

64
2ejc



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CONTROL DE EMISIONES INDUSTRIALES DE
COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES (COVs)
POR EL METODO DE CARBON ACTIVADO Y/O
INCINERACION"

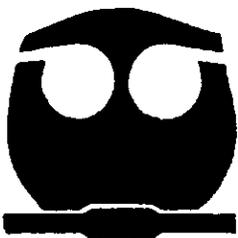
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

I N G E N I E R A Q U I M I C A

P R E S E N T A :

CAROLINA AURORA GARCIA MUÑOZ



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1998

**TESIS CON
FALLA DE CRIGEN**

268149



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

- Presidente: Prof. GONZALEZ ARREDONDO LETICIA MA. DE LOS A.
Vocal: Prof. TORRES BARRERA RODOLFO
Secretario: Prof. BAEZ PEDRAJO ARMANDO
1er. suplente: Prof. LUNA PABELLO VICTOR MANUEL
2do. suplente: Prof. RAMIREZ BURGOS LANDY IRENE

Sitio donde se desarrolló el tema:

Centro de Ciencias de la Atmósfera, Ciudad Universitaria U.N.A.M.

Asesor del tema : Dr. Armando Baez Pedrajo .



Sustentante : Carolina Aurora García Muñoz.



AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a mi DIOS por darme vida y salud y conservar a mis padres Triny y Ramón a ellos infinitas gracias por ayudarme siempre.

A mis hermanos por su apoyo.

A la Universidad y en especial a la facultad de Química por la oportunidad brindada, de haber realizado mis estudios profesionales.

A todos mis profesores de la facultad de Química que con su esfuerzo y ejemplo contribuyeron a mi formación profesional. En especial al Ing. Alejandro Villalobos H. por sus conocimientos compartidos y sus consejos.

A todos mis amigos de la Universidad, especialmente por aquellos que siempre me ayudaron y compartieron grandes momentos conmigo en la Facultad.

GRACIAS

Agradezco especialmente al Dr. Armando Baez Pedrajo por toda la ayuda y asesoría proporcionada, para la realización de este trabajo.
Gracias Dr. Baez por ser tan paciente y buena persona.

Al Ing. Raul Belmont por su ayuda y observaciones para la realización de este trabajo.

A todas las personas del departamento de Química atmosférica Gracias.

Agradezco al Ing. Rodolfo Torres y a La Profesora Leticia González, por su asesoría , ayuda y recomendaciones en la realización de este trabajo.

GRACIAS

Dedico mi trabajo especialmente a mi madre Triny

Gracias Mami

por tu infinito amor

tu inquebrantable paciencia

y toda tu confianza

Que siempre me haz dado

“ La abeja es uno de los más pequeños insectos, pero la miel que produce tiene exquisita dulzura” Ecls. 11,3.

“ Nada es tan necesario como lo infinito y lo milagroso y el Hombre hace bien en no contentarse con menos y en no sentirse a cubierto hasta no haberlo alcanzado”. ROSE. V. Van Gogh.

CONTENIDO.....	1
Introducción.....	4
Objetivos.....	6
CAPITULO 1 ATMÓSFERA.....	7
1.1 Atmósfera.....	8
1.1 Capas atmosféricas.....	8
1.2 Composición química de la atmósfera.....	12
1.3 Definición de contaminación.....	14
1.4 Clasificación de contaminantes atmosféricos.....	15
1.4.1 Composición química.....	15
1.4.2 Estado físico.....	16
1.4.3 Origen.....	16
1.5 Esquema general de la química troposférica.....	17
1.6 Formación de oxidantes fotoquímicos.....	18
1.6.1 Control de COV contra NOx.....	19
1.6.2 COV y NOx relación de ozono y contaminantes asociados.....	20
1.7 Actividades industriales potencialmente contaminadoras del aire.....	22
CAPITULO 2 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	29
2.1 Generalidades.....	30
2.2 Clasificación de hidrocarburos.....	31
2.2.1 Alifáticos.....	32
2.2.2 Aromáticos.....	33
2.2.3 Aromáticos policíclicos.....	33
2.3 Definición de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) según la SEMARNAP.....	35
2.4 Definición de (COVs) según la EPA.....	35
2.5 Propiedades físicas de los COVs.....	36

CAPITULO 3 PROCESO DE ADSORCIÓN.....	39
3.1 Adsorción.....	41
3.2 Clasificación del proceso de adsorción.....	41
3.2.1 Adsorción física.....	41
3.2.2 Adsorción química.....	42
3.3 Usos principales del proceso de adsorción en el control de emisiones.....	43
3.4 Adsorbentes.....	44
3.4.1 Características de los adsorbentes.....	45
3.4.2 Carbón activado.....	48
3.5 Equilibrio de adsorción.....	53
3.6 Isotermas de adsorción.....	54
3.7 Equilibrio de adsorción de gases y vapores sencillos.....	55
3.8 Histéresis de adsorción.....	57
3.9 Efectos de las principales variables del proceso.....	58
3.10 Equipo y sistemas.....	60
3.10.1 Adsorción en estado estable.....	63
3.10.2 Zona de transferencia de masa.....	63
3.10.3 Adsorbedor de lecho fluidizado.....	66
3.10.4 Sistemas de adsorción en serie.....	67
3.10.5 Sistemas de adsorción en paralelo.....	68
3.11 Reversibilidad de la adsorción: desorción.....	70
3.11.1 Ventajas del proceso de adsorción con carbón activado.....	71
3.11.3 Limitaciones y contraindicaciones de la adsorción con carbón activado.....	71
3.11.2 Aplicabilidad de la adsorción con carbón activado.....	72
3.12 Costos de adsorbedores de lecho fijo regenerables.....	74
 CAPÍTULO 4 PROCESO DE INCINERACIÓN.....	 77
4.1 Incineración.....	78
4.2 Consideraciones fundamentales del proceso.....	78
4.3 Variables del proceso de incineración.....	79
4.3.1 Límites de flamabilidad.....	82
4.4 Equipo de incineración.....	86
4.5 Incinerador térmico.....	86
4.5.1 Ventajas de la incineración térmica.....	88
4.5.2 Limitaciones y contraindicaciones de la incineración térmica.....	88

4.6 Incineración catalítica.....	89
4.6.1 Descripción del proceso.....	89
4.6.2 Consideraciones de diseño.....	89
4.6.3 Incinerador catalítico de lecho fijo	91
4.6.4 Incinerador de lecho fluidizado.....	91
4.6.5 Ventajas de la oxidación catalítica.....	92
4.6.6 Limitaciones y contraindicaciones de la oxidación catalítica.....	92
4.7 Costos de Incineradores térmicos y catalíticos.....	93
4.7.1 Inversión total del capital para incineradores.....	95
4.7.2 Escalamiento de costos de equipo.....	97
CAPITULO 5 LEGISLACIÓN DE EMISIONES DE COVs.....	98
5.1 Legislación en materia de emisiones a la atmósfera de COVs.....	100
5.2 Normas de calidad del aire y salud ambiental.....	100
5.3 Aspectos demográficos, urbanos y ambientales de carácter general.....	102
5.4 Normas Oficiales Mexicanas que regulan las emisiones de COVs.....	106
5.4.1 NOM-075-ECOL-1995.....	106
5.4.2 NOM-121-ECOL-1997.....	107
5.4.3 NOM-123-ECOL-1997.....	109
5.6 Toxicidad de hidrocarburos.....	110
CAPITULO 6 CONCLUSIONES.....	113
CAPITULO 7 BIBLIOGRAFÍA.....	117

INTRODUCCIÓN

La calidad del aire es un elemento esencial para la salud y bienestar humano y de los ecosistemas.

Diversos fenómenos naturales o la erosión ocasionada por el viento, alteran dicha calidad al introducir un variado número de contaminantes.

Pero la dimensión de esta contribución a la contaminación severa del aire que se caracteriza, sobre todo, en las áreas urbanas altamente industrializadas y con una gran densidad vehicular, es menor en general, comparada con la contribución de las actividades humanas, ya sean domésticas, industriales agrícolas o de otra índole.

La contaminación del aire forma parte de la vida moderna, es la consecuencia de la manera como se construyen nuestras ciudades, de la producción de nuestras mercancías, así como la generación de energía que se utiliza en diversas actividades domésticas e industriales.

Por su importancia ambiental en el presente trabajo nos enfocaremos al control de emisiones industriales de compuestos orgánicos volátiles (COVs) . En el sentido estricto los hidrocarburos son compuestos cuyas moléculas contienen exclusivamente carbono e hidrógeno y los compuestos orgánicos son aquellos que además de carbono e hidrógeno contienen oxígeno y otros elementos.

Así los compuestos orgánicos volátiles (COVs), son las sustancias químicas constituidas principalmente por hidrocarburos volátiles que participan en reacciones fotoquímicas en la atmósfera contribuyendo a la formación de ozono y otros oxidantes los (COVs) son motivo de especial preocupación debido a su alta toxicidad en los seres humanos.

En México aún no se implanta un programa continuo y de amplia cobertura de análisis atmosférico de COV, ni tampoco se ha establecido una norma de calidad del aire para estos compuestos.

Por lo que anteriormente se ha expuesto los COVs juegan un papel importante dentro de los programas de mejoramiento de la calidad del aire, razón por la cual se ha visto la necesidad de implementar métodos de control de estos contaminantes.

Varias tecnologías pueden ser empleadas para el control de emisiones de (COVs), las más comunes son la incineración térmica y catalítica, la adsorción con carbón activado, condensación y absorción, sistemas combinados incineración-adsorción.

En el presente trabajo estudiaremos el control de emisiones industriales de COVs por el método de carbón activado y/o incineración las características del proceso ,las ventajas, limitaciones y contraindicaciones de los mismos, así como la importancia económico-ambiental que resulta de la recuperación deseable de COVs presentes en corrientes residuales consideradas como pérdidas y/o contaminantes.

OBJETIVOS

Estudiar las técnicas de control de emisiones industriales de compuestos orgánicos volátiles (COVs) por adsorción con carbón activado y/o incineración.

Estudiar las ventajas técnico-económicas de los dos procesos de control de emisiones de (COVs).

Conocer la importancia del control de emisiones de (COVs) como una estrategia más de control en la formación de ozono.

CAPÍTULO 1
ATMÓSFERA

1.1 ATMÓSFERA

Lo que comúnmente llamamos aire es una mezcla de gases constituida principalmente de 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de diversos gases en pequeñas proporciones.

Los gases que forman parte del 1% del aire son los siguientes: gases nobles, monóxido de carbono, metano y óxidos de nitrógeno. En la terminología empleada en materia de protección ambiental el aire está considerado como la capa de la atmósfera donde los seres vivos desarrollan sus procesos biológicos normales, es decir donde habitan.

1.1.1 CAPAS ATMOSFÉRICAS

La atmósfera está constituida por una serie de capas, algunas más estudiadas que otras, a las que se les ha determinado los siguientes espesores:

Capa	Espesor aproximado (Km)
Tropósfera	16
Estratósfera	34
Mesósfera	35
Termósfera	no tiene límite registrado

Entre cada una de las capas de la atmósfera existe una especie de frontera, las cuales se denominan: Tropopausa, estratopausa y mesopausa, en la fig. 1.1 muestra las capas atmosféricas mencionadas anteriormente.

La figura 1.1 además de indicarnos la división de las capas atmosféricas en función de la temperatura, también nos indica las otras capas consideradas desde el punto de vista de la composición química como es la ozonósfera, la cual es la región donde se encuentra la capa de ozono protectora de la biosfera ya que filtra la radiación ultravioleta proveniente del sol.

La ionósfera que es una capa arriba de los 85 Km es donde se lleva a cabo la disociación de las moléculas como el nitrógeno, el oxígeno etc., debido a la intensidad de la radiación solar.

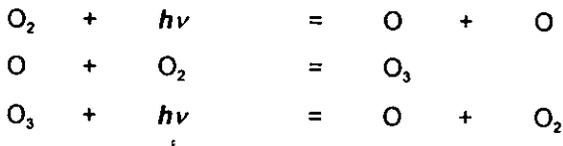
También desde el punto de vista químico la atmósfera puede dividirse en dos capas:

Homósfera aproximadamente 85 Km a partir del suelo donde la relación de los gases atmosféricos se mantiene constante. Es decir que la razón N_2/O_2 es constante desde la superficie hasta los 85 Km independientemente de la densidad del aire con la altura.

Heterósfera comprende de los 85 Km de altitud aproximadamente en adelante.

Tropósfera: Es la capa más baja de la atmósfera comprende unos 16 Km de altura, dependiendo de la latitud, abarcando desde la superficie terrestre hasta su límite con la estratósfera llamada tropopausa. La tropósfera se caracteriza por tener un descenso en la temperatura con respecto a la altitud, este cambio de temperatura con respecto a la elevación es llamado gradiente de temperatura.

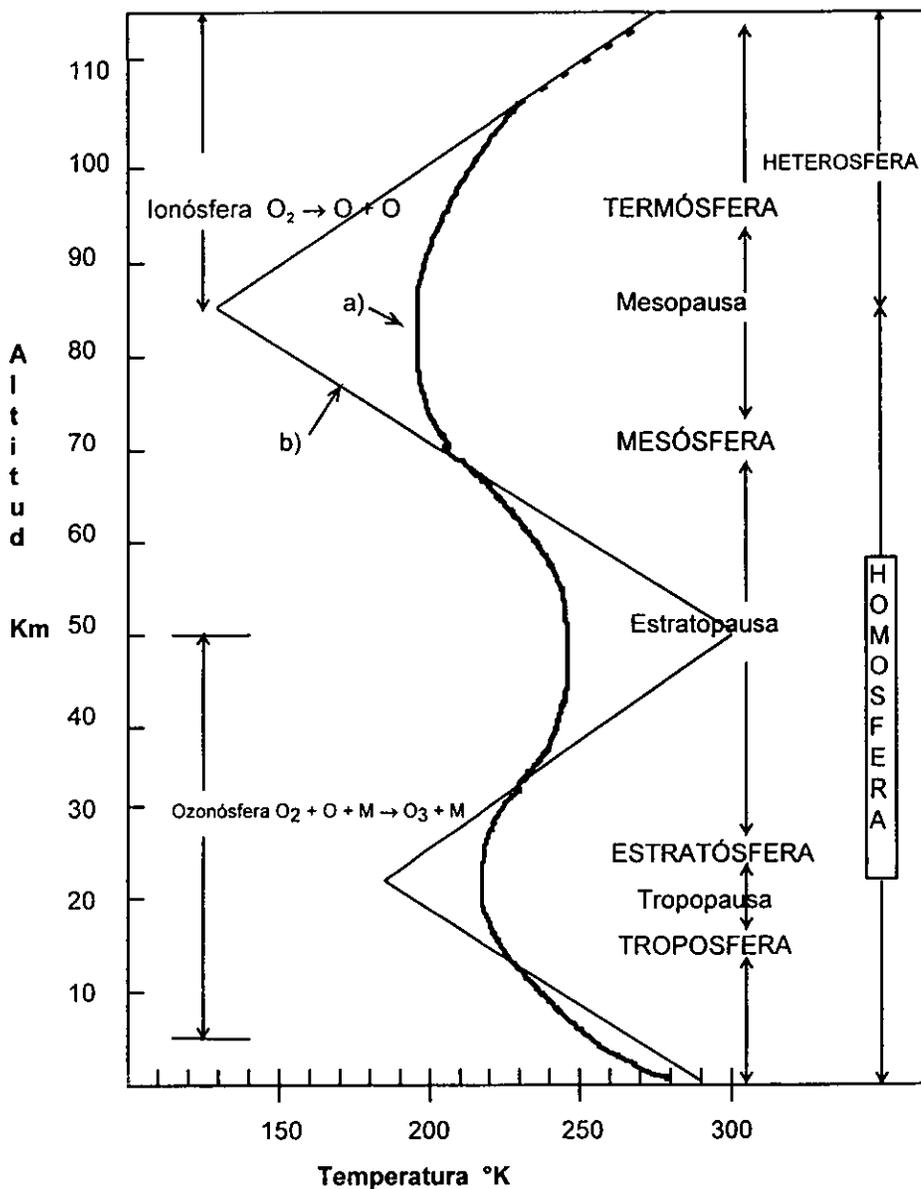
Estratósfera: La capa que se extiende de la tropopausa hasta una capa conocida como estratopausa que se encuentra alrededor de 50 Km de altura; esta capa se caracteriza a diferencia de la tropopausa en que la temperatura se incrementa con la altura debido a la adsorción de la radiación ultravioleta que como resultado genera la formación de ozono de acuerdo con la reacción de Chapman:



Mesósfera: La estratósfera se extiende desde la estratopausa hasta un límite superior llamado mesopausa (85 Km aproximadamente).

