

Eliminación de cocamidopropil betaína por procesos avanzados de oxidación

REFERATO

Subcomisión de Ciencia y Técnica

Norberto Delic
Coordinador

1 Comisión Nacional de Energía Atómica - 2 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
3 Universidad Nacional de General San Martín - Buenos Aires, Argentina

*amsenn@cnea.gov.ar

Senn, Alejandro M^{*1,2}
de la Fuente¹, Luciana
Kalik, Denise¹
Litter, Marta I.^{1,2,3}

• RESUMEN

Palabras clave: cocamidopropil betaína; procesos avanzados de oxidación; fenton; foto-fenton

Se ensayaron varios Procesos Avanzados de Oxidación, incluyendo UV-C/H₂O₂, Fenton y Foto-Fenton (FF), para la remoción de Cocamidopropil betaína (CAPB), un tensioactivo anfótero muy usado en la industria cosmética. El mejor resultado se obtuvo con el tratamiento por FF, con una destrucción casi total en 1 hora de CAPB en concentración de 300 mg/L (relación molar inicial CAPB/H₂O₂/Fe²⁺ 0,9:1,0:0,5). También se alcanzó una buena mineralización del tensioactivo: 70% del carbono orgánico total fue removido en 3 horas usando una relación molar inicial CAPB/H₂O₂/Fe²⁺ 0,9:1,0:0,5. A pesar de que el tratamiento por FF con luz UV-C condujo a velocidades de remoción más altas comparadas con el uso de luz UV-A, en el primer caso se consumió mayor cantidad de H₂O₂, indicando que el uso de luz UV-A es más económico. Se informan distintos aspectos del proceso que pueden ser usados como base para futuros ensayos cuyo objetivo sea el escalado del proceso.

• SUMMARY

Key words: Cocamidopropylbetaine; Advanced Oxidation Technologies; Fenton; Photo-Fenton

Several Advanced Oxidation Technologies, including UV-C/H₂O₂, Fenton and photo-Fenton (PF) treatments, were tested for degradation of cocamidopropylbetaine (CAPB), an amphoteric surfactant widely used in the cosmetic industry. Photo-Fenton

treatments were performed under UV-C and UV-A irradiation. The best results were obtained with the photo-Fenton process, with an almost total degradation of 300 mg/L CAPB in aqueous solution in 1 hour using a 0.9:1.0:0.5 CAPB/H₂O₂/Fe²⁺ initial molar ratio. A good mineralization of the surfactant was also achieved, 70% of Total Organic Carbon (TOC) was removed in 3 hours using a 0.9:1.0:0.5 CAPB/H₂O₂/Fe²⁺ initial molar ratio. Although UV-C/PF gave a faster initial reaction than UV-A/PF, a higher amount of H₂O₂ was consumed at the end of the run indicating that UV-A/PF was more economical. Many aspects of the process are revealed that can be used as hints for further essays aiming to scale up the process.

• INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el uso de productos de limpieza como champúes o jabones es parte importante en los hábitos de higiene de hombres y mujeres. Los detergentes constituyen uno de los ingredientes más importantes de dichos productos, y una fórmula típica puede contener tensioactivos tanto aniónicos, no iónicos como anfóteros. Uno de los tensoactivos anfóteros más usados es la Cocamidopropil betáina, CAPB (acetato de {[3-(dodecanoilamino)propil] (dimetil)amonio}, fórmula molecular C₁₉H₃₈N₂O₃, masa molar 342,52 g/mol. Figura 1), un compuesto zwitteriónico derivado del aceite de coco. Por otro lado, en 2004 la CAPB fue votada como el alérgeno del año por la American Contact Dermatitis Society debido a que puede producir irritación en la cara, cuello y manos [1]. Debido a su amplio uso, los detergentes están presentes en efluentes industriales, urbanos y domésticos en altas cantidades, por lo que su descarga debe ser regulada. Las tecnologías convencionales para el tratamiento del agua residual no son efectivas, en muchos casos, para el tratamiento de tensoactivos debido a que son resistentes al ataque químico o biológico, o debido a su toxicidad para los microorganismos usados en tratamientos biológicos.

