similar, respondiendo a cinéticas de segundo orden e isotermas de adsorción tipo Frumkin, con disposición lateral de los herbicidas frente a los carbones, uniéndose mediante los grupos isopropilo o etilo, y lo más relevante a escala industrial, que la máxima capacidad adsorbente para todos los carbones fue sensiblemente pareja, siendo propazina y prometrina las s-triazinas de comportamiento más favorable mientras prometón y simetrina eran más débilmente adsorbidas.

### 3.2. Efectividad comparada de los carbones activos

Con el objetivo práctico de obtener la efectividad de los diferentes carbones activos ensayados, y poder comparar su potencia adsorbente entre ellos y con relación a los herbicidas de interés, se han seguido dos estrategias. La primera consistió en determinar las cantidades residuales de herbicidas presentes en el agua tratada con carbón activo para condiciones estándar, y la segunda en evaluar los porcentajes de reducción logrados frente al contenido inicial de herbicida en cada caso.

Los resultados obtenidos indicaron que para las dos dosis de herbi-

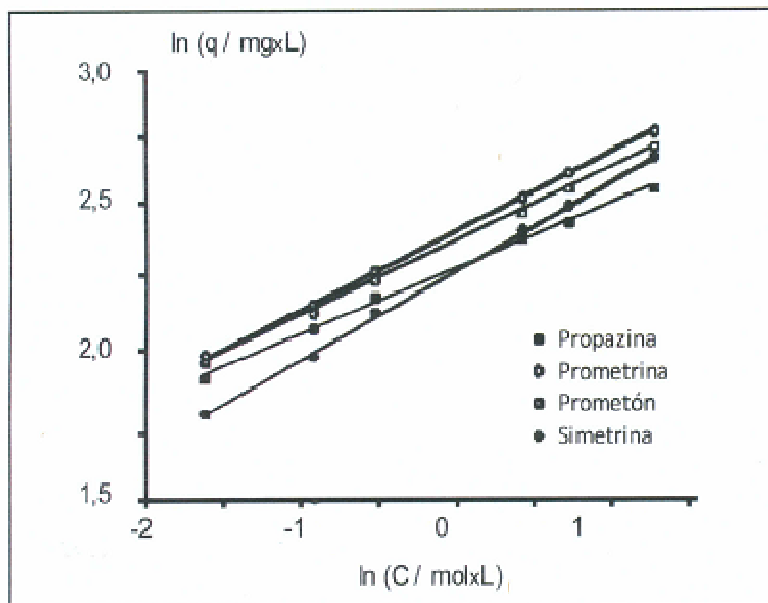


Figura 5. Isotermas de adsorción de Frumkin de los herbicidas, muestra MP7.

Tabla 2

Herbicida	$K_{\text{Frumkin}}$	$a_{\text{Frumkin}}$	$q_{\text{Frumkin}}$
Propazina	122,2	-3,13	27,15
Prometrina	121,9	-3,09	26,32
Prometón	120,9	-3,09	26,02
Simetrina	119,9	-3,10	26,10

Tabla 2. Parámetros de las isotermas de Frumkin para los cuatro herbicidas, muestra MP9. Nota:  $K_{\text{Frumkin}}$  = constante de adsorción;  $a_{\text{Frumkin}}$  = parámetro exponencial de adsorción; y  $q_{\text{Frumkin}}$  = capacidad específica máxima de adsorción (mg/g).