Termósfera: En esta capa la temperatura se incrementa rápidamente con la altura, debido a la absorción de energía solar por el oxígeno atómico. En la termósfera las relaciones de N_2/O_2 ya no se mantienen constantes debido al escape hacia el espacio exterior de los gases más ligeros como son el hidrógeno y el helio, por otro lado como se mencionó empiezan los fenómenos de ionización y disociación de las especies moleculares.^{1,3,4}

Figura 1.1 Capas atmosféricas. Curva a) muestra perfil de temperatura con la altitud como la esperada para condiciones promedio, la curva b) corresponde al modelo teórico calculado.



1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA

La atmósfera contiene una variedad de gases cuya concentración varía de niveles traza a los niveles del nitrógeno molecular (N_2), el cual comprende 78% de la masa atmosférica. La composición gaseosa de la atmósfera puede ser descrita en términos de aquellos constituyentes que permanecen constantes (Tabla 1.2.1) y aquellos que varían dentro del transcurso del tiempo de la experiencia humana (Tabla 1.2.2).

Los gases cuyas concentraciones permanecen constantes incluyen: Nitrógeno, Oxígeno, Argón, Neón, Helio, Kriptón, Hidrógeno y Xenón.

Las formas de vida dependen de un complejo proceso químico biológico que convierte N_2 a NO_3^- . Por medio de procesos biológicos y atmosféricos, el nitrógeno puede reaccionar con O_2 el segundo gas más abundante dentro de la atmósfera, para producir sustancias conocidas como óxidos de nitrógeno (NO_x) los cuales incluyen óxidos de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O). Estos compuestos formados por oxidación de N_2 se encuentran en la atmósfera en niveles traza (Tabla 1.2.2) y diferentes a sus precursores (N_2 y O_2) ellos varían con el tiempo, este es particularmente el caso para NO y NO_2 .

El oxígeno molecular en la atmósfera comprende aproximadamente 21 % de la masa de la atmósfera. Este está disponible en concentración suficiente y ha dado la oportunidad para los procesos metabólicos de las series de reacciones bioquímicas transfiriendo la energía que mantiene toda forma de vida.

La concentración de ozono (O_3) en la superficie terrestre es relativamente baja alrededor de 0.02 ppm, pero éste cambia dramáticamente con la altura con concentraciones máximas en la estratósfera media.

En comparación a N_2 y O_2 la cantidad de bióxido de carbono CO_2 en la atmósfera es relativamente baja comprendiendo solamente cerca de 0.035% (350 ppm) a nivel mundial.

El vapor de agua es el constituyente atmosférico cuya concentración varía de cerca de 0.1 a 30000 ppm, semejante al CO_2 ; éste también es un gas de invernadero mayor, que adsorbe energía infrarroja la cual es reirradiada otra vez al espacio. El vapor de agua es también significativo en la atmósfera porque fácilmente pasa a sus tres estados de fase, cuando se enfría este se condensa para formar nubes las cuales son responsables de la mayoría del albedo terrestre.

El hidrógeno, helio, neón, kriptón y xenón son también llamados gases nobles, son inertes y como consecuencia no parecen tener algún efecto mayor en las reacciones atmosféricas.

La atmósfera también contiene trazas de gases producidos por procesos biológicos o geológicos. Estos incluyen amonio (NH_3), metano (CH_4), sulfuro de hidrógeno (H_2S), monóxido de carbono (CO) y bióxido de sulfuro (SO_2).³

Tabla 1.2.1. Constituyentes atmosféricos - concentraciones constantes

Constituyente	Fórmula química	Concentración (ppm)
Nitrógeno	N_2	780,840.00
Oxígeno	O_2	209,460.00
Argón	Ar	9,340.00
Neón	Ne	18.18
Helio	He	5.24
Kriptón	Kr	1.14
Hidrógeno	H_2	0.50
Xenón	Xe	0.09

Fuente: Air Quality, Thad Goodish.³

Tabla 1.2.2 Constituyentes atmosféricos - Concentraciones variables

Constituyente	Fórmula Química	Concentración ppm
Vapor de agua	H ₂ O	0.1-30,000.00
Bióxido de carbono	CO ₂	350.00
Metano	CH ₄	1.67
Oxido nitroso	N ₂ O	0.30
Monóxido de carbono	CO	0.19
Ozono	O ₃	0.04
Amonio	NH ₃	0.004
Bióxido de nitrógeno	NO ₂	0.001
Bióxido de sulfuro	SO ₂	0.001
Oxido nítrico	NO	0.0005
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	0.00005

1.3 DEFINICIÓN DE CONTAMINACIÓN

La contaminación del aire puede ser definida como una condición atmosférica en la cual las sustancias se presentan en concentraciones suficientemente altas por encima de sus niveles normales en el ambiente, capaces de producir un efecto medible sobre el hombre, animales, vegetación o materiales, por sustancias se define un elemento natural o compuesto químico hechos por el hombre o compuestos capaces de producirse en el aire.⁵

1.4 CLASIFICACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

La variedad de sustancias presentes en el aire es muy grande por lo que tentativamente se pueden clasificar por los siguientes caminos:

- A) Composición Química
- B) Estado Físico
- C) Origen

1.4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA. La primera clasificación se puede basar de acuerdo a la composición química.

Virtualmente cada elemento de la tabla periódica se encuentra en la atmósfera, sin embargo cuando estamos clasificando los contaminantes del aire de acuerdo a su composición química seleccionamos un pequeño número de grupos mayores que han probado ser convenientes cuando se discuten los contaminantes del aire, estos grupos son⁶:

- 1.- Compuestos que contienen azufre
- 2.- Compuestos que contienen nitrógeno
- 3.- Compuestos que contienen carbono
- 4.- Compuestos halogenados
- 5.- Sustancias tóxicas
- 6.- Compuestos radioactivos

1.4.2 ESTADO FÍSICO. Los contaminantes también pueden ser clasificados de acuerdo a su estado físico, gas, líquido o sólido, el último de estos dos implica que el material se presenta en la atmósfera en forma particulada y que la división natural por estado físico puede ser de ambas formas gaseosa o particulada⁶.

1.4.3 ORIGEN. Los contaminantes del aire pueden también ser clasificados de acuerdo a la forma en la cual ellos alcanzaron la atmósfera:

1.- Contaminantes primarios, son emitidos directamente de fuentes identificables.

2.- Contaminantes secundarios, estos formados en la atmósfera por interacción química entre contaminantes primarios y constituyentes atmosféricos normales, o por reacción con constituyentes atmosféricos normales con o sin fotoactivación.⁶

Grandes cantidades de compuestos químicos son emitidos a la atmósfera como resultado de las actividades antropogénicas y biogénicas*. Las emisiones conducen a un espectro complejo de procesos físicos y químicos que resulta en tales efectos adversos, como contaminación fotoquímica del aire, depositación de ácidos, transporte de químicos, reducción de ozono estratosférico y acumulación de gases de invernadero.⁷

La definición de un contaminante atmosférico por lo tanto es función de la región geográfica afectada, como está influenciada por las varias fuentes de emisiones y las características físicas del área.

*Antropogénica: originado por el hombre

Biogénica: de origen natural

1.5 ESQUEMA GENERAL DE LA QUÍMICA TROPOSFÉRICA

El ozono en la tropósfera es considerado como un contaminante, el ozono en la estratósfera es vital para la vida.

El ozono esta presente en la tropósfera natural no contaminada y su densidad de su columna troposférica es aproximadamente el 10% de la densidad total de la columna de ozono (tropósfera + estratósfera) atmosférica.

El ozono presente en la estratósfera adsorbe la radiación de longitud de onda corta (≤ 20 nm) y permite que penetren solamente aquellas longitudes de onda > 290 nm dentro de la tropósfera.

La fuente de ozono en la tropósfera natural es el transportado de la estratósfera y el formado *in situ* por producción fotoquímica .

1.6 FORMACIÓN DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS

Brevemente los Compuestos Orgánicos volátiles (COVs) reactivos representados como RH reaccionan con radicales (OH) hidroxilo para formar radicales orgánicos (R):



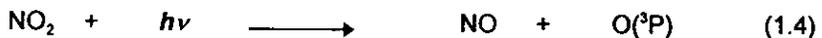
La combinación de radicales orgánicos con oxígeno molecular forman radicales peroxi (RO_2) un proceso que generalmente requiere un tercer cuerpo inerte, M (ejem. N_2 , O_2):



El radical peroxi reacciona con óxido nítrico (NO) para formar dióxido de nitrógeno (NO₂):



El dióxido de nitrógeno es fotodisociado por radiación solar liberando átomos de oxígeno, O(³P) y reformando el óxido nítrico:



La energía de la radiación solar es representada por $h\nu$, que es el producto de la constante de Planck, h , y la frecuencia ν , de la longitud de onda de la radiación solar. Finalmente los átomos de oxígeno se combinan con oxígeno molecular en la presencia de un tercer cuerpo, M, para formar ozono:



El proceso es una reacción en cadena: El ozono es fotodisociado por reacción inmediata de radiación solar ultravioleta para formar un átomo de oxígeno excitado O(¹D):



El cual en su momento, puede reaccionar con vapor de agua (H₂O) para formar dos radicales OH :



Con niveles suficientes COVs y NOx en la atmósfera, las reacciones en cadena representadas anteriormente pueden, en la presencia de luz solar, producir concentraciones no saludables de ozono troposférico.

La presencia de COVs causan incrementos en la conversión de NO a NO₂ y de aquí la producción de concentraciones de ozono que excede aquellos encontrados en la tropósfera media limpia.^{3,7}

1.6.1 CONTROL DE COV CONTRA NOx

La reducción de NOx puede tener beneficios o no tenerlos sobre la concentración de ozono, dependiendo de la localización y la velocidad de emisión por las fuentes de COV y NOx en una región. El efecto de reducción de NOx depende de la relación local de COV/NOx y una gran variedad de otros factores.

Estudios de modelado demuestran que el ozono puede disminuir en respuesta a la reducción de NOx en muchas áreas urbanas. Sin embargo, algunos modelos y estudios de campo demuestran que la concentración del ozono pueden incrementarse en la próxima campaña en respuesta a la reducción de NOx, pero decrecer en un próximo período.

Tales controles de NOx pueden reducir ozono bajo ciertas condiciones pero bajo diferentes condiciones pueden conducir a pequeñas disminuciones de ozono solamente si los COVs son reducidos.⁷

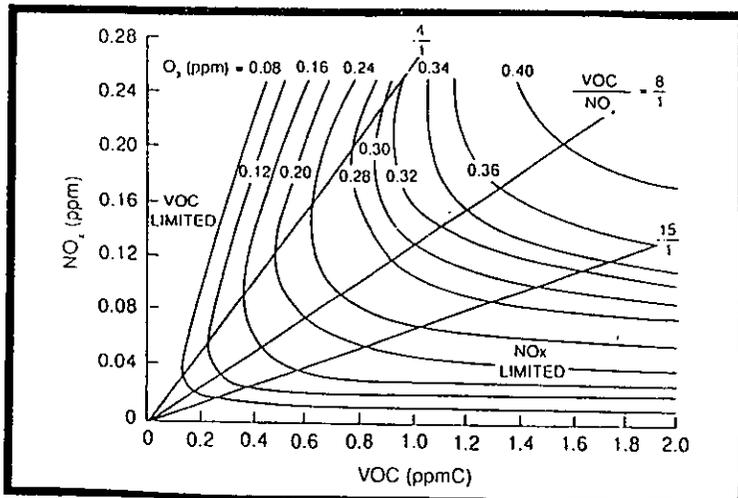
1.6.2 COV y NOx : Relación de ozono y contaminantes asociados

El ozono (O_3) es producido en la tropósfera como resultado de una serie compleja de reacciones que involucran COVs y óxidos de nitrógeno (NOx) como se describió anteriormente . La concentración atmosférica inicial de COVs y NOx no son directamente proporcionales a la concentración máxima de ozono formado finalmente, esto da lugar a que se presente la siguiente pregunta asociada con el sistema COV-NOx- O_3 , es: ¿Cual es la cantidad máxima de ozono que puede formarse de una mezcla dada inicial de COVs y NOx? . A. Haagen- Smit y Fox (1954) fueron los primeros en graficar la concentración máxima de ozono como resultado de las mezclas iniciales de COVs y NOx , los ejes representan las concentraciones iniciales de COV y NOx.

Las isofletas (líneas de valor constante) de las concentraciones máximas de ozono, pueden ser construidas por conexión de puntos que corresponden a varias condiciones iniciales. Cada punto en una isofleta particular representa la misma concentración de ozono.

Debido a que los diagramas de líneas de valor constante de ozono son un camino preciso para describir el efecto de las reducciones iniciales de las concentraciones de COV y NOx en las concentración pico de ozono, éstas han sido usadas cuantitativamente para desarrollar estrategias de control de reducción de ozono por la U.S. Environmental Protection Agency, aplicando el programa EKMA (Empirical Kinetic Modeling Aproach). La figura 1.6 muestra las curvas de las líneas de valor constante, las cuales dependen de la relación COV/NOx . Las líneas en la figura corresponden a relaciones de COV/NOx de 15, 8 y 4 ppb de carbón (c)/ ppb.⁷

Figura 1.6.2 Isofetlas típicas usadas por la EPA . La región limitada de NOx es típica de localizaciones viento abajo de áreas urbanas, mientras la región limitada de COV es típica de áreas urbanas altamente contaminadas.



Aunque este trabajo se enfoca principalmente a los (COVs) es de interés considerar a los demás contaminantes para fundamentar mejor esta tesis.

1.7 ACTIVIDADES INDUSTRIALES POTENCIALMENTE CONTAMINADORAS DEL AIRE

Las actividades industriales que de alguna forma contaminan la atmósfera son numerosas y el análisis de los contaminantes emitidos por cada uno de los procesos industriales es sumamente complejo, a continuación se hace referencia de los procesos industriales de mayor interés, así como de las fuentes primarias de emisiones de compuestos orgánicos volátiles contaminantes de la atmósfera.

Industria química: En general la contaminación en la industria química puede provenir, bien, del producto final fabricado o bien, del rendimiento poco eficiente de los diferentes procesos de fabricación.

Los contaminantes emitidos son básicamente gases, vapores y en menor grado partículas sólidas. Estos contaminantes se producen en gran cantidad por la industria química pesada, en particular por la industria química mineral que van desde el SO_2 y NO_x hasta la producción de partículas halogenadas.

La multitud de productos derivados de la química orgánica generados en los procesos de incineración y preparación, emiten halógenos, hidrocarburos, olores y todo tipo de gases y vapores tóxicos.

Hay que destacar la contaminación del flúor originada en la industria de los fertilizantes.