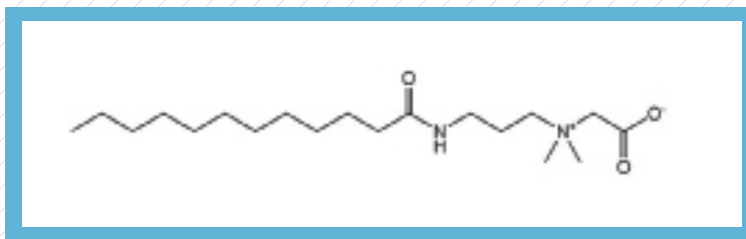
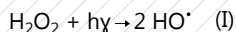


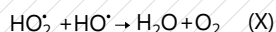
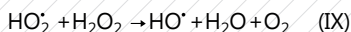
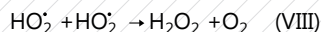
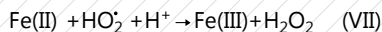
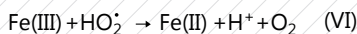
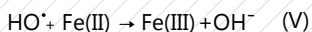
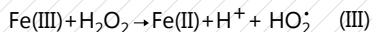
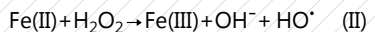
Figura 1. Fórmula estructural de la Cocamidopropil betáina (CAPB)

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) son tecnologías innovadoras capaces de destruir contaminantes en aguas residuales [2]. Están basadas en procesos fisicoquímicos que generan especies altamente oxidantes y reductivas, permitiendo la degradación completa o parcial de contaminantes resistentes a los tratamientos convencionales. Los PAOs más económicos y estudiados son la fotólisis bajo luz UV-C en presencia de H₂O₂ (UV-C/H₂O₂), la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y los procesos Fenton (F) y foto-Fenton (FF) [3,4]. Por lo general, el tratamiento completo de un efluente con un PAO es muy caro debido a la gran cantidad de energía que debe ser suministrada; por lo tanto, una estrategia sería aplicar estas tecnologías para aumentar la biodegradabilidad del efluente y acoplarlas luego con un sistema biológico más barato [5]. En el proceso UV-C/H₂O₂, la absorción de luz UV de onda corta (UV-C, 254 nm) por el H₂O₂ conduce a la fotólisis de dicho oxidante en dos radicales HO• de acuerdo a la siguiente reacción:



Estos radicales atacan y oxidan al contaminante orgánico.

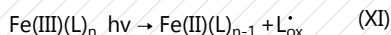
Los procesos Fenton están basados en el uso de sales de hierro con H₂O₂, cuya reacción también genera radicales HO•. Se ha propuesto la siguiente secuencia de reacciones⁶:



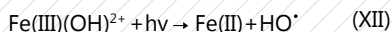
Las reacciones (II) y (III) indican que la generación de HO^\bullet es catalizada por hierro, por lo que este reactivo puede ser utilizado en concentraciones relativamente bajas. La relación molar peróxido de hidrógeno a hierro empleada en los tratamientos Fenton cae típicamente en el rango de 100 a 1000. La concentración de H_2O_2 es importante, altas concentraciones pueden resultar contraproducentes pues actúa como secuestrante de HO^\bullet (reacción (IV)) disminuyendo la probabilidad de oxidación.

Las reacciones Fenton deben llevarse a cabo a pH ácido (alrededor de 3) para evitar la indeseable precipitación de oxihidróxidos de hierro, lo cual requeriría un paso adicional de separación.

Algunas reacciones como la (III) y la (VI) son muy lentas. El proceso puede mejorarse aplicando luz UV (FF), lo cual ocasiona la continua regeneración de Fe(II)/Fe(III) y vuelve el proceso fotocatalítico [6]. De esta manera, se promueve una fuente adicional de Fe(II) a través de las reacciones de transferencia de carga de los complejos de Fe(III) (Fe(III)-L):

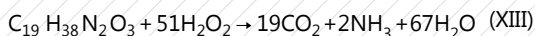


En sistemas acuosos, estos complejos de Fe(III) son hidroxio-complejos que, luego de la irradiación, conducen a la formación de nuevos radicales hidroxilo:



Si se usa luz UV de onda corta, se forman radicales hidroxilo adicionales a través de la fotólisis de H_2O_2 (reacción (I)).

Es importante notar que la oxidación completa de CAPB por H_2O_2 (en ausencia de otro oxidante y de luz) debiera seguir la ecuación (XIII). Esta ecuación indica una gran dosis de oxidante (51 moléculas de H_2O_2 por cada molécula de CAPB) comparada con las dosis utilizadas en este trabajo, tal como se discutirá más adelante:



El presente artículo muestra los resultados experimentales utilizando diferentes PAOs, principalmente UV-C/ H_2O_2 , procesos F y FF (con luz UV-C y UV-A), para destruir la CAPB.