## ARTÍCULOS TÉCNICOS

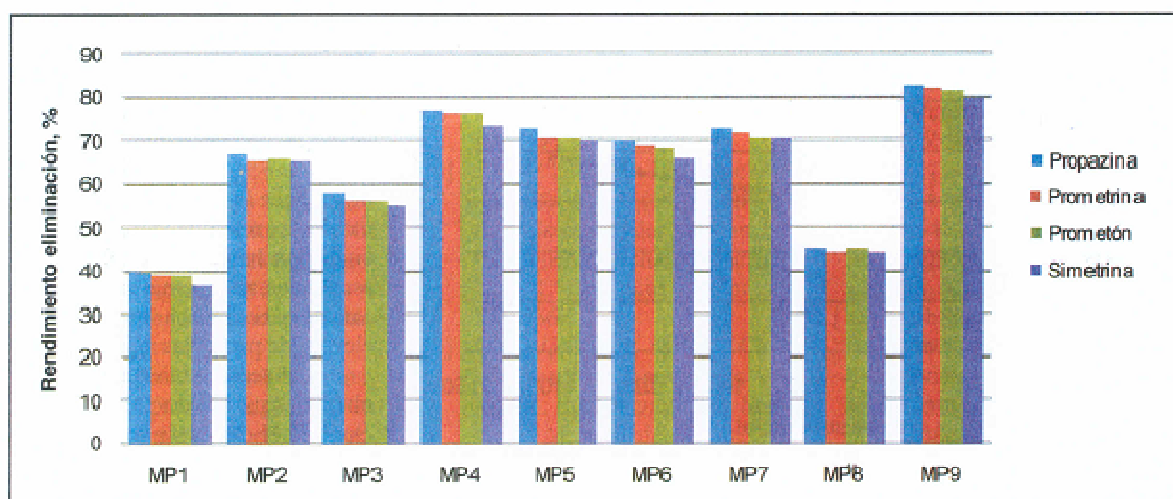


Figura 6. Adsorción práctica de los herbicidas frente a los diferentes tipos de carbones activos estudiados: en ordenadas, % de eliminación frente a concentración inicial de producto.

cidas testadas (0,9 mg/l y 1,5 mg/l) el rendimiento de eliminación logrado por cada tipo de carbón activo era esencialmente el mismo, con diferencias inferiores al 5%. En este sentido, las concentraciones residuales más bajas para las dosis de herbicidas de 0,9 mg/l fueron conseguidas por la muestra identificada como MP9, seguidas por la MP4 y la MP7 (Tabla 3), mientras que en el caso de la concentración de herbicidas más elevada (1,5 mg/l) la secuencia siguió el orden MP9, MP7 y MP5, concluyéndose pues que estos cuatro tipos de carbones rendían concentraciones residuales más bajas que el resto de carbones.

Considerando ahora los rendimientos medios de eliminación de los herbicidas (dosis baja y alta) para cada tipo de carbón activo (Figura 6), pudo concluirse que la efectividad de destoxificación más alta se consiguió con las muestras de carbón tipos MP9 y MP4, seguidos por

*La secuencia de rendimiento frente a la s-triazina concreta adicionada es: propazina > prometrina > prometón > simetrina*

las muestras MP7 y MP5, de efectividad muy similar entre ellas, superando en valor medio el 80% para el tipo MP9 y el 75% para el tipo MP4. Por su parte, las muestras MP7 y MP5 alcanzaron el 70% de rendimiento. Además, en todos los casos, la secuencia del rendimiento frente a la s-triazina concreta adicionada fue propazina > prometrina > prometón > simetrina.

Por el contrario, los resultados más desfavorables los presentaron los carbones tipo MP1 y MP8, con rendimientos, respectivamente, del 37% y del 44%, es decir, aproximadamente la mitad que en los casos más favorables. La efectividad del resto de muestras variaba entre aquellos márgenes.

De los datos obtenidos puede concluirse que la mayor eficacia frente a los herbicidas estudiados la presentó un carbón activo con base vegetal (coco), si bien también se obtuvieron rendimientos importantes con carbones de base mineral (bituminosa). Es decir, este parámetro no pareció relevante con respecto al proceso de adsorción.

Así, la Figura 7 recoge la correlación práctica obtenida para los nueve tipos de carbones activos ensayados entre los rendimientos medios de adsorción logrados para los cuatro herbicidas probados y el área superficial de cada producto. Puede observarse que existe una tendencia que asocia rendimientos más elevados a medida que se incrementa el área superficial lo cual está de acuerdo con lo esperable. Además, y de acuerdo a los resultados, el rendimiento de eliminación para los cuatro herbicidas considerados se incrementa en un 9% por cada 100 m<sup>2</sup>/g de aumento del área superficial.