Industria del petróleo: los contaminantes generalmente emitidos son; SO_2 , SO_3 , CO_2 , NO_x , hidrocarburos ligeros, volátiles , o pesados no quemados, mercaptanos de olor desagradable, partículas de polvo y hollines. A continuación se indican los contaminantes emitidos en las distintas etapas del tratamiento del crudo;

- Almacenamiento, transporte y expedición del petróleo y sus productos originan pérdidas por evaporación de hidrocarburos ligeros y de compuestos sulfurados.
- Instalaciones de destilación; se emiten pequeñas cantidades de hidrocarburos, mercaptanos y sulfuros de hidrógeno.
- Instalaciones de craking catalítico; en la regeneración del catalizador o con los gases de combustión, se emite monóxido de carbono, hidrocarburos y polvos finos.
- Refinerías; se emiten sobre todo sulfuros de hidrógeno.
- Antorcha; los gases no utilizados emitidos en una refinería se envían a una antorcha donde se queman, en este proceso se emiten polvos , humos y SO_2 .

Industria automotriz: Gran variedad de solventes utilizados en el proceso de recubrimiento (pintado) de las carrocerías son generados y emitidos a la atmósfera.⁸

Industrias del pintado de superficies: Gran cantidad de industrias manufactureras realizan pintado de superficies para decoración y/o protección contra la corrosión. Las pinturas usadas y los métodos de aplicación empleados varían con el propósito y las propiedades deseadas del tipo de pintado.

El pintado de superficies del ramo manufacturero se realiza en bastantes categorías de industrias. Las emisiones de las operaciones de pintado de superficies resulta de la evaporación de solventes en las pinturas primariamente (COVs).

Flexografía: La flexografía es el método directo de impresión rotativa que usa una imagen resaltada de placas de impresión y tintas fluidas. Las emisiones de la impresión flexográfica se originan de los solventes orgánicos que pueden estar presentes en las tintas, las emisiones son en todos los casos limitadas a COV.

Los tipos de COV emitido de una operación específica dependen de los requerimientos de trabajo específicos que deben cumplir por el impresor. Los solventes comúnmente usados en impresión flexográfica incluyen, etanol, isopropanol n-propanol, hexano, tolueno, acetato de isopropilo, n-propilacetato y glicoles entre otros.

Impresión de fotograbado: La industria de impresión de fotograbado consiste normalmente de tres tipos, fotograbado de publicaciones que imprime revistas catálogos, publicidad o propaganda.

El grabado de embalaje se usa para imprimir papel, como papel para envoltura de regalos, papel tapiz, material de recubrimiento de pisos, estampas postales y otros productos especiales.

Los solventes usados en impresión de fotograbado así como las tintas y pinturas son definidos por el U.S. Environmental Protection Agency (EPA), como compuestos orgánicos volátiles.

Procesos de fermentación: La fermentación es un proceso industrial principalmente empleado en la manufactura de cerveza, vino y etanol grado combustible, aplicaciones menores incluyen una gran variedad de vinos y productos alimenticios y procesos farmacéuticos e industriales. Mientras que el etanol es la mayor emisión de COV, hay otros COVs presentes tales como alcohol isoamílico, acetato de etilo, alcohol isopropílico, n-propil alcohol.

Industria farmacéutica: Algunos problemas de emisiones que ocurren son más frecuentemente asociadas con (1) emisiones de olores causadas por extracción de solventes y operaciones de fermentación y emisiones de COVs relacionadas en general con las operaciones de síntesis química.^{11, 59}

Siderurgia: Una siderurgia integral es un sector que genera una contaminación generalizada, puesto que emite todo tipo de contaminantes y en cantidades importantes. Generalmente se emiten partículas sólidas, según los procesos utilizados, predominando principalmente los siguientes compuestos: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , COK , FH , K_2O , Na_2O , PbO y ZnO .

Fundiciones: La contaminación se localiza en zonas muy próximas al foco, se producen partículas sólidas en el modelado y en la conservación de las arenas. Aparecen SO_2 y CO en la combustión fenoles y acroleína en la colada.

Galvanoplastia: Este tipo de industria produce contaminantes diversos en las distintas etapas del proceso.

- Decapado y oxidación anódica; se emiten vapores ácidos
- Oxidación alcalina; se emiten vapores alcalinos
- Desengrasado ; se emiten derivados del cloro al utilizarse disolventes clorados
- Proceso de pintura; se forman vapores y aerosoles como consecuencia de la evaporación de los disolventes
- Limpieza en emulsión; se producen vapores de hidrocarburos.

Producción de materiales no férricos : En la producción de plomo, cinc, cobre, aparte de los procesos de combustión en las que las emisiones de contaminantes dependen del combustible utilizado, los procesos más contaminantes son el tratamiento del mineral y la fusión en los que se producen SO_2 , CO_2 , CO y partículas sólidas. En general los contaminantes emitidos son productos de combustión, como impurezas diversas contenidas en los residuos tratados, óxidos y partículas metálicas cuyas dimensiones varían de 0.1 a 1 micra según el material utilizado.

Industria textil: Las diferentes operaciones del procesado de materias primas originan diversas alteraciones en la composición de la atmósfera contigua. La limpieza y el cardado del algodón y de la lana producen emisiones de partículas. El blanqueo del algodón y del lino de lana producen SO_2 y Cl_2 . La carbonización de las impurezas producen humos, partículas de carbono y olores. El tinte de impermeabilizantes y la limpieza de las fibras sintéticas origina SH_2 .

Industria de la celulosa: La contaminación por los malos olores es generalmente más importante que la debida a las emisiones gaseosas. En algunas de las fases del procesado de la madera aparecen contaminantes diversos;

- . En el cocido y lavado se emiten cenizas, SO_2 en las pastas al bisulfito y SH_2 , mercaptanos
- . En los digestores se producen metil - mercaptanos, sulfuros de metilo, etc. y en los evaporadores ácido sulfhídrico y diversos compuestos orgánicos
- . Los hornos de recuperación emiten SNa_2 , SH_2 , SO_2 , CO , CO_3 , Na_2 , etc. los hornos de cal CO_3Ca , SH_2 y sales de sodio

Industria aeronáutica y electrónica: Se producen partículas, humos y vapores, predominan como contaminantes atmosféricos, las partículas sólidas: As, Ba, Be, Cd, Cr₂, O₃, Mn, Hg, Se, Te, Pb, Zn.

Se presentan así mismo los productos típicos procedentes de combustiones en hornos e incineradores.

Industrias del cemento: En las diferentes etapas de fabricación se presentan problemas de contaminación debidos a las partículas sólidas. El polvo emitido está compuesto principalmente por CaO y en menor cantidad por, SiO₂, K₂O, SO₃, MgO .

Fabricación de Coque: Se producen partículas sólidas, vapores y las emisiones típicas de la combustión.

Las partículas están formadas por polvo de carbón, los vapores pueden ser de alquitrán y los gases son CO, SO₂, CO₂, etc.

Instalaciones industriales de combustión: La emisión de contaminantes a la atmósfera depende de diversos factores como son los diferentes tipos de combustible la altura y las características de la chimenea, etc.

Los principales contaminantes producidos, independientemente del tipo de combustible son; SO₂, SO₃, SH₂, NO_x, NH₃, CNH, HCHO, CIH, fluoruros, partículas y materia orgánica y además CO y CO₂.^{8,9}

Tabla 1.7 Principales Contaminantes Atmosféricos de Origen Industrial

CONTAMINANTES BASICOS	<i>Anhídrido sulfuroso</i> <i>Oxidos de nitrógeno,</i> <i>Hidrocarburos</i> <i>Polvos (sedimentables y en suspensión)</i> <i>Humos</i>	
CONTAMINANTES ESPECIALES	Derivados del azufre	Anhídrido sulfuroso Nieblas de ácido sulfhídrico Sulfuro de carbono Acido sulfhídrico Cloruros de azufre
	Derivados del nitrógeno	Amoníaco y sus derivados Cianógeno Acido nítrico Acido cianhídrico Cianuros
	Halógenos y sus derivados	Flúor, cloro, bromo Yodo Acido fluorhídrico Acido clorhídrico Acido bromhídrico Acido yodhídrico Acido fluorosilícico Fluoruros Oxicloriguro de carbono
	Compuestos orgánicos	Acetileno Aldehídos Aminas Anhídrido y ac. maleico Anhídrido y ac. acético Acido fumárico Anhídrido y ac. ftálico COVs (mercaptanos y otros). Compuestos del cloro Compuestos del plomo Piridinas y metil piridinas
	Otros compuestos inorgánicos	Arsénico y sus derivados
	Partículas sólidas	No metálicas, con: P, As, Sb, Si, Se, Cl. Metales pesados con: Zn, Cd, Pb, Cu, Co, Hg, Al, Fe, Mn, Cr, Mo, W, Ti, Va. Metales ligeros con : Na, K, Ca, Mg, Be
	Aerosoles	Procedentes de plantas de benceno o de alquitrán

Fuente: Ecología Industrial⁸

CAPÍTULO 2
COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

2.1 GENERALIDADES

La mayor fuente de COVs a la atmósfera incluye emisiones de gases agotados de vehículos de motor, de el uso de solventes y de emisiones de la industria química y del petróleo.

Gran parte de la industria moderna y procesos comerciales utilizados por nuestra sociedad incluyen la aplicación de solventes orgánicos, que a través del transporte, almacenamiento, transferencia y uso de estos materiales pueden liberarse a la atmósfera. Así como el uso de combustibles líquidos de vehículos de motor pueden también resultar en evaporaciones de emisiones de tubos de escape que liberan sustancias orgánicas al ambiente.¹⁰

Los hidrocarburos y los compuestos orgánicos pueden ser producidos naturalmente, así como también antropogénicamente sin embargo muchos de ellos pueden llegar a ser tóxicos para el hombre y los ecosistemas.

Goldstein (1983) define a los compuestos tóxicos atmosféricos orgánicos como; contaminantes que no cuentan con criterios de calidad.

Así mismo la EPA (Agencia de Protección Ambiental) los Estados Unidos (1984) define a los contaminantes atmosféricos peligrosos como: contaminantes atmosféricos a los cuales no les son aplicables una norma de calidad del aire y a los que a juicio de las autoridades responsables causa o contribuye a la contaminación atmosférica y que de, como resultado un incremento en la mortalidad o un incremento en enfermedades serias irreversibles con efectos de incapacitación.

En el sentido estricto los hidrocarburos son compuestos cuyas moléculas contienen exclusivamente carbono e hidrógeno y los compuestos orgánicos son aquellos que además de carbono e hidrógeno contienen oxígeno y otros elementos (Morrison and Boyd 1985).

2.2 CLASIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS

Como fue definido, los hidrocarburos son compuestos cuyas moléculas contienen exclusivamente C e H. La volatilidad de estos compuestos disminuye al aumentar el peso molecular, por lo que cabe esperar que solamente los hidrocarburos más ligeros de C_1 a C_4 , contribuyan significativamente a la contaminación del aire y que más pesados solo existan en trazas. Así por su alta reactividad los HC insaturados son de considerable importancia en procesos atmosféricos fotoquímicos.

No obstante los hidrocarburos más peligrosos en el ambiente, son algunos de los contaminantes menos comunes y presentes en cantidades pequeñas.

Un ordenamiento de grupos generales de hidrocarburos conforme a su efecto potencial nocivo a la salud en orden creciente se indica a continuación.

- a) Alifáticos
- b) Aromáticos
- c) Aromáticos policíclicos

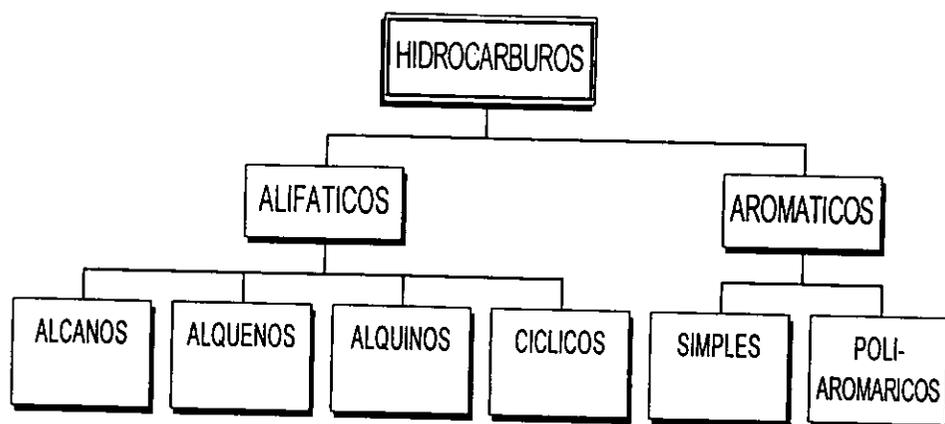


Fig. 2 Clasificación de hidrocarburos
 Grupos generales y sus subdivisiones de los hidrocarburos exclusivamente

Los hidrocarburos forman parte básica de la industria petroquímica por ser materia prima producto y subproducto en muchos casos. La presencia de la mayoría de estos hidrocarburos en el ambiente atmosférico se debe a que son altamente volátiles, por lo que en todas las operaciones industriales; extracción, bombeo, refinación, transformación, distribución y utilización ya sea como materia prima, como combustible o como compuesto de algún químico especial, existe una emisión potencial de ellos.

2.2.1 ALIFÁTICOS

Los hidrocarburos alifáticos se dividen en alcanos, alquenos, alquinos y compuestos cíclicos alifáticos. Los alcanos parafinicos son compuestos con ligaduras C-C sencillas. Los alcanos se obtienen principalmente del petróleo y del gas natural, el crudo extraído de pozos petroleros no es otra cosa que una mezcla de hidrocarburos.

Tabla 2.2.1 Constituyentes del petróleo crudo

Fracción	Temperatura de destilado °C	Número de carbonos
Gas natural	< 20	C ₁ - C ₄
Eter de petróleo	20 - 60	C ₅ - C ₈
Nafta ligera	60 - 100	C ₈ - C ₇
Gasolina natural	40 - 250	C ₅ - C ₁₀ y cicloalcanos
Queroseno	175-325	C ₁₂ - C ₁₈ y aromáticos
Aceite lubricante	líquidos no volátiles	Probablemente cadenas largas unidas a estructuras cíclicas
Asfaltos	sólidos	estructura policíclicas

La fuente industrial de los alcanos es el petróleo y el gas natural que lo acompaña. Además de emplearse directamente ciertas fracciones de petróleo son convertidas en otros compuestos así la isomerización catalítica, transforma alcanos de cadena lineal en ramificados o también el proceso de desintegración catalítica convierte alcanos de cadena larga en alcanos de cadena corta y en alquenos, por citar ejemplos.

Los compuestos alicíclicos están formados por cadenas cíclicas de cicloalcanos y cicloalquenos. El petróleo crudo puede contener varias clases de cicloalcanos que son conocidos comúnmente como naftenos (Morrison and Boyd 89).

2.2.2 AROMÁTICOS

Los compuestos aromáticos son el benceno y todas aquellas sustancias semejantes en su comportamiento químico, los compuestos formados por unidades de alcanos y aromáticos son los alquilbencenos.

2.2.3 AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Los compuestos aromáticos policíclicos están formados por varios anillos aromáticos fusionados. Como ejemplo de importancia industrial se puede citar; naftaleno, antraceno y fenantreno.

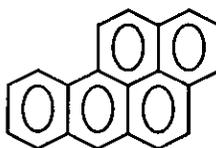
La fuente industrial de estos compuestos utilizan como materia prima alquitrán de carbón, aunque también se puede sintetizar a partir de naftas de petróleo.

La fusión completa de varios anillos aromáticos da lugar a los aromáticos policíclicos los cuales son considerados en su mayoría cancerígenos (Sawicki et. al., 1960; EPA, 1972; Morrison y Boyd 1976).