• METODOLOGÍA

Materiales

Para cada experimento, se realizaron diluciones apropiadas de CAPB (30% p/v), ácido nítrico (65% p/p) y peróxido de hidrógeno (50% p/p). El Fe^{2+} fue agregado en forma de sulfato de hierro (II) amónico hexahidratado $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. El agua utilizada en todos los experimentos fue previamente desionizada con un equipo Milli Q (resistividad = 18.0 M Ω . cm).

Dispositivo de irradiación

El proceso se llevó a cabo en un fotorreactor batch con recirculación compuesto por un reservorio termos-tatizado (26 °C), una bomba peristáltica (flujo 1 L/min) y un fotorreactor anular (415 mm de largo, 33 mm de diámetro interno y 120 mL de volumen total) (Figura 2).

Dentro del fotorreactor anular, se instaló un lámpara tubular de luz negra (UV-A, máximo de emisión a 366 nm, 15 W de potencia) o alternativamente una lámpara tubular germicida (UV-C, máximo de emisión a 254 nm, 15 W de potencia). El flujo fotónico incidente ($q_{n,p}^0$) de cada lámpara fue de $9 \mu\text{einstein s}^{-1}$, medido por actinometría con ferrioxalato [7].

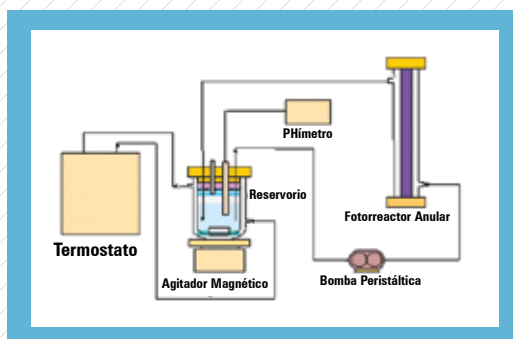


Figura 2. Dispositivo de irradiación

Procedimiento experimental

Todos los componentes de la solución a ser tratada fueron mezclados previamente fuera del fotorreactor. En primer lugar, se agregó CAPB de modo que su concentración al inicio del experimento fuera 300 mg/L. Luego se ajustó la solución a pH 2,9 con ácido nítrico. Por último, se incorporaron el Fe^{2+} y el H_2O_2 en concentraciones variables. La solución se introdujo en el fotorreactor y se recirculó durante 15 min antes de encender la lámpara. El punto inicial de la corrida ($t = 0$) se tomó inmediatamente antes de encender la lámpara. Como se verá luego, la reacción de Fenton oscura en los primeros 10-15 min es despreciable comparada con los resultados bajo irradiación.

Se tomaron muestras periódicamente del reservorio para evaluar cambios en la concentración de CAPB por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) usando una columna de intercambio catiónico de acuerdo a una técnica previamente reportada [8]. El carbono orgánico total (COT) se midió con un equipo analizador SHIMADZU 5000 A. El peróxido de hidrógeno se midió espectrofotométricamente de acuerdo a un método que utiliza metavanadato de amonio [9].

Los restantes parámetros (pH, temperatura y oxígeno disuelto) se midieron en el reservorio mismo. El oxígeno disuelto fue determinado en % de saturación con un electrodo adecuado para tal fin. No se observaron cambios significativos de pH durante los experimentos.

• RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación de CAPB

En la Figura 3 se presentan los resultados de degradación de CAPB aplicando diferentes PAOs. Se muestra la evolución temporal de la concentración normalizada ($[\text{CAPB}]_t/[\text{CAPB}]_0$) para cada proceso. El proceso UV-C/ H_2O_2 (relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 0,9:1,0) mostró una rápida degradación de CAPB, eliminándose el

50% en 1 hora de reacción. El tratamiento con luz UV-C en ausencia de H_2O_2 dio una degradación desestimable, indicando que la CAPB no puede ser fotolizada; este resultado era esperable ya que el compuesto no absorbe luz de esta longitud de onda (254 nm).