Tabla 3

Herbida	MP9	MP4	MP7
Propazina, mg/l	0,14	0,18	0,18
Prometrina, mg/l	0,15	0,19	0,20
Prometón, mg/l	0,16	0,19	0,21
Simetrina, mg/l	0,17	0,20	0,22

Tabla 3. Concentraciones mínimas de herbicidas obtenidas con los carbones más eficaces, para un concentración inicial de 0,9 mg/l.

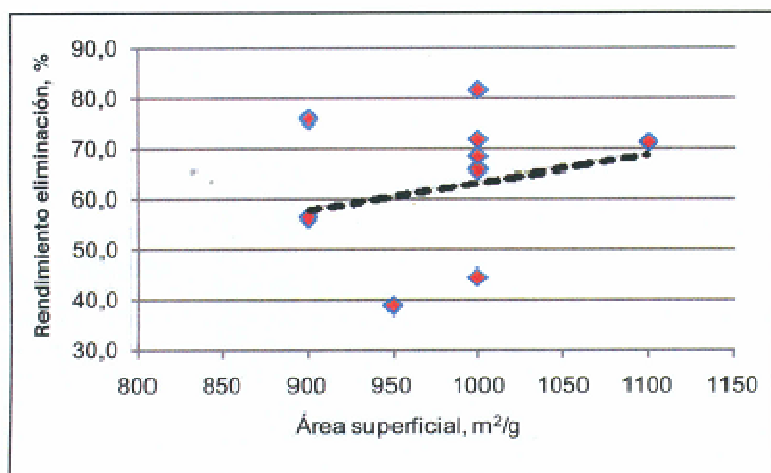


Figura 7. Correlación entre rendimiento medio de eliminación de los herbicidas y el área superficial de las partículas de los carbonos activos.

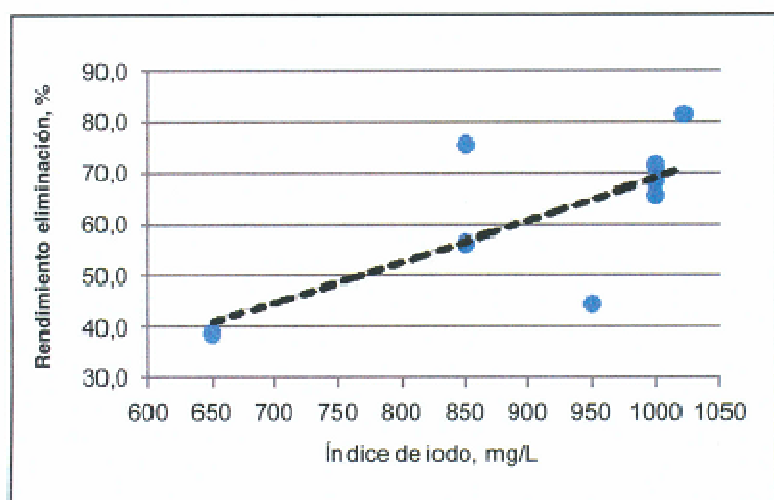


Figura 8. Correlación entre rendimiento medio de eliminación de los herbicidas y el índice de yodo de los carbonos activos.

Por su parte, la Figura 8 presenta la relación obtenida también para los nueve tipos de carbonos activos ensayados entre los rendimientos medios de adsorción y el índice de yodo (un test rutinario para medir y comparar la potencia adsorbente de carbonos activos y otros materiales adsorbentes). Se aprecia que se da una tendencia que asocia rendimientos más elevados a medida que se incrementa el valor del índice de yodo. También puede estimarse que, para los herbicidas ensayados, el rendimiento de eliminación se incrementaba en un 8% por cada 100 mg/l de aumento del índice de yodo. No

obstante, ha de matizarse que las correlaciones expuestas más arriba tendrían validez solo para los herbicidas ensayados, pudiendo variar, como de hecho ocurre, para otros adsorbatos de interés, lo cual debe testarse a escala de laboratorio antes de su implementación a escala industrial.