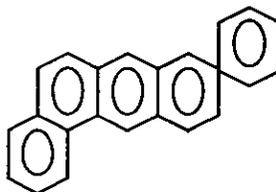
Estos hidrocarburos aromáticos policíclicos no siempre son de interés industrial, si no que son el producto indeseable de la combustión incompleta de combustibles fósiles y otros como quema de basuras y algunos procesos industriales.

De entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos importantes en problemas de contaminación atmosférica se encuentran los siguientes:^{12, 13, 14}

Benzo (α) pireno



Dibenzeno(α , h) antraceno



2.3 DEFINICIÓN DE (COVs) SEGUN LA SEMARNAP

La Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca en la Norma Oficial NOM-075-ECOL-1995. Define a los Compuestos orgánicos volátiles (COVs); como sustancias químicas constituídas principalmente por hidrocarburos volátiles que participan en reacciones fotoquímicas en la atmósfera contribuyendo a la formación de ozono.

2.4 DEFINICIÓN DE (VOCs) SEGUN LA AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL (EPA)

Los compuestos orgánicos volátiles son aquellos que contienen, además de carbono e hidrógeno otros grupos funcionales de oxígeno, nitrógeno, azufre y cloro entre otros. Los grupos funcionales unidos a la cadena de hidrocarburos o anillo determina las propiedades químicas de la molécula.

En base a esta definición la EPA propone identificar como COVs a cualquier compuesto orgánico que presente una presión de vapor mayor a 0.1 mmHg (0.0019 psia) a 20 °C y 760 mmHg (14.5 psia).^{10, 14}

2.5 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COVs MÁS COMUNES

Una cantidad significativa de los materiales orgánicos emitidos a la atmósfera como solventes o a través del uso de combustibles líquidos puede ser clasificado como compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Los compuestos en esta categoría tienen un gran rango de reactividad. Algunos son particularmente susceptibles a reacciones fotoquímicas en la atmósfera; como se vio anteriormente en 1.6 Formación de oxidantes fotoquímicos, otros son inherentemente estables. Los compuestos en ambos extremos de reactividad pueden causar serios problemas de contaminación del aire.

Particularmente los COVs reactivos (tales como el buteno o etileno) combinados con los óxidos de nitrógeno con luz solar, forman oxidantes fotoquímicos incluyendo ozono (O_3), nitratos peroxiacetil (PAN) y aldehídos. Estos compuestos son severos irritantes de ojos, nariz y garganta.

En la tabla 2.5a, muestra algunos COVs identificados en el aire ambiente, en la tabla 2.5b muestra las propiedades físicas de COVs más comunes.

Tabla. COVs de interés en aplicaciones de control de contaminación del aire

Familia	Compuesto	Fórmula química
Hidrocarburos	Metano	CH ₄
	Etano	C ₂ H ₆
	Propano	C ₃ H ₈
	Butano	C ₄ H ₁₀
	Pentano	C ₅ H ₁₂
	Hexano	C ₆ H ₁₄
	Benceno	C ₆ H ₆
	Tolueno	C ₇ H ₈
	Etileno	CH ₂ =CH ₂
	2-Buteno	CH ₃ CH=CHCH ₃
Halometanos	Cloruro de metilo	CH ₃ Cl
	Cloroformo	CHCl ₃
	Tetracloruro de carbono	CCl ₄
Haloetanos	1,2-Dicloroetano	CH ₂ ClCH ₂ Cl
Halopropanos	1,2-Dicloropropano	CH ₂ ClCHClCH ₃
Cloroalquenos	Tricloroetileno	CHCl=CCl ₂
	Alilcloride	ClCH ₂ CH=CH ₂
Cloroaromáticos	Monoclorobenceno	C ₆ H ₅ Cl
	Diclorobenceno	C ₆ H ₄ Cl ₂
Oxigenados y	Formaldehido	HCHO
Especies nitrogenadas	Peroxiacetil nitrato (PAN)	CH ₃ COONO ₂
Clorofluorocarbonos (FCCs)	FCC-11	FCCl ₃
	FCC-12	F ₂ CCl ₂

Fuente; Process Engineering and Design for air Pollution control.

Tabla 2.5b Propiedades físicas de COVs comunes

	Punto de ebullición °F	Peso molecular	Solubilidad en agua	Flamabilidad	Eficiencia con carbón activado ^a
Acetona	133	58.1	Si	Si	8
Benceno	176	78.1	No	Si	6
Acetato de butilo	259	116.2	No	Si	8
Alcohol butílico	241	74.1	Si	Si	810
CCl ₄	170	153.8	No	No	8
Acetato de etilo	171	88.1	Si	Si	8
Alcohol etílico	165	46.1	Si	Si	6
Heptano	209	100.2	No	Si	6
Hexano	156	86.2	No	Si	8
Alcohol isobutílico	241	74.1	Si	Si	8
Alcohol isopropílico	205	60.132	Si	Si	7
Alcohol metílico	153	32	Si	No	10
Cloruro de metilo	104	84.9	Si	Si	8
Metil etil cetona	174	72.1	Si	No	7
Metil isobutil cetona	237	100.2	Si	Si	20
Percloroetileno	250	165.8	No	No	7
Tolueno	231	92.1	No	No	15
Tricloroetano	189	131.4	No	No	8
Triclorotrifluoroetano	117.6	186.3	No	Si	7
Naphta	208	-	No	No	10
Xyleno	292	106.2	No	Si	

^a La eficiencia de adsorción con carbón, lb adsorbido/ 100 lb carbón. La eficiencia es basada sobre 200 cfm a 100 °F de solvente en el aire por 100 libras de carbón por hora a concentración alrededor de 15 ppm.

CAPÍTULO 3
PROCESO DE ADSORCIÓN

3.1 ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de separación que se basa en la capacidad que tienen ciertos sólidos para remover en forma preferencial, componentes gaseosos o líquidos de una corriente. Las moléculas del gas o vapor contaminantes presentes en una corriente residual se acumulan en la superficie del material sólido.

Al medio adsorbente sólido se le llama con frecuencia adsorbente mientras que el gas o vapor adsorbido se le llama adsorbato.

Las adsorciones comerciales pueden ser divididas en dos tipos

A) Separación masiva

B) Purificación

La separación masiva es el proceso de adsorción en el cual alrededor del 10% en peso o más de una corriente puede ser adsorbida o purificada. La purificación es el proceso de adsorción en el cual generalmente menos del 10% en peso puede ser adsorbido.^{6, 23}

3.2 CLASIFICACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

El proceso actual de adsorción se clasifica ya sea como adsorción física o como adsorción química. La diferencia básica entre adsorción física y química es la manera en la cual las moléculas de gas son enlazadas a el adsorbente.

3.2.1 ADSORCIÓN FÍSICA

El primer tipo de adsorción no es específica y es similar al proceso de condensación. En la adsorción física las moléculas de gas se adhieren a la superficie del adsorbente sólido como resultado de las fuerzas atractivas intermoleculares entre ellas las fuerzas de Van der Waals. El proceso de adsorción es exotérmico, el calor liberado, que depende de la magnitud de la fuerza atractiva, es del orden de la entalpia o calor de condensación del vapor. Por lo general esta dentro del intervalo de 2 a 20 kJ/gmol.

La ventaja de la adsorción física se apoya en el hecho de que el proceso es reversible. Al bajar la presión del adsorbato en la corriente del gas, o elevar la temperatura, el gas adsorbido es fácilmente desorbido sin cambio en la composición química. Es importante la característica de reversibilidad si resulta económicamente deseable la recuperación del gas adsorbido o la recuperación del adsorbente, para volver a utilizarlo.

La cantidad de gas que se adsorbe físicamente decrece rápidamente con la creciente temperatura y es muy pequeña cuando dicha temperatura esta por encima de la temperatura crítica del componente adsorbido.

Por lo general la adsorción es directamente proporcional a la cantidad disponible de superficie sólida. No obstante, esta acumulación no está limitada a una capa monomolecular, cierto número de capas de moléculas se pueden acumular en la superficie.

3.2.2 ADSORCIÓN QUÍMICA.

La adsorción química es el resultado de una interacción entre el adsorbato y el medio adsorbente. La fuerza de unión asociada con este tipo de adsorción es mucho más fuerte que para la adsorción física. Por tanto el calor liberado durante la adsorción química es mucho mayor que el liberado durante la adsorción física. Esta puede encontrarse dentro del rango de 20 a 400 kJ/gmol. Debido a éste elevado calor de adsorción, la energía asociada con las moléculas adsorbidas químicamente es significativamente diferente de la asociada con las moléculas presentes en la corriente de gas. Por tanto, la energía o activación requerida para que las moléculas adsorbidas químicamente reaccionen con otras especies moleculares, podrá ser considerablemente menor que la energía requerida cuando las dos especies reaccionan directamente en la fase gaseosa.

El requerimiento más bajo de energía es una de las bases para explicar el efecto catalítico de las superficies sólidas, de aumentar la velocidad de algunas reacciones químicas. Existe otra diferencia importante, además de ser un proceso más altamente exotérmico, la adsorción química es también con frecuencia irreversible.

El proceso de adsorción química es responsable del efecto catalítico, la catálisis es un proceso extremadamente importante en cierto número de sistemas de control de contaminación del aire. Cuando la razón de adsorción química varía con la temperatura, la adsorción se conoce como adsorción química activada, cuando la adsorción química tiene lugar muy rápidamente, la adsorción química se conoce como adsorción química no activada.

Finalmente otra característica distintiva de la adsorción química es que solo una capa monomolecular de adsorbato aparece sobre el medio adsorbente. Este efecto se debe a las distancias extremadamente cortas sobre las que son efectivas las fuerzas de valencia que vinculan el adsorbato con el adsorbente.^{15, 20, 21, 24}

3.3 USOS PRINCIPALES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN EN EL CONTROL DE EMISIONES.

La adsorción sobre adsorbentes sólidos tiene gran importancia ambiental ya que estos pueden remover contaminantes eficientemente de ambas corrientes acuosas y gaseosas. Debido al alto grado de purificación que puede ser obtenido, este proceso es a menudo usado al final de la secuencia de tratamiento.²¹

En el campo de las separaciones gaseosas, la adsorción se utiliza para deshumidificar aire y otros gases, para eliminar olores o impurezas desagradables de gases industriales, para recuperar vapores valiosos de disolventes a partir de mezclas diluidas con aire y otros gases y para fraccionar mezclas de gases de hidrocarburos que contienen sustancias como metano, etileno, etano, propileno y propano.

La adsorción con carbón es un método muy común de control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Los compuestos orgánicos volátiles son removidos del aire de entrada por adsorción física sobre la superficie del carbón.²¹

La adsorción es una técnica especialmente útil en los casos en que:

- *El gas contaminante no es combustible o es difícil de quemar*
- *El contaminante es suficientemente valioso para justificar su recuperación*
- *El contaminante se encuentra en una concentración muy diluida en el sistema de escape*

La adsorción hace también posible económicamente purificar gases que contienen solo pequeñas cantidades de contaminantes, los que resultan difíciles, si no imposibles de purificar por otros medios. En la tabla 3.3 Se muestran separaciones de adsorción comerciales representativas.

3.4 ADSORBENTES

Los adsorbentes han sido desarrollados para una variedad de separaciones. Los materiales comerciales son encontrados usualmente como pellets, granulos o lechos, el adsorbente puede ser usado una y otra vez y descargado o como es más común este es empleado sobre una base regenerativa y usado por muchos ciclos.²¹

3.4.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBENTES

Los adsorbentes son caracterizados por su naturaleza química, la extensión de su área superficial por unidad de peso o volumen y la distribución del tamaño de partícula.

Parece esencial tener una gran superficie por unidad de peso para todos los adsorbentes útiles, en particular en el caso de la adsorción de gases, la superficie significativa no es la superficie total de las partículas granulares que generalmente se utilizan, si no la superficie mucho mayor de los poros internos de las partículas.²⁴

Los intervalos típicos de áreas cubren de 100 a más de 3000 m²/g. De tal manera que el material más común comercialmente usado exhibe áreas de superficie en el intervalo de cerca de 300 a 1200 m²/g.

En el proceso de adsorción física, la característica más importante entre adsorbentes es la superficie polar. La superficie polar determina el tipo de vapores que un adsorbente particular puede tener mayor afinidad de adsorción del adsorbato.

La selectividad de la superficie puede ser ampliamente clasificada como hidrofílica o hidrofóbica. Ejemplo la alúmina activada y la mayoría de las mallas moleculares de zeolitas poseen superficies hidrofílicas y como tal adsorben agua fuertemente en preferencia a moléculas orgánicas. La superficie del carbón activado para la fase vapor son hidrofóbicos y prefieren compuestos orgánicos.

Los sólidos deben poseer ciertas propiedades relativas a la ingeniería según la aplicación que se les vaya a dar. Si se utiliza un lecho fijo a través del cual va a fluir un líquido o un gas, por ejemplo, no debe ofrecer una caída de presión del flujo muy grande, ni deben ser arrastrados con facilidad por la corriente que fluyen, deben tener adecuada consistencia para que no se reduzca su tamaño al ser manejados o para que no se rompan al soportar su propio peso en lechos de espesor requerido.^{21, 22, 23}

Tabla 3.3 Representación de Separaciones de Adsorción Comercial

SEPARACIÓN	ADSORBENTE
Separación masiva de gas	
Parafinas normales, isoparafinas, aromáticos	Carbón zeolita
N ₂ /O ₂	zeolita
O ₂ /N ₂ C	Mallas moleculares de carbón
Acetona/ corrientes de venteo	Carbón activado
C ₂ H ₄ / corrientes de venteo	Carbón activado
Purificación de gas	
Orgánicos de corriente de venteo	Carbón activado y otros
Solventes / aire	Carbón activado
Olores/ aire	Carbón activado
NO _x /N ₂	Zeolitas
SO ₂ / corrientes de venteo	Zeolita
Purificación de líquidos	
Orgánicos y orgánicos oxigenados	Carbón activado
orgánicos clorados	
Compuestos del sulfuro / orgánicos, etc., / H ₂ O	Zeolitas y otros
Decoloración de fracciones de petróleo	Carbón activado
Varios productos de fermentación / efluentes del fermentador	Carbón activado

Fuente: Handbook of separations Process Technology.²³

Tabla 3.4 Principales adsorbentes de uso general

Adsorbente	Característica
Tierras Fuller	Son arcillas naturales. Principalmente son silicatos de aluminio y magnesio bajo la forma de atapulguita y montmorillonita. La arcilla se calienta , se seca y durante esta operación desarrolla una estructura porosa. Las arcillas son particularmente útiles para decolorar, neutralizar y secar productos del petróleo, lo mismo que aceites vegetales y animales. Lavando y quemando la materia orgánica adsorbida sobre la arcilla durante su utilización el adsorbente puede utilizarse muchas veces.
Arcillas activadas	Son bentonita u otras arcillas no muestran ningún poder de adsorción hasta que se activan mediante el tratamiento con ácido sulfúrico o con clorhídrico. Es particularmente útil para decolorar productos del petróleo; generalmente se descarta después de una aplicación.
Alúmina activada	Es un óxido de aluminio hidratado, duro, que se activa por calentamiento para eliminar la humedad. Se utiliza principalmente como desecante de gases y líquidos. Puede reactivarse para volverse a utilizar. Adsorbente hidrofílico de alta capacidad.
Carbón activado	Es una forma preparada especialmente con aberturas de poro controladas, que van desde 5 hasta 5.5 °A. Tiene superficie hirofóbica. remueve orgánicos contaminantes de efluentes acuosos y gaseosos.
Adsorbentes poliméricos sintéticos	Son perlas esféricas porosas, 0.5 mm de diámetro, cada perla es un conjunto de microsferas, 10 ⁻⁴ mm de diámetro. El material es sintético, fabricado de monómeros polimerizables.
Sílica gel	Producto granular, muy poroso, se prepara a partir del gel precipitado por tratamiento ácido de una solución de silicato de sodio. Las características de la adsorción son similares a la del carbón activado, es mas costoso que el carbón activado.