Aplicando el proceso FF, tanto con luz UV-C como UV-A, con H_2O_2 (1 mM) y Fe^{2+} (0,5 mM) (relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} 0,9:1,0:0,5) se obtuvieron mejores resultados. Más del 80% de CAPB desapareció luego de 1 hora de tratamiento, indicando que FF es un proceso muy efectivo para la degradación de CAPB. Si se examinan las curvas con más detalle, se puede observar que la velocidad inicial del proceso UV-C/FF es más alta que la del proceso UV-A/FF. Sin embargo, la disminución final de CAPB fue similar en ambos casos. El proceso F (sin luz) usando H_2O_2 10 mM y Fe^{2+} 1 mM (relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} 0,9:10,0:1,0) fue menos efectivo, al menos a la temperatura de trabajo (26 °C), ya que se destruyó sólo el 20% de CAPB luego de 1 hora de reacción.

Todos los puntos experimentales de la degradación de CAPB ajustaron a una función de decaimiento exponencial simple con un alto coeficiente de correlación R^2 (entre 0,9998 y 0,9917). Esto se corresponde con una cinética de pseudo-primer orden respecto a la concentración de CAPB.

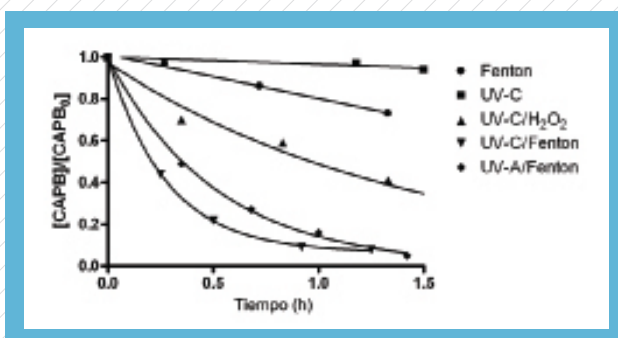


Figura 3. Degradación de CAPB por diferentes PAOs

Condiciones: $[CAPB]_0 = 300$ mg/L (0,9 mM) en todos los casos; en el proceso UV-C/ H_2O_2 ($\lambda_{m\acute{a}x.} = 254$ nm, $q_{n,p}^0 = 9$ μ einstein/s), $[H_2O_2] = 1$ mM (relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 0,9:1,0); en los procesos FF (UV-C, $\lambda_{m\acute{a}x.} = 254$ nm, y UV-A, $\lambda_{m\acute{a}x.} = 366$ nm, $q_{n,p}^0 = 9$ μ einstein s^{-1} en ambos casos), $[H_2O_2] = 1$ mM H_2O_2 , $[Fe^{2+}] = 0,5$ mM Fe^{2+} (relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} 0,9:1,0:0,5); en el proceso F, $[H_2O_2] = 10$ mM, $[Fe^{2+}] = 1$ mM (relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} 0,9:10,0:1,0).

Remoción de COT

Tal como se mostró en la Figura 3, el proceso FF resultó ser el mejor PAO ensayado para la degradación de CAPB. Por lo tanto, este proceso fue elegido para analizar la evolución de otro parámetro importante, el decaimiento del COT, que indica el grado de mineralización de CAPB, es decir, su transformación en moléculas simples, CO_2 , H_2O y compuestos nitrogenados simples como NH_3 . El seguimiento del COT también es importante porque la degradación inicial de un compuesto orgánico puede llevar a la formación de compuestos intermedios de igual o más alta toxicidad que el compuesto original, por lo que la mineralización completa asegura la eliminación de dichos intermedios.

En un experimento separado, usando CAPB 300 mg/L, H_2O_2 10 mM y Fe^{2+} 0,5 mM (relación molar inicial

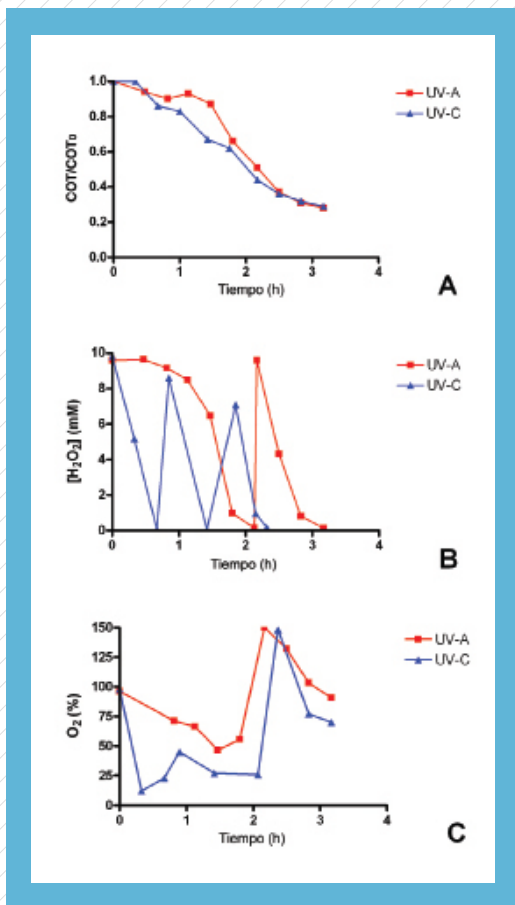


Figura 4. Evaluación de la remoción de COT aplicando el proceso FF para la degradación de CAPB