Finalmente, puede hacerse otra consideración: el mayor rendimiento de eliminación se logra con la muestra MP9, cuyo tamaño de partículas se sitúa entre 45-75  $\mu\text{m}$ , mientras el rendimiento más desfavorable lo exhibe la muestra MPI, cuyo tamaño de partículas es el ma-

yor (60-400 ( $\mu\text{m}$ ) de la gama de carbonos disponibles. Asimismo, hay rendimientos bajos para las muestras MP8 y MP3, con tamaño de partículas, respectivamente, de 75-100  $\mu\text{m}$  y de 75-250  $\mu\text{m}$ . Esto podría indicar que la adsorción del tipo de moléculas relativamente pequeñas, como los herbicidas s-triazínicos estudiados, resulta más favorable en carbonos con una proporción más elevada de partículas más pequeñas.

En todo caso, de los rendimientos obtenidos puede concluirse que, incluso en el caso más favorable a la dosis inicial más baja de herbicida (0,9 mg/l), el nivel residual de producto presente en el agua (Tabla 3) quedaría ligeramente por encima del valor paramétrico establecido en la legislación nacional sobre aguas de consumo (0,1 mg/l por plaguicida individual, frente a residuales de 0,14 a 0,17 mg/l para los cuatro herbicidas). Ello requeriría de estrategias de tratamiento complementarias al carbón activo, o bien de pautas de tratamiento con carbón de más de 1 ciclo a fin de alcanzar los niveles adecuados, como de hecho ocurre en la práctica habitual.

Como resumen general del trabajo desarrollado indíquese, que ante la problemática derivada de la eventual captación de aguas brutas destinadas a potabilización con ocurrencia puntual de s-triazinas, la dinámica seguida debe pasar por la sustitución de la fuente contaminada de captación por otra más limpia (lo que normalmente es prácticamente imposible), la identificación del tipo y cantidad de contaminante concreto, la realización de ensayos de jar-test con diferentes tipos de carbonos comerciales disponibles, no olvidando el aspecto económico ligado al proceso, y complementando la técnica de la adsorción con otras tecnologías de eficacia contrastada al efecto.

#### 4. Conclusiones

Los estudios cinéticos indicaron que la adsorción de propazina, prometrina, prometón y simetrina sobre





carbón activo se produce mediante interacción lateral de la parte de la molécula que alberga los grupos isopropilo o etilo, siendo la adsorción más fuerte en moléculas del primer grupo que en las del segundo.

La adsorción es más fuerte para las moléculas con sustituyente -Cl en el carbono-3, seguidas de las moléculas con sustituyente -SCH<sub>3</sub> y, finalmente, moléculas con sustituyente -OCH<sub>3</sub>.

Los estudios del equilibrio mostraron que el proceso adsorbente es de segundo orden y que las isotermas de adsorción son del tipo Frumkin, en todos los casos. La capacidad máxima de adsorción para los 9 tipos de carbón activo ensayados osciló entre 25 a 27 mg/g para propazina, entre 24 y 26 mg/g para prometrina, y entre 23 y 26 mg/g para prometón y simetrina.

Globalmente, el proceso de la adsorción se lleva a cabo en un 75% tras 3-4 h de tratamiento, alcanzando tasas  $\geq$  80% tras 12 h de contacto carbón-agua en todos los casos.

La eficacia de eliminación de los herbicidas estudiados crece con el área superficial y con el índice de yodo de los carbones activos aplicados.

Los rendimientos máximos de eliminación de herbicidas para condiciones estándar de tratamiento en ETAP (alrededor de 1 h, *jar-test*), si se consideran los valores medios de todos los ensayos realizados, se situaron entre el 80% para un tipo de carbón concreto y el 40% para otros dos tipos de carbones de rendimientos sensiblemente más desfavorables.

## 5. Agradecimientos

Este trabajo ha contado con el apoyo económico de la Junta de Andalucía (Grupo de Investigación FQM-198), CICYT (proyectos de investigación CTQ2006-07224/PPQ y CTQ2007-60387), así como con la colaboración de Emacsa. También se agradece a las empresas Aguas de Levante, Galaquim, Chiernivall, Kemira y Brenntag su contribución a este trabajo.