Fuente :Operaciones de transferencia de masa.^{23, 24, 29}

Por su importancia para este trabajo se describirá más a fondo las propiedades del adsorbente carbón activado.

1.3.2. CARBÓN ACTIVADO

A) Descripción

El carbón activado es una forma microcristalina no grafitica de carbón que ha sido procesada para desarrollar porosidad interna. Esta porosidad produce el área superficial que provee la capacidad de adsorber gases y vapores, además sustancias dispersas en líquidos. El intervalo de área superficial es amplia de 300 a 2500 m²/g, aunque los materiales prácticos comerciales son generalmente limitados para áreas superficiales menores de 1200 m²/g.

Dos tipos distintos de carbón activado son reconocidos comercialmente para fase líquida o decoloración, los carbones son generalmente ligeros, esponjosos, pulverizados que exhibe el área superficial de cerca de 300 m²/g. Los carbones para fase-gas o vapor son gránulos duros o formando pellets que exhiben áreas superficiales en un intervalo de 800 a 1200 m²/g.

El tamaño del poro del material de la fase-líquida es generalmente 30 nm o más grande el cual permite una difusión más rápida. El tamaño del poro del material de la fase vapor es usualmente menor que 3 nm.

La superficie del carbón activado es generalmente hidrofóbica especialmente dentro de los grados de la fase-vapor, ellos son activadas a altas temperaturas. Los materiales de menor superficie de área para la fase-líquida pueden ser hechos para ser más humedecibles por el método apropiado de activación.

Otra propiedad importante para preocuparse es el punto de inflamación, este debe ser suficientemente alto, para prevenir la oxidación excesiva en la fase gas durante la regeneración o en el caso donde se presenta el calor alto de adsorción durante la adsorción, por ejemplo en el caso de las cetonas el punto de inflamación en oxígeno debe estar por encima de los 370 °C.

El carbón activado es efectivo adsorbiendo las moléculas de sustancias orgánicas con menos selectividad de la que es exhibida por otros sorbentes más polares. El carbón activado es efectivo para adsorber moléculas orgánicas aun cuando la corriente de gas es húmeda. Las moléculas de agua siendo altamente polares exhiben fuertes atracciones entre ellas que compiten con las atracciones de las superficies no polares del carbón. Consecuentemente las moléculas orgánicas grandes menos polares son selectivamente adsorbidas.

La capacidad total adsortiva de una muestra de carbón activado puede medirse por su actividad o retentividad para un vapor estándar.

La actividad es la cantidad máxima de un vapor que puede ser adsorbido por un dado peso de carbón, bajo condiciones específicas de temperatura, concentración del vapor de agua y concentración de otros vapores, generalmente agua.

La retentividad es la cantidad máxima de vapor adsorbido que puede ser retenido por este carbón después de que la concentración de este vapor en el ambiente o corriente de gas ha sido reducido a cero. Porque un adsorbente puede ser requerido para retener su adsorbato aún en aire puro, la retentividad representa la capacidad práctica del carbón en servicio.

La distribución del tamaño de poro del carbón activado es una importante determinante de sus propiedades adsortivas. Los poros menores de 25 Å en diámetro son generalmente designados como microporos, los poros mayores son llamados macroporos. Esto es importante debido a que muchas moléculas que forman parte de la contaminación del aire están en un intervalo de diámetro de 4 a 9 Å.⁶

B) Propiedades adsorptivas y aplicación

Los carbones para fase vapor son más altamente activados y las partículas son más fuertes, grandes y densas, tienen áreas superficiales comúnmente mayores o cerca de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de poro menor. Estos carbones generalmente se usan en lechos regenerativos.

La mayor aplicación del carbón activado para fase-vapor es la recuperación de solventes, en la industria abundan las aplicaciones que emiten solventes durante su procesamiento, tales como ésteres, alcoholes, cetonas, hidrocarburos clorinados y solventes hidrocarbonados, comúnmente se recuperan de los venteos y corrientes de aire.

Los sistemas de carbón activado son también usados para purificación de una gran variedad de materiales gaseosos.

Los sistemas de carbón activado para fase-vapor se usan como deodorizante de aire en ventilación, tratamiento de gases de desechos de plantas manufactureras para evitar la contaminación a la atmósfera y también es usado en máscaras de gas.

El carbón activado para fase-líquida se usa primariamente para decoloración y deodorización de soluciones acuosas. Esto es debido a su afinidad por compuestos orgánicos en la presencia de agua.²³

C) Isotermas de adsorción

La cantidad de orgánico retenido sobre el carbón se puede representar por isotermas de adsorción, que relacionan la cantidad de (COVs) adsorbido (adsorbato) a la presión de equilibrio o concentración de (COVs) a una temperatura constante.

La capacidad adsorptiva de un carbón (expresada como $\text{lb COV}/\text{lb carbón}$) por lo tanto no solo depende de las propiedades de el carbón si no también de las propiedades de los compuestos orgánicos. Generalmente la capacidad adsorptiva se incrementa con el peso molecular del compuesto que es adsorbido, con polaridad y el grado de ciclización.²⁵

D) Manufactura del carbón activado

Casi cualquier material carbonaceo puede ser usado para la manufactura de carbones activados cuando está propiamente tratado, se ha fabricado de la sangre y huesos de animales, madera duras y blandas, de la corteza de árboles, cascara, residuos de refinería, musgo de pantano, lignita, carbón mineral, carbón de alquitran y negro de carbón.

Generalmente la madera, musgo de pantano y lignita son favorecidos para carbones para deodorizar para la fase líquida y las cascara, el carbón mineral y residuos de petróleo son usados para adsorbentes de carbón para la fase-gas.

Hay dos procesos básicos que se emplean para la manufactura de carbón activado, se refieren como, activación química y la activación por gas.

La activación química depende en la acción de los químicos orgánicos y de materia prima para deshidratar las moléculas orgánicas durante la carbonización o calcinación.

La activación por gas se alcanza por la oxidación del material carbonáceo con aire a baja temperatura, o vapor, gases residuales o dióxido de carbono a altas temperaturas. Esta etapa es precedida por una carbonización preliminar de la materia prima.²³

Típicamente la materia prima que contiene carbón, es expuesta a una serie de tres temperaturas controladas, la etapa final también incluye el uso de vapor.

- El primer régimen de temperatura deshidratación/devolatilización ocurre a 100-200 °C y remueve la humedad y los compuestos volátiles de bajo peso molecular que se encuentran en la materia prima.
- La siguiente etapa es la carbonización a 250-500 °C donde la descomposición de la materia prima se lleva a cabo de un grafito duro, el oxígeno, y el hidrógeno que se encuentran presentes en la materia prima son emitidos como compuestos gaseosos.
- La etapa final es la activación a 800-1000 °C donde el vapor reacciona con el grafito duro para crear los poros internos del carbón activado.

El resultado final es un material relativamente barato con aproximadamente 1000 m² /g de área superficial interna y capaz de adsorber preferencialmente compuestos orgánicos de ambas corrientes vapor y acuosas.^{26, 27}

La materia prima puede ser un factor importante para seleccionar un carbón activado.

El carbón bituminoso que se usa en la producción de carbón activado tiene la mayor dureza, es resistente a la abrasión y mayor densidad de lecho. El carbón producido a base de lignita tiene la mínima dureza. Estas propiedades son importantes si el carbón activado va a ser reactivado o si el lecho fijo podría requerir contralavado para remover los sólidos filtrados.

Los materiales basados en la lignita exhiben grandes desgastes, esto resulta en disminución y menor duración durante la reactivación del mismo así como la pérdida de gránulos en los contralavados, los cuales podrían cortar el sistema de vida esperado.^{26, 27}

3.5 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.

La cantidad de gas adsorbido por un sólido en condiciones de equilibrio puede expresarse como porcentaje en peso o como masa de gas o volumen de gas (reducido a las condiciones normales, 0°C, 760 mmHg de presión) ambas sobre la base de unidad de masa de adsorbente exento de gas.

En las isothermas de adsorción (fig. 3.5) el volumen del gas adsorbido se representa frente a la presión parcial para diferentes valores de temperatura constante.

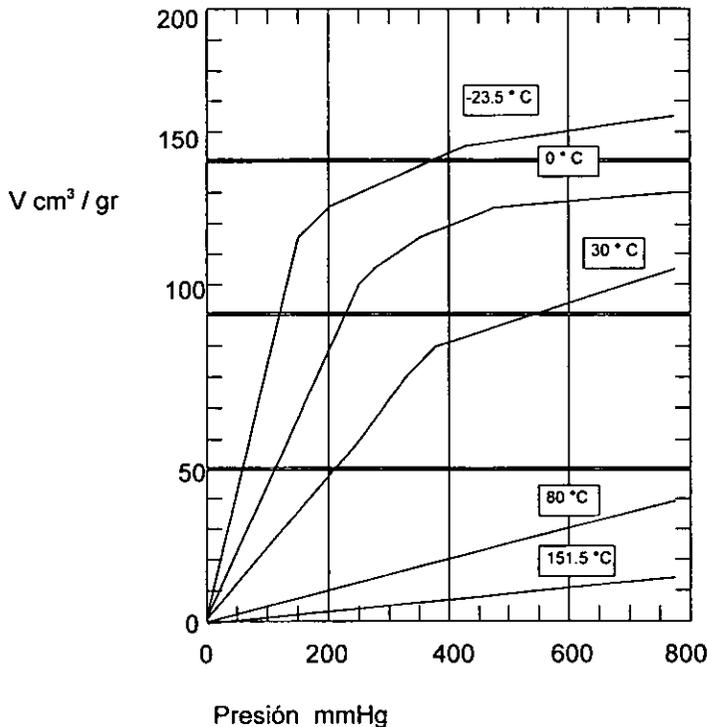
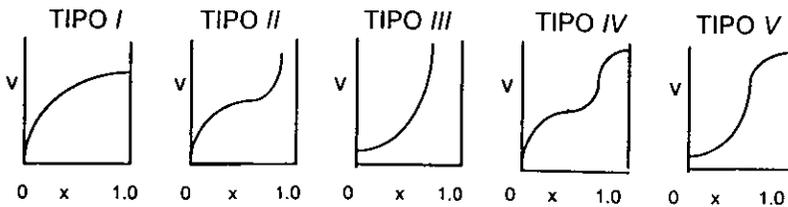


Fig. 3.5 Isothermas de adsorción para amoníaco gaseoso sobre carbón

3.6 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Brunaver²⁸ clasifica las isothermas de adsorción en cinco tipos generales tal y como se presentan por los diagramas de la fig. 3.6 donde se representa a temperatura constante, el volumen de gas adsorbido (0°C , 760 mmHg de presión) por unidad de masa de sólido exento de adsorbato frente a la saturación relativa del gas adsorbato.

Fig. 3.6 Isothermas de adsorción



En el tipo *I*, la isoterma de adsorción es hiperbólica, alcanzando un valor constante, asintótico a saturación relativa igual a 1. La explicación de este comportamiento es que la adsorción está restringida a una capa superficial del espesor de una molécula.

En el tipo *II* la curva de adsorción tiene forma de *S* y aumenta hasta infinito cuando la saturación relativa se acerca a la unidad. La explicación de este comportamiento es la formación de una capa multimolecular de espesor indefinido.

El tipo *III* la curvatura de la isoterma de adsorción es convexa hacia el lado de las abscisas, la derivada segunda de la curva es por tanto siempre positiva. La cantidad de gas adsorbido aumenta sin límite cuando su saturación relativa se acerca a la unidad, en este caso es posible una capa monomolecular infinita, como en el tipo *II*, la curvatura convexa puede explicarse porque los calores de adsorción de la primera capa se hacen menores que el calor de condensación normal, debido a la interacción que tiene lugar en la primera capa.

El tipo *IV* es semejante al tipo *II*, en los intervalos inferior e intermedio de saturación relativa, pero los valores de *V* se aproximan a un valor finito máximo a saturación relativa igual a uno, los valores altos a *V* se explican por la condensación capilar, correspondiendo el valor máximo a la ocupación completa de los capilares.

El tipo *V* es similar al tipo *III* a intervalos bajos e intermedios de saturación relativa, pero alcanza un valor finito máximo para *V* a la saturación relativa de uno. Este comportamiento tiene una explicación por la condensación capilar y la formación de una capa de espesor finito en la saturación. La curvatura convexa inicial puede explicarse porque el calor de adsorción de la primera capa se hace menor que el calor de condensación normal, debido a la interacción.²⁸

3.7 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE GASES Y VAPORES SENCILLOS

En muchos aspectos las características de la adsorción en el equilibrio de un gas o vapor sobre un sólido son similares a la solubilidad en el equilibrio de un gas en un líquido.

En la fig.3.7 se muestran varias isotermas de adsorción en el equilibrio, para un carbón activado particular como adsorbente, en donde la concentración del gas adsorbido (el adsorbato) sobre el sólido se gráfica contra la presión parcial en el equilibrio p° del vapor o gas a temperatura cte.

Por ejemplo, a 100°C, el vapor de acetona puro a una presión de vapor de 190 mm de Hg esta en equilibrio con una concentración de adsorbato de 0.2 Kg acetona adsorbida/Kg de carbón, punto **A**. Si se aumenta la presión de la acetona se hará que se adsorba más, como lo indica la curva ascendente, al decrecer la presión del sistema en **A** la acetona se desorberá del carbón.²⁴

Diferentes gases y vapores se adsorben a grados diferentes en condiciones comparables. Así el benceno fig. 3.7, se adsorberá más fácilmente que la acetona a la misma temperatura y dará una concentración mayor de adsorbato para una presión dada en el equilibrio.

Como regla general, los vapores y gases se adsorben más fácilmente cuando mayor es su peso molecular y menor es su temperatura crítica, aunque las diferencias químicas como el grado de insaturación de la molécula también influyen sobre el grado de adsorción.

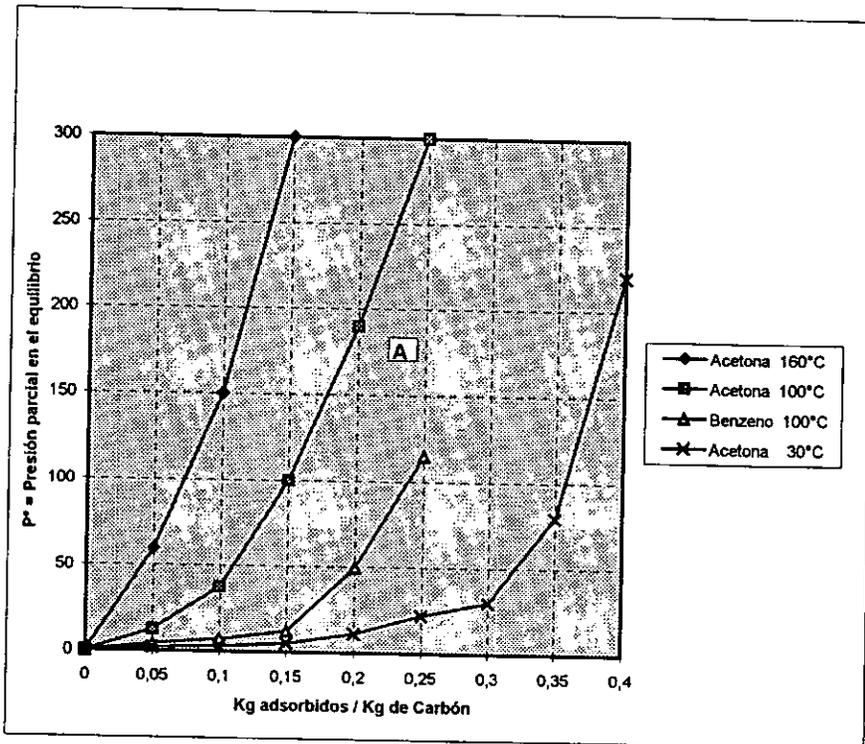


Figura 3.7 Adsorción en el equilibrio de vapores sobre carbón activado

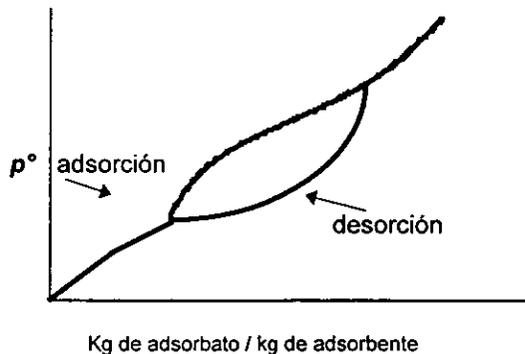
3.8 HISTERÉISIS DE ADSORCIÓN

Las curvas de la figura 3.7 son las curvas reales en el equilibrio; por tanto, representan fenómenos completamente reversibles.

Las condiciones que corresponden al punto **A** sobre la figura, por ejemplo, pueden obtenerse por adsorción sobre carbón fresco o por desorción de una muestra con una concentración de adsorbato inicialmente alta. Sin embargo a veces se obtienen diferentes equilibrios, al menos sobre una parte de la isoterma, según que el valor sea adsorbido o sea desorbido; esto da lugar al fenómeno de histéresis que se muestra en la fig. 3.8. Este fenómeno puede deberse a la forma de las aberturas a los capilares y poros del sólido por el adsorbato. En cualquier caso, cuando se observa histéresis, la presión de desorción en el equilibrio siempre es menor que la obtenida por adsorción.

Efecto de la temperatura

Puesto que la adsorción es un proceso exotérmico la concentración del gas adsorbido decrece al aumentar la temperatura a una presión dada de equilibrio, como lo indica, en la fig. 3.7, varias de las isotermas para la acetona.²⁴



donde P° es la presión parcial en el equilibrio

Fig. 3.8 Isoterma de adsorción que muestra la histéresis.

3.9 EFECTOS DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO

- **Temperatura:** la capacidad de equilibrio disminuye con incremento de la temperatura. Los adsorbedores comerciales trabajan adiabáticamente y la liberación de calor de adsorción resulta en elevación de la temperatura, debido a este efecto térmico la capacidad de trabajo de un adsorbedor dinámico es reducido.
- **Presión:** la capacidad de adsorción incrementa con un incremento de la presión parcial a el punto en el cual el microporo es completamente llenado con adsorbatos. Entonces el incremento a la presión total no solamente incrementa la capacidad de adsorción de todas las especies no incluidas pero también promueve la competencia de los sitios de adsorción disponibles de los adsorbatos.
- **Velocidad del fluido:** la capacidad para el control de la relación de transferencia de masa por tiempo de contacto variable dentro de la profundidad del lecho es una herramienta valiosa en diseño de sistemas eficientes. Relaciones de flujo obviamente requieren alargar las zonas de contacto para dar tiempo de contacto. Una velocidad extremadamente baja puede introducir problemas de distribución.
- **Concentración de adsorbato:** la fuerza impulsora la cual causa al adsorbato a emigrar a la superficie del sorbente es una función del gradiente de concentración, esta fuerza impulsora puede ser expresada como la diferencia en la presión de vapor entre el adsorbato en la fase fluida y sobre la fase fluida en las cavidades de las mallas moleculares. Así los sistemas de adsorción conteniendo alta concentración de adsorbato es más rápida que de sistemas muy diluidos.

- **Humedad:** la humedad relativa mayor del 50% del número de moléculas de agua incrementa al punto en que ellas compiten con moléculas de adsorbato por sitios de adsorción activa reduciendo la capacidad y la eficiencia del sistema de adsorción.
- **Contaminantes:** el material particulado desprende gotas líquidas y compuestos orgánicos los cuales tienen altos puntos de ebullición que pueden reducir la eficiencia del adsorbedor si se presentan en la corriente de aire. En algunas aplicaciones de mallas moleculares, los contaminantes pueden lentamente acumularse en el proceso correspondiente de regeneración, ellos pueden generarse en el interior de macro o microporos como resultado de la descomposición o rearreglo de moléculas orgánicas durante la alta temperatura de los periodos de regeneración.
- **Peso molecular:** la adsorción es efectiva para compuestos entre 45 y 200 PM. Las moléculas con peso molecular abajo de 200 PM, son retenidos bien limpiando efectivamente.

3.10 EQUIPO Y SISTEMAS :

El sistema más común de adsorción es el adsorbedor de lecho fijo, este sistema consiste de dos o más lechos de adsorción operando en un ciclo de adsorción y un ciclo de desorción. Cuando uno o más lechos adsorben vapores, los lechos que han sido agotados se encuentran regenerando. La profundidad del lecho de carbón es generalmente limitada a un máximo de 4 ft y la velocidad del vapor a través del adsorbente es mantenida por abajo de 0.5 m/seg (1.7 ft/seg) para prevenir una caída de presión excesiva.

En la fig. 3.10a muestra un esquema de un adsorbedor de lecho fijo . La operación que sería discontinua, se realiza en forma semicontinua colocando los lechos adsorbentes en paralelo. Algunos gases residuales requieren pretratamiento antes de entrar al adsorbedor para remover el material particulado y la humedad.

En la figura 3.10b Muestra un diagrama de flujo de un sistema de recuperación de solventes.

La caída de presión normalmente tiene un intervalo de 750 a 3730 Pa (3 a 15 inH₂O) dependiendo de la velocidad del gas, dP del lecho y el tamaño de partícula del carbón.

La cantidad de material que puede ser adsorbida depende de las características físicas o químicas de los vapores su concentración en la corriente de gas, temperatura del sistema y presión, la humedad de la corriente de gas y el peso molecular del vapor.¹⁹

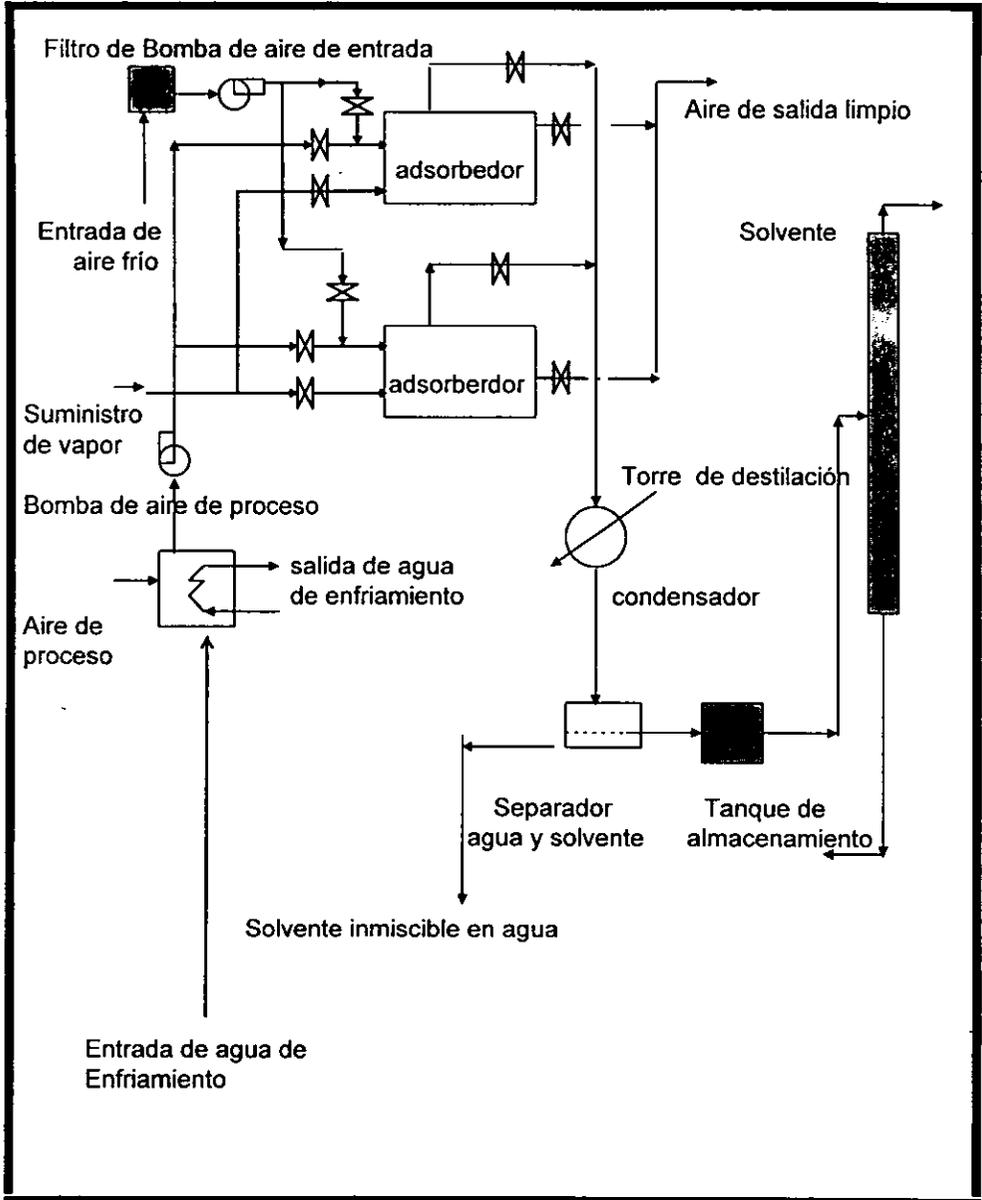


Figura 3.10a Esquema de un adsorbedor de carbón de lecho fijo.

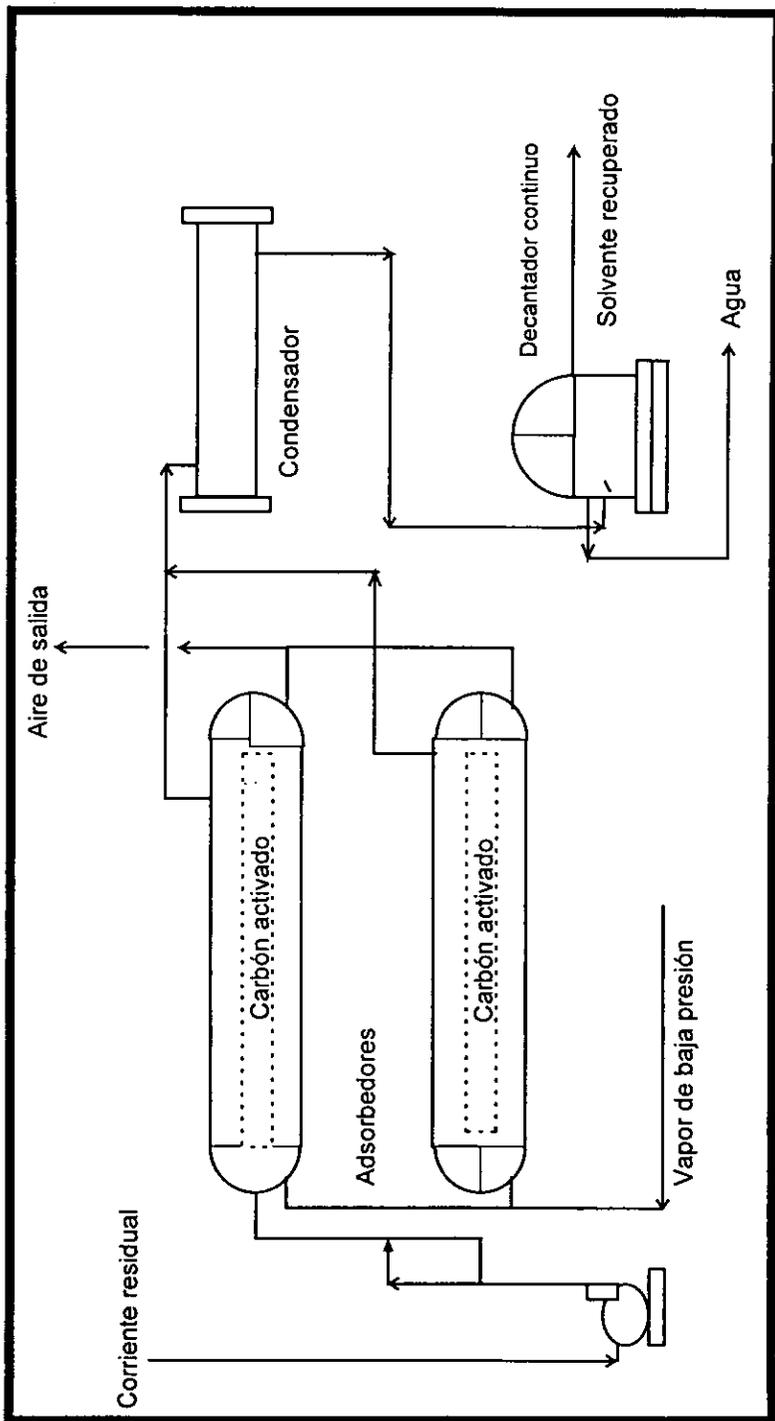


Fig. 3.10b Diagrama de flujo de un sistema de recuperación de solventes

3.10.1 ADSORCIÓN EN ESTADO ESTABLE

La adsorción en estado estable requiere movimiento continuo de ambos fluido y adsorbente a través del equipo a una velocidad constante, sin cambio en la composición en cada punto del sistema con el paso del tiempo.

El inconveniente y relativamente alto costo de transportación continua de partículas sólidas requerido para operación en estado estable hace más económico pasar la mezcla del fluido que va ser tratada a través de una cama estacionaria de adsorbente, al incrementar el flujo que pasa a través de un lecho fijo, el sólido adsorbe cantidades que van incrementando la concentración de adsorbato y permanece un estado no estable

Considérese un sistema gaseoso binario con una concentración de adsorbato C_0 . El gas pasa continuamente a través de una profundidad de lecho fijo relativa de adsorbente, inicialmente libre de adsorbato.

La capa superficial superior del sólido al principio adsorbe rápidamente y efectivamente y el adsorbato que queda en la solución es substancialmente removido por capas subsecuentes de sólido en la parte inferior del lecho.¹⁷

3.10.2 ZONA DE TRANSFERENCIA DE MASA

La parte del lecho que crea un gradiente en la concentración de salida del sólido desde cero, al equilibrio se llama zona de transferencia de masa (ZTM), como su nombre lo indica esta es la parte activa de el lecho donde la adsorción realmente tiene lugar.

La concentración de contaminantes en la corriente también cambia constantemente a través de esta parte del lecho desde un valor cercano a cero, al principio de la ZTM, hasta la concentración de alimentación, al final del lecho.²¹

Cuando en la parte saturada del lecho se incrementa, la ZTM viaja hacia la zona fresca del lecho y eventualmente sale del mismo. Esto da lugar a un aumento típico de concentración del efluente versus el tiempo, la cual es llamada la curva del punto de ruptura (Fig. 3.10.3). En el punto de ruptura la concentración del efluente empieza a aumentar y eventualmente alcanza el límite de la calidad del efluente. Esta concentración es llamada concentración del punto de ruptura. El tiempo que toma el efluente para alcanzar esta concentración es llamado tiempo del punto de ruptura.

Cuando la concentración del efluente alcanza su máximo, teóricamente la concentración del influente, se considera saturado.²¹

En la Fig. 3.10.2 Se representa la longitud de la ZTM como una función de la resistencia a la transferencia de masa, cuando la resistencia incrementa la longitud se incrementa. Cuando la relación de la transferencia de masa es extremadamente grande, el frente de transferencia de masa *esb* se reduce a la línea derecha *dsc*. Este es llamado frente estequiométrico.

Los frentes de transferencia de masa pueden ser analizados con referencia a este frente estequiométrico, el área *febgf* bajo la curva representa la capacidad de adsorbente usado; el área *ehbe* entre el equilibrio representado por *hb* y la curva *eb* representa la capacidad no usada.

El área superior *fdcgf* en el frente estequiométrico también representa la capacidad usada. Esta porción del lecho antes del punto estequiométrico *s* es llamado longitud de la sección de equilibrio equivalente (LSEE). El lecho remanente después del punto estequiométrico al punto de ruptura es llamado longitud de lecho no usado (LLNU).²³

Fig. 3.10.2 Representación de la ZTM en el lecho fijo

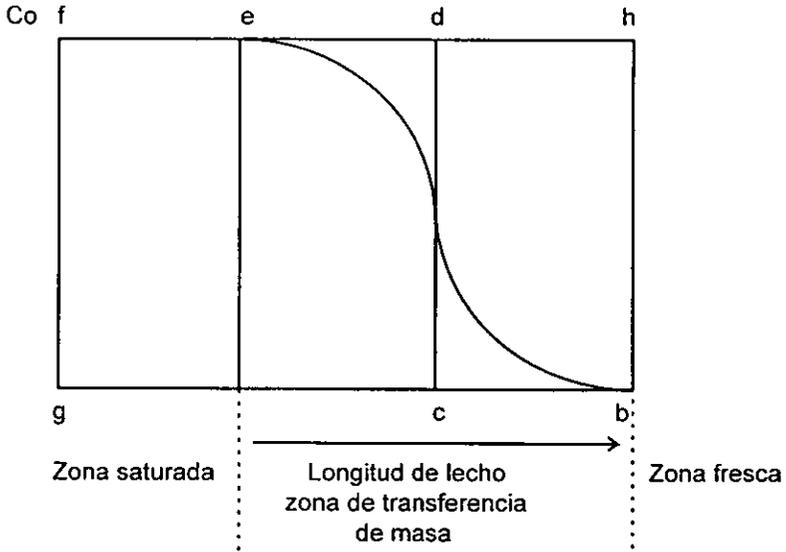
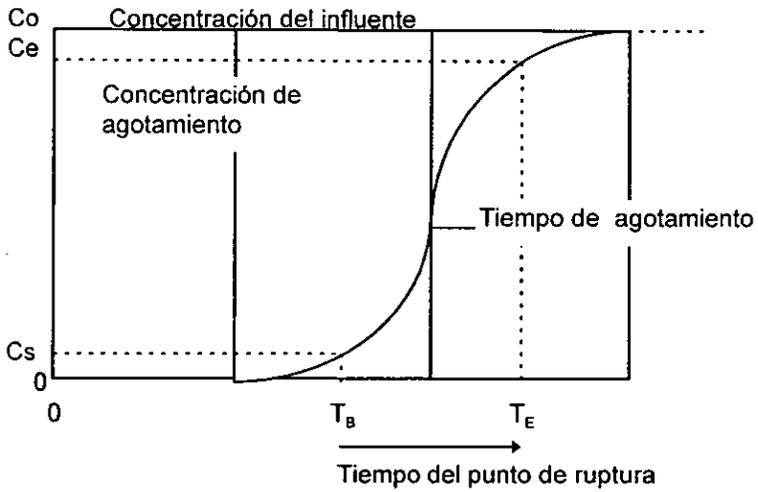


Fig. 3.10.3 Curva del punto de ruptura en un adsorbidor de lecho fijo



3.10.3 ADSORBEDOR DE LECHO FLUIDIZADO

En este tipo de adsorbedor el sistema múltiple del adsorbente se mueve a través de un circuito cerrado simple de vasos interconectados, donde la adsorción, regeneración y contralavado tienen lugar simultáneamente en diferentes lugares. La eficiencia se optimiza cuando el sistema se opera a contracorriente.

El lecho fluidizado ofrece ciertas ventajas, el proceso es continuo esto elimina la necesidad para que el equipo opere en condiciones estacionarias.

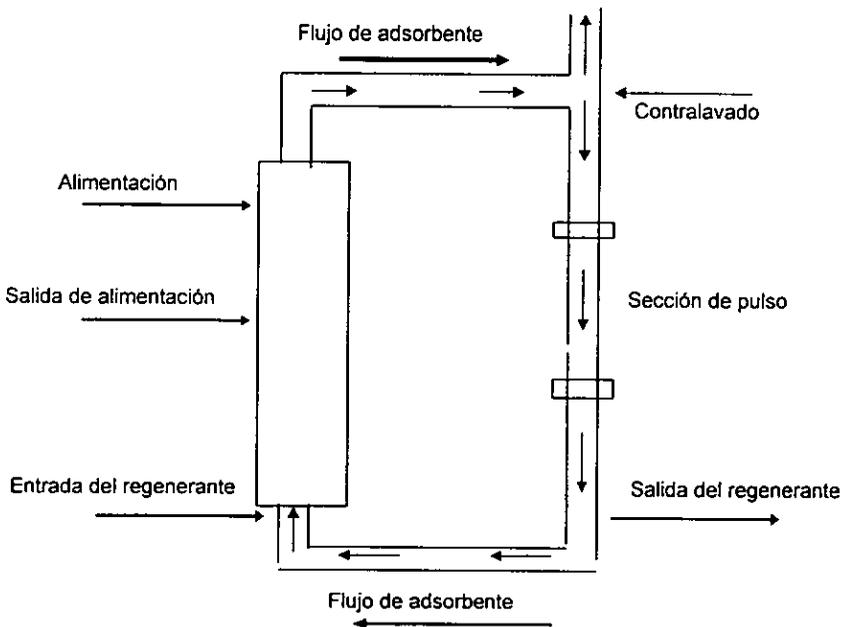


Fig. 3.10.3 Diagrama esquemático de un Sistema de Adsorción Continuo a contra corriente.

3.10.4 SISTEMAS DE ADSORCIÓN EN SERIE

Cuando la ZTM es relativamente mayor a el (LSEE) el % de adsorbente total del lecho que se usa, es pequeño, una técnica de diseño para mejorar esta situación es el uso de la operación de ajuste primario, la fig. 3.10.4 Muestra el esquema de flujo para esta condición, donde dos o más lechos adsorbentes están en serie en la corriente para tratar al mismo tiempo la corriente para tratar al mismo tiempo la corriente.

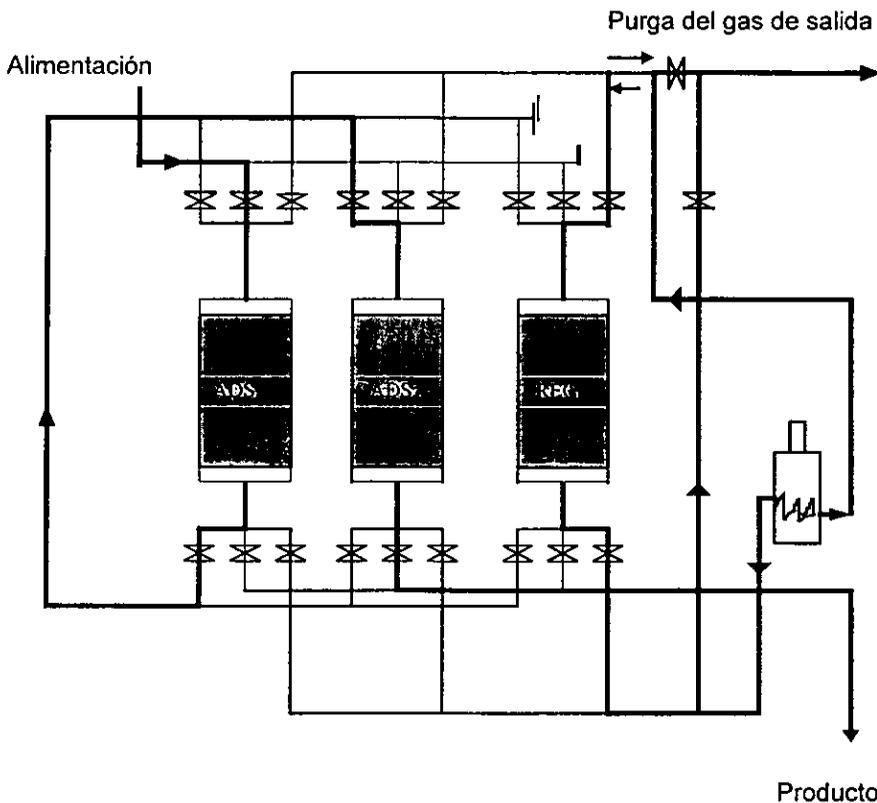


Fig. 3.10.4 Sistema de tres lechos con etapas de adsorción intercambiables

La alimentación entra primero al lecho primario y luego al lecho de ajuste el cual ha estado un tiempo menor en contacto con la corriente de proceso, desde la regeneración hasta la ZTM, permitiéndole pasar todo el camino a través del lecho primario sin permitir el punto de ruptura de la cama de ajuste. En esta forma el lecho primario puede ser totalmente agotado para la adsorción antes de que esta se retire de la línea de proceso para ser regenerado. Cuando el lecho se retira del servicio, el lecho de ajuste se coloca en posición primaria y el lecho recientemente regenerado se coloca en la posición de ajuste.

3.10.5 SISTEMAS DE ADSORCIÓN EN PARALELO

Tren en paralelo. Cuando se manejan flujos grandes el tamaño del recipiente de sorción puede ser grande a tal grado, que resulte impracticable manejarlo. Entonces llega a ser ventajoso diseñar los adsorbedores paralelos en trenes múltiples. El flujo de la alimentación es separado en partes iguales y el producto de las concentraciones son unidas nuevamente. Debido a la distribución de flujo y consideraciones de control es generalmente deseable suministrar cada uno de los trenes con un sistema independiente de regeneración. Tal configuración hace posible cerrar la porción de la regeneración de una instalación para ahorrar espacio y equipo, en general el flujo de adsorción puede cerrarse gradualmente sin disminución de su operación.

Lechos intercambiables. Otra configuración para trabajar con grandes relaciones de flujo, se hace posible cuando las relaciones de regeneración de flujo son solamente una fracción del flujo de alimentación. Todos los lechos excepto uno se configura en adsorción en flujo paralelo con el lecho impar el cual se encuentra en el modo de regeneración.²³

Este arreglo de proceso se muestra en la figura 3.10.5 Cuando un adsorbedor ha sido regenerado este regresa al servicio de adsorción y el lecho que ha estado adsorbiendo un tiempo más largo se retira del servicio para ser regenerado. Así cada lecho se intercambia a través de las posiciones.

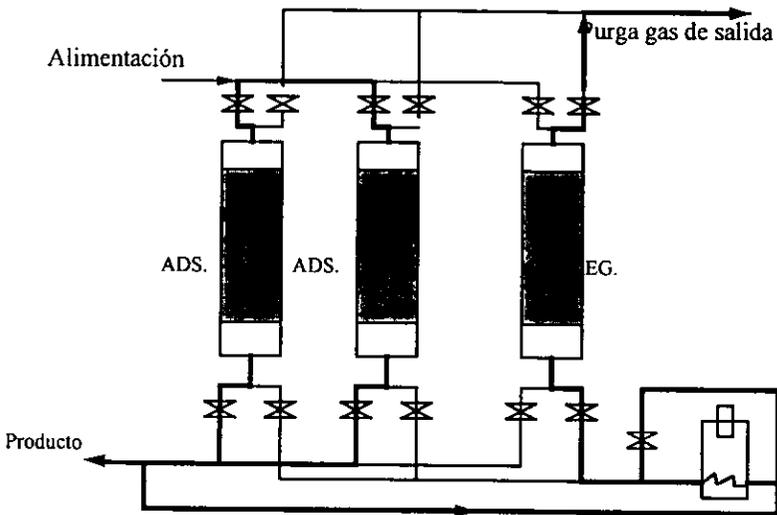


Fig. 3.10.5 Sistema de tres lechos usando dos lechos intercambiables durante la adsorción

3.11 REVERSIBILIDAD DE LA ADSORCIÓN : DESORCIÓN

La adsorción de Vander Waals es un proceso reversible y por tanto un gas adsorbido se vaporiza si su presión parcial en la fase gaseosa se reduce por debajo de su presión de vapor en la fase adsorbida. La recuperación o desorción de los gases adsorbidos puede efectuarse de las formas siguientes:

- a) Puede elevarse la temperatura del sólido hasta que la presión de vapor del gas adsorbido exceda a la presión atmosférica entonces se desprenderá el vapor adsorbato y puede recogerse a la presión atmosférica.
- b) El gas adsorbido puede separarse aplicando vacío y disminuyendo la presión total por debajo de la presión de vapor del adsorbato. Habría que suministrar calor para evitar una caída de temperatura como resultado de la evaporación el vapor de adsorbato no diluido puede recogerse entonces a esta baja presión.
- c) Puede separarse con una corriente de un gas inerte condensable por el adsorbente, manteniendo la presión parcial del gas adsorbato en la corriente del gas por debajo de la presión de equilibrio del adsorbato en el sólido. El vapor adsorbato se desprenderá mezclado con el gas inerte.
- d) Los vapores adsorbidos pueden retirarse por tratamientos con algún otro vapor que se adsorba con preferencia. Los diferentes desecadores utilizados para el secado de gases se regeneran en general pasando aire caliente por el adsorbente agotado.

3.11.1 VENTAJAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO

- La operación es relativamente simple
- Las técnicas de tratamiento están bien establecidas y los datos de operaciones a largo plazo actualmente son fácilmente disponibles
- El proceso puede tratar una amplia variedad de compuestos orgánicos para cumplir con los estándares deseados en los efluentes
- Proceso de adsorción física reversible
- La recuperación del producto es posible
- Alta eficiencia de remoción con bajas concentraciones de entrada
- El sistema es difícil que se altere cuando se usa para corrientes mezcladas

3.11.2 LIMITACIONES Y CONTRAINDICACIONES DE LA ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO

- Se generan residuos secundarios y estos pueden requerir tratamiento o disposición final
- Los costos pueden ser prohibitivamente altos para corrientes de concentraciones altas
- Algunos adsorbentes no pueden ser fácilmente regenerados resultando en un alto costo para reemplazamiento y disposición
- No recomendada para corrientes con humedad relativa mayor a 50%
- No es recomendada para corrientes que contengan cetonas

3.12 APLICABILIDAD DE LA ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO

Las unidades de adsorción pueden ser diseñadas para tratar cualquier corriente que pueda existir.

Para corrientes con altas concentraciones de COVs arriba de 10000 ppmv, se requiere la dilución antes del tratamiento.

Los lechos fijos típicamente consiguen la más alta eficiencia de remoción usualmente por arriba del 90%, para corrientes con concentración de entrada en el intervalo de 1000-5000 ppmv.

En general la adsorción con carbón activado es adecuado para los siguientes tipos de COV:

- *Aquellos con pesos moleculares entre 50 y 200 g/mol*
- *Compuestos cuyos puntos de ebullición están entre 20 y 176 ° C*
- *Hidrocarburos aromáticos y alifáticos entre C₄ y C₁₄*
- *Solventes halogenados más comunes tales como tetracloruro de carbono, dicloroetileno, clorometileno, percloroetileno y tricloroetileno*
- *Alcoholes comunes*
- *Numerosas cetonas comunes (acetona, metil etil cetona), algunos ésteres (butil y etil acetato)*

Algunos tipos de compuestos orgánicos no son adecuados para ser adsorbidos con carbón activado para fase-vapor. Estos incluyen especies que, reaccionen con el carbón, reaccionen con el vapor de regeneración, se polimerizen sobre el carbón o sean de difícil remoción por regeneración, (básicamente compuestos con alto peso molecular).

Estas especies incluyen: ácidos orgánicos, aldehídos, algunas cetonas, ésteres fácilmente hidrolizados, algunos hidrocarburos halogenados, plastificantes, resinas, hidrocarburos mayores de C₁₄, fenoles, glicoles y aminas.

Existen otros adsorbentes en el mercado que puedan ser afortunadamente usados para estos compuestos.

En la siguiente tabla 3.12 muestra algunas clases de compuestos orgánicos que son fáciles de adsorber sobre carbón.

Tabla 3.12 Compuestos orgánicos que son generalmente fáciles de adsorber

Carbón	
Solventes aromáticos	benceno, tolueno, xileno
Aromáticos polinucleares	naftaleno, bifenilos
Aromáticos clorados	clorobenceno, PCBs, DDT
Fenólicos	fenol, cresol, resorcinol
Aminas alifáticas de alto peso molecular y aminas aromáticas	anilina, diamin tolueno
Surfactantes	sulfonatos alquil benceno
Colorantes Orgánicos solubles	azul de metileno, colorantes de textiles
Combustibles	gasolina, keroseno, aceite
Solventes clorados	tetracloruro de carbono, percloroetileno
Ácidos alifáticos y aromáticos	ácidos benzoico, ácidos de alquitrán

Fuente: Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal.³¹

3.12 COSTOS DE ADSORBEDORES DE LECHO FIJO REGENERABLES

El parámetro de adimensionamiento primario para un adsorbedor es el carbón total requerido (W_c , lb).

Este parámetro determina directamente el costo de la carga inicial de carbón e indirectamente determina el tamaño y el número de los recipientes de adsorción y los equipos auxiliares tales como el sistema de ventilación.

Los requerimientos del carbón, involucran ciertas variables del sistema:

- *Tiempo de adsorción*
- *Relación de flujo volumétrico del gas residual*
- *Entrada y salida deseada de la carga de la masa del adsorbato*
- *Capacidad de trabajo (M_w) del carbón*

La capacidad de trabajo toma en cuenta la capacidad de reserva de carbón necesaria para mantener la concentración de salida abajo del límite permisible (ejemplo 25 ppmv). Dependiendo del adsorbato, el carbón y las condiciones de operación, la capacidad de trabajo puede estar en un intervalo de menos de 20% a cerca de 100% de la capacidad de equilibrio. Sin embargo una regla de dedo usada por muchos proveedores de adsorbedores es 50% de la capacidad de equilibrio (M_e).

Por ejemplo si (M_e) es 0.20 lb adsorbato/lb carbón , la capacidad de trabajo debe ser 0.10 lb/lb. En efecto esto debe doblar los requerimientos de carbón predicho por la isoterma de adsorción sola.

Para un adsorbedor operando intermitentemente la ecuación es la siguiente:

$$W_c = (W_{ad})(t_a) / m_w$$

Donde W_c = Requerimiento del carbón (lb) para un adsorbedor intermitente
 W_{ad} = Carga de adsorbato de entrada (lb/hr)
 t_a = Tiempo de adsorción (hr)
 m_w = Capacidad de trabajo (lb de adsorbato/lb carbón)

Katari V. (1987), nos muestra las correlaciones que obtuvo a partir de datos proporcionados de proveedores para adsorbedores de lecho fijo regenerables de acero al carbón, con el requerimiento de peso total de carbón y de estas correlaciones se puede obtener estimados aproximados de los costos de adsorbedores de este tipo. Estos precios (en diciembre de 1988) dan la siguiente curva de regresión.

$$P(\$) = 129 (W_c)^{0.848}$$

Donde $350 \leq W_c, \text{ lb} \leq 14000$

W_c = peso del carbón total

Este peso de carbón corresponde a grosso modo a la relación de flujo de gas residual de 700 y 25000 scfm respectivamente.

Cada uno de estos precios incluye el recipiente del adsorbedor, el carbón, condensador decantador, sistema de ventilación y motor, ventilación de enfriamiento del lecho bajo y motor, instrumentación y control y ductos internos. No se incluye el costo de ningún calentador (para la generación de vapor) ni monitor de emisiones.

Otra correlación desarrollada de precios escalonados de abril a junio de 1988 en dólares, para otro intervalo de la relación de flujo de gases residuales es dada a continuación:

$$P(\$) = 32.8(Wc)^{0.8}$$

Donde $14000 \leq Wc \leq 222000$

Basado en este intervalo de Wc la relación de flujo correspondiente es de >25000 a 500000 scfm. Cada uno de los precios anteriores incluye el mismo equipo como los precios de los adsorbedores empacados.

Una vez obtenido el costo del equipo de adsorción se puede estimar los costos totales de capital, en la tabla 3.13 se muestra un método para determinar la inversión total para un adsorbedor de lecho fijo como un porcentaje de costos de equipo, el cual varía con el tipo de instalación.

Tabla 3.12 Costos de capital estimado típicos aplicable a adsorbedores de lecho fijo

Costos	Factor de costo
Costos directos	
1) Costo de equipo comprado	
Adsorbedor y equipo auxiliar	1.00A
Instrumentación y controles	0.10A
Impuestos y flete	0.08A
Costo total del equipo comprado	B = 1.18A
2) Costos directos de instalación	
Cimentaciones y soportes	0.08B
Instalación y manejo	0.20B
Eléctrico	0.08B
Tubería	0.05B
Aislamiento y pintado	0.03B
Preparación del sitio y Edificación	Como requerido
Costos directos de instalación totales	0.44B + SP + Edif.
Costos indirectos de instalación	
Ingeniería y supervisión	0.10B
Derechos de construcción y gastos de campo	0.15B
Arranque y desarrollo de pruebas	0.03 B
Contingencias	0.03B
Total de costos directos e indirectos	1.75B + B + Edif.

Fuente: Process Engineering and Design for Air Pollution Control.¹⁷

CAPITULO 4
PROCESO DE INCINERACIÓN

4.1 INCINERACIÓN

La incineración es una técnica en la cual un líquido, sólido o gas se oxida (quema) a altas temperaturas formando productos de combustión, primariamente dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O).

La incineración es un proceso de oxidación controlada, técnica usada para la destrucción de emisiones de vapores de COVs, de gases residuales industriales.^{37, 38}

4.2 CONSIDERACIONES FUNDAMENTALES DEL PROCESO

Es común que la corriente residual para ser quemada, sea una mezcla compleja de compuestos orgánicos en lugar de un componente simple.

Esta mezcla típica se analiza para determinar el contenido de carbón, hidrógeno, oxígeno y otros elementos de tal forma que se puede desarrollar una fórmula empírica la cual represente la mezcla.

La combustión de tal mezcla de compuestos orgánicos que contenga, carbono, hidrógeno, oxígeno se puede escribir como una reacción exotérmica total;



Los productos de una combustión completa CO₂ y H₂O generalmente se consideran ser menos inconvenientes que los componentes residuales, por tanto el realizar la incineración es un método atractivo de disposición de desechos.

La parte más importante del sistema de incineración es la cámara de combustión en la cual la corriente residual, conteniendo COVs se quema o reacciona de acuerdo a la relación (4.1).

La temperatura del gas residual en la entrada es generalmente más baja que la requerida para la combustión, se debe de abastecer de energía al incinerador para elevar la temperatura.

Rara vez es la energía liberada de la combustión del total de orgánicos COV y otros en la corriente de gas residual, es suficiente para elevar su propia temperatura a la temperatura deseada del reactor. Un combustible auxiliar tal como gas natural puede ser suministrado.³⁸

La mayoría de los gases industriales que contienen COVs son mezclas diluidas de gases combustibles en aire. En algunas aplicaciones tales como los procesos de oxidación por aire la corriente del gas residual es deficiente en oxígeno. Dependiendo del contenido de oxígeno de la corriente residual, debe requerirse aire auxiliar para quemar el total de contenido orgánico del gas residual y también de cada combustible auxiliar que ha sido suministrado.

La concentración del gas combustible en la corriente de gas residual juega un papel integral en el diseño y operación de un incinerador.³⁸

4.3 PARÁMETROS DEL PROCESO DE INCINERACIÓN

Tres parámetros: Temperatura, tiempo de residencia y turbulencia tienen un efecto interrelacionado sobre la operación correcta de combustión final. Para obtener buenas relaciones de oxidación y una liberación del contenido de calor total de los productos de combustión, es necesario mantener por suficiente tiempo de residencia a temperaturas de combustión de 38°C o más por encima de la temperatura de ignición.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Posteriormente las condiciones de flujo turbulento deben mantenerse en el incinerador para una buena mezcla de los productos de combustión de los COVs combustibles que vienen en el influente, tal que deben alcanzarse a través de la homogeneidad de elementos de combustión (COV y oxígeno).³⁹

El tiempo y la temperatura afectan la combustión en gran parte, de la misma manera como la temperatura y la presión afectan el volumen de un gas. Con una mayor temperatura, se puede alcanzar un tiempo corto de residencia y puede realizarse el mismo grado de oxidación que con grandes tiempos de residencia permiten el uso de bajas temperaturas. El seleccionar entre altas temperaturas y grandes tiempos de residencia esta basado sobre consideraciones económicas. Los tiempos largos de residencia implican usar una cámara larga de combustión, resultando en un alto costo de operación.

Aumentando la temperatura de operación se incrementa el uso del combustible el cual también se suma a los costos de operación.

El costo de combustible es el mayor gasto de operación para muchos incineradores. Dentro de ciertos límites, bajando la temperatura y volumen del gas, para incrementar el tiempo de residencia, puede ser un método costo-efectivo alternativo de operación.

Un mezclado apropiado es importante en el proceso de combustión por dos razones;

- para que una combustión completa ocurra cada partícula del residuo y combustible debe entrar en contacto con el aire (oxígeno). Si no reaccionó el residuo y el combustible serán emitidos a la atmósfera.
- No todo el combustible y la corriente residual es capaz de tener contacto directo con la flama del quemador.

En muchos incineradores una porción de la corriente residual puede derivarse de la flama y para ser mezclada en algún punto corriente abajo del quemador con el producto caliente de combustión.

Si las dos corrientes no están completamente mezcladas, una porción de la corriente residual no reaccionará y la combustión incompleta puede ocurrir. Un número de métodos están disponibles para mejorar el mezclado del aire y la corriente residual. Algunos de estos incluye el uso de baffles refractarios, quemadores tipo remolino, baffles de placas , etc.

El proceso de mezclado de la flama y corriente residual para obtener una temperatura uniforme para descomposición de residuos es la parte más difícil en el diseño del incinerador.

El oxígeno es necesario para que ocurra la combustión. Para obtener una combustión completa de un compuesto, un suministro de oxígeno suficiente debe darse para convertir todo el carbón a CO_2 . Esta cantidad de oxígeno es referida como la estequiométrica o cantidad teórica. Si una cantidad insuficiente de oxígeno es proporcionada, la mezcla se le conoce como rica, es decir no hay suficiente oxígeno para combinarse con todo el combustible y de esta forma la combustión incompleta ocurrirá. Si una cantidad estequiométrica mayor de oxígeno se proporciona, la mezcla es referida como pobre.

El oxígeno para el proceso de combustión es suministrado usando aire. Ya que el aire es esencialmente 79% es nitrógeno y 21% es oxígeno, grandes volúmenes de aire se requieren a diferencia de que si fuera usado oxígeno puro.⁴⁰

Típicamente los parámetros de combustión elementales para el diseño de un incinerador se establecen empíricamente y no se incluyen cálculos en su estimación. De las tres T_s , el tiempo y la turbulencia, la razón de flujo de aire son fijados por el diseño del incinerador y solamente la temperatura puede ser significativamente controlada.

El tipo de COV presente en el gas residual generalmente determina la temperatura de combustión que se requiere para la destrucción de este. Bajas o altas temperaturas de combustión pueden usarse dentro de una extensión limitada, con correspondientes variaciones en el tiempo de residencia. Las posibilidades de variar estos parámetros, son limitados porque la temperatura de combustión no siempre esta arriba de la temperatura de ignición.³⁹

4.3.1 LÍMITES DE FLAMABILIDAD

Numerosos gases industriales incinerados son mezclas diluidas de COVs, aire y gases inertes, su contenido de COV es bajo y generalmente su contenido de oxígeno excede el requerido para la combustión completa de ambos, del COV y del combustible auxiliar. Un punto importante de la incineración como una técnica de control para gases residuales depende de la flamabilidad del COV involucrado.¹⁷

La flamabilidad esta caracterizada por dos límites: El limite bajo explosivo (LEL) y el límite superior explosivo (UEL). Estos límites representan respectivamente la cantidad más grande y la más pequeña de COVs los cuales mezclados con aire deberán quemarse sin una continua aplicación de calor externo.

Para evitar explosiones potenciales, el contenido de COV de gases residuales industriales liberados a la atmósfera están normalmente fuera de los límites de flamabilidad.

En la tabla 4.3.1 muestra algunos límites de flamabilidad para orgánicos seleccionados en aire (289 K y 1013 KPa).

Por razones de seguridad, su composición esta típicamente limitada abajo del 25% y esto raras veces excederá el 50% del LEL . Esto ha sido empíricamente determinado que, sobre la combustión que, la mayoría de COVs libera aproximadamente 50 Btu/scf de gas residual si su concentración es al 100% de el LEL entonces el contenido de COV de un gas residual es menos que 25% LEL, el límite superior seguro para incineración, deban tener un contenido de calor potencial menor de 13 BTU/ scf.

La combustión de cada 1% de LEL de el COV puede elevar la temperatura de un pie cúbico del gas residual a 27°F basado sobre la capacidad de calor de 0.018 Btu/ft³ °F para aire seco.

Esta relación empírica puede ser usada haciendo observaciones cualitativas para determinar si un dado gas residual puede ser incinerado y también pueden ser usados para hacer estimaciones rápidas y aproximadas de los requerimientos de combustible auxiliar.³⁹

En la tabla 4.3.2 Se muestra el contenido de calor de hidrocarburos a su límite bajo explosivo.

La clave de cada sistema de incineración es controlar la cantidad de COVs liberados al ambiente. El desarrollo de un equipo de control tal como el incinerador puede ser descrito por una eficiencia de control definida de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Eficiencia de control} = \frac{\text{Relación de masa de entrada de COV} - \text{Relación de masa de salida de COV}}{\text{Relación de masa de entrada de COV}}$$

Es importante notar que la combustión incompleta de la entrada de COV puede resultar en la formación de otros COVs que originalmente no estaban presentes.³⁹

Tabla 4.3.1 Límites de flamabilidad para orgánicos seleccionados en aire
(298 K y 101.3 KPa)

Compuesto	LEL %/ VOLUMEN	UEL %/ VOLUMEN
Acetaldehído	4.0	6.0
Acetona	2.6	12.8
Acetonitrilo	4.4	16.0
Benceno	1.3	7.1
n-Butano	1.9	8.5
n-butanol	1.4	11.2
Butil ACetato	1.7	7.6
Disulfido de carbono	1.3	50.0
Clorobenceno	1.3	7.1
Ciclohexano	1.3	8.0
Dietilamina	1.8	10.1
Etano	3.0	12.5
Etanol	3.3	19.0
Etil Acetato	2.2	11.0
Oxido de Etileno	3.6	100
Heptano	1.0	6.7
Hexano	1.1	7.5
Isobuteno	1.8	10.0
Isopenteno	1.4	7.6
Isopropanol	2.0	12.0
Metano