Condiciones: $[CAPB]_0 = 300 \text{ mg/L}$ (0,9 mM); $[H_2O_2] = 10 \text{ mM}$ H_2O_2 , $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$ Fe^{2+} (relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} de 0,9:10,0:0,5). Lámpara UV-C (254 nm), lámpara UV-A (366 nm), $q_{n'p}^0 = 9 \text{ } \mu\text{einstein/s}$ en ambos casos. El H_2O_2 se adicionó periódicamente cada vez que se consumía totalmente con el objetivo de reponer su concentración inicial. (A) COT, (B) concentración de H_2O_2 , (C) oxígeno disuelto.

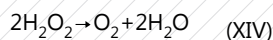
CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} 0,9:1,0:0,5) se midió la evolución del COT, H_2O_2 y el oxígeno disuelto (Figura 4). Durante los experimentos, el peróxido de hidrógeno fue adicionado periódicamente cada vez que se consumía completamente, con el objetivo de reponer su concentración inicial. La figura 4A muestra una importante mineralización de CAPB (70%) que se alcanzó luego de 3 horas de tratamiento FF tanto con luz UV-C como con luz UV-A. Esto evidencia que fue necesario un tiempo mayor para la destrucción de los compuestos intermediarios de degradación que para la CAPB misma (la Figura 3 mostró que la CAPB casi desaparece luego de 1 hora de tratamiento en condiciones menos oxidantes). También pudo observarse que, a pesar de que la remoción de COT bajo irradiación UV-C mostró una velocidad inicial mayor, el valor final alcanzado bajo irradiación UV-A fue similar, lo cual concuerda con los resultados obtenidos para la degradación de CAPB (Figura 3).

La figura 4B muestra el consumo de H_2O_2 a lo largo del tiempo para los experimentos realizados con los dos tipos de lámpara. Bajo irradiación UV-C, el consumo de H_2O_2 ocurrió a mayor velocidad respecto al experimento bajo irradiación UV-A. En consecuencia, en el primer caso fue necesario adicionar H_2O_2 más frecuentemente con el objetivo de asegurar la presencia del oxidante durante todo el experimento. Esto significa que la luz UV-C no es tan eficiente como la luz UV-A y que la mayor dosis de H_2O_2 necesaria implica un incremento en los costos del tratamiento.

Este hecho también puede ser mostrado numéricamente teniendo en cuenta la fracción molar de H_2O_2 consumido para la mineralización de CAPB. Al final del tratamiento con luz UV-A (3 horas) se consumieron 32 moléculas de H_2O_2 por cada molécula de CAPB mineralizada. Este valor es bastante menor que la cantidad estequiométrica (51:1, ver ecuación. (XIII)). Por lo tanto, puede verse que la luz y el oxígeno disuelto son muy importantes como fuente adicional de poder oxidante. Bajo luz UV-C, se necesitaron 48 moléculas de H_2O_2 por cada mo-

lécua de CAPB luego de 3 horas de tratamiento, lo cual indica mayor consumo de H_2O_2 y menor eficiencia del tratamiento, como se comentó anteriormente. En este caso, la mayor velocidad de consumo de H_2O_2 puede ser explicada por la fotólisis homogénea de H_2O_2 (ecuación (I)), que ocurre a 254 nm pero no a 366 nm [3, 4]. Además, la velocidad de reacción es muy dependiente de la concentración de H_2O_2 , aumentando hasta un valor óptimo más allá del cual ocurren efectos inhibitorios [4], de acuerdo a la ecuación (IV).