## 6. Bibliografía

- [1] Ives, P.Y. (1976). 'Uso del carbón activo en tratamiento de aguas'. Ingeniería Química, núm. 91, págs. 123-132.
- [2] Lemarchand, D.; Le Marechal, A.; Martin, G. (1981). 'Étude de l'adsorption des substances humiques sur charbon actif.' TSM-L'eau, núm. 11, págs. 561-566.
- [3] Marín Galvín, R. (1990). 'Carbón activo y tratamiento de aguas'. Equipamientos y Servicios Municipales, núm. 34, págs. 65-72.
- [4] Marín Galvín, R. (1995). 'Análisis de aguas y ensayos de tratamiento: principios y aplicaciones'. Editorial GPE, Barcelona.
- [5] Información técnica comercial suministrada por Aguas de Levante, Galaquim, Chiernivall, Kemira y Brenntag.
- [6] Organización Mundial de la Salud (2004). 'Guías de calidad del agua de consumo'. Ed. WHO, Ginebra.
- [7] Ayele, J.; Levavasseur, P.; Mazet, M. (1996). 'Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre'. J. Water-SRT Aqua, núm. 45, pág. 28.
- [8] Gosh, P.K.; Philip, L. (2005). 'Performance evaluation of waste activated carbon on atrazine removal from contaminated water'. J. Environ. Sci. Health, núm. 40, págs. 425.
- [9] Alonso, L.; González Jiménez, M.M.; Cardenete López, J.M.; Marín Galvín, R.; Rodríguez Mellado, J.M. (2009). 'Evaluation of three low-cost granular carbons on simetryn removal from waters'. Virtualpro, núm. 86, págs. 1-11, ed. digital: www.revistavirtualpro.com.
- [10] Rojas Moreno, F.J.; Cardenete López, J.M.; Marín Galvín, R.; Martínez Cordón, M.J.; Rodríguez Mellado, J.M. (2010). 'On the removal of s-triazine herbicides from waters using commercial low-cost granular carbons'. J. of Serbian Chem. Soc., núm. 75 (3), págs. 405-412.
- [11] Rojas Moreno, F.J.; de la Fuente Darder, M.; Marín Galvín, R.; Rodríguez Mellado, J.M. (2011). 'Evaluation of commercial active carbons for the removal of s-triazines from waters'. J. Chem. Chem. Eng., núm. 5, págs. 135-140.
- [12] Sudhakar, Y.; Dikshit, A. (1999). 'Kinetics of endosulfan sorption on to wood charcoal'. J. Environ. Sci. Health, núm. 34, pág. 587.
- [13] Bockris, J.O.M.; Reddy, A.K.N.; Gamboa-Aldeco, M. (2000). 'Modern electrochemistry: fundamentals of electrochemistry'. Plenum Press, New York.
- [14] Rodríguez Mellado, J.M.; Marín Galvín, R. (1999). 'Fisicoquímica de aguas'. Ed. Díaz de Santos, Madrid.
- [15] Marín Galvín, R. (2003). 'Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas'. Ed. Díaz de Santos, Madrid.
- [16] Marín Galvín, R.; Rodríguez Mellado, J.M.; Higuera, M.J.; Ruiz Montoya, M. (2000). 'Contaminación de aguas por herbicidas s-triazínicos. Estudio electroquímico de la desactivación reductiva de simazina y propazina'. Tecnología del Agua, núm. 199, págs. 25-31.
- [17] Marín Galvín, R.; Rodríguez Mellado, J.M.; Angulo Lucena, M. (2002). 'Descontaminación de aguas por herbicidas s-triazínicos (II). Proceso electroquímico para la desactivación reductiva de la prometrina, desmetrina y terbutrina'. Tecnología del Agua, núm. 221, págs. 49-54.
- [18] Marín Galvín, R.; Rodríguez Mellado, J.M.; Ruiz Montoya, M. (2004). 'Herbicidas y precursores s-triazínicos en aguas: comportamiento electroquímico y posibilidades de su desactivación reductiva'. Tecnología del Agua, núm. 252, págs. 56-66.