Es también interesante notar cómo evolucionó el oxígeno disuelto durante el tratamiento (Figura 4C). Al comienzo se notó una rápida disminución (tanto con luz UV-C como con luz UV-A), indicando que el oxígeno era consumido en el proceso. La participación del oxígeno en la reacción de Fenton se encuentra bien documentada [6] y constituye una fuente adicional de poder oxidante. Sin embargo, luego de 2 horas de tratamiento (50% de disminución de COT), se observó claramente un súbito incremento en la concentración de oxígeno, lo cual puede ser explicado por la dismutación del H_2O_2 de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción (XIV) está siempre presente en los sistemas Fenton pero se intensifica cuando el compuesto a degradar alcanza bajas concentraciones y su degradación no puede competir con la reacción (XIV). Paralelamente con el incremento del oxígeno disuelto, se observó una mayor velocidad de consumo de H_2O_2 (Figura 4B), y la reacción podría considerarse como la dismutación de H_2O_2 catalizada por hierro (ver ecuaciones (III) y (VI)). Teniendo en cuenta que un tiempo más prolongado de reacción conduciría sólo a la dismutación de H_2O_2 sin mayor beneficio en la remoción del COT, se decidió suspender el tratamiento en este punto.

• CONCLUSIONES

En este trabajo se ensayaron diferentes PAOs para degradar al tensoactivo CAPB, en particular los tratamientos UV-C/ H_2O_2 , F y FF. De todos estos procesos, FF mostró ser el más efectivo para la degradación de 300 mg/L de CAPB, la cual pudo ser prácticamente eliminada luego de 1 hora de reacción con una relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} de 0,9:1,0:0,5.

La mineralización de CAPB (medida a través de la remoción de COT) con una relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} de 0,9:10,0:0,5 fue de 70% luego de 3 horas de reacción con el proceso FF, indicando que los compuestos intermediarios de degradación (posiblemente tóxicos) son también eliminados de manera inocua como CO_2/H_2O a lo largo del proceso.

El tratamiento FF fue llevado a cabo tanto con luz UV-A como con luz UV-C. A pesar de que la luz UV-C dio una velocidad inicial mayor para la degradación de CAPB como así también para la remoción de COT, el consumo de H_2O_2 al final del experimento fue significativamente mayor con una degradación similar. Por lo tanto, teniendo en cuenta el costo del reactivo, se concluyó que el uso de luz UV-A es preferible a la luz UV-C.

También se observó que con una relación molar inicial CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} de 0,9:10,0:0,5, luego de 2 horas (50 % de disminución de COT) se registró un gran incremento en el consumo de H_2O_2 , incluso bajo irradiación

ción con luz UV-A. Esto se atribuyó a la dismutación del H_2O_2 que tiene lugar en las reacciones de Fenton cuando la concentración de compuestos oxidables es baja. Por lo tanto, se concluyó que, en estas condiciones, no es conveniente exceder las 2-3 horas de tratamiento, siendo un tiempo suficiente para alcanzar un alto nivel de mineralización.

En trabajos futuros, se intentará optimizar la relación molar CAPB/ H_2O_2 / Fe^{2+} , y se analizará la cinética de la reacción para obtener parámetros útiles para escalar el proceso. Con esta información y los análisis de costos obtenidos para cada caso particular, será posible decidir si los PAOs son adecuados para el tratamiento de efluentes conteniendo CAPB, incluyendo su posible acoplamiento con tratamientos biológicos.

• AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado como parte del proyecto FONCYT/PAE 22257 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de Argentina.

• BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jacob, S.E. y Atnini, S. *Cocamidopropyl betaine*. *Dermatitis*, 2008. 19(3): p. 157-160.
- [2] US/EPA, *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*. 1998. EPA/625/R-98/004.
- [3] Domenech, X., Jardim, W.D.F. y Litter, M. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, en Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes*. 2004, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G. p. 7-34.
- [4] Litter, M., *Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, in The Handbook of Environmental Chemistry*, P. Boule and R. P.K.J., Editors. 2005. p. 325-366.
- [5] Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Péringer, P., Benitez, N., y Pulgarin, C., *Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds*. *Catalysis Today*, 2002. 76(2-4): p. 301-315.
- [6] Pignatello, J.J., Oliveros, E. y MacKay, A., *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006. 36(1): p. 1-84.
- [7] Hatchard, C.G. y Parker, C.A. *A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1956. 235(1203): p. 518-536.
- [8] Tegeler, A., Ruess, W. y Gmahl, E. *Determination of amphoteric surfactants in cosmetic cleansing products by high-performance liquid chromatography on a cation-exchange column*. *Journal of Chromatography A*, 1995. 715(1): p. 195-198.
- [9] Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C. y Paterlini, W.C. *Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate*. *Talanta*, 2005. 66(1): p. 86-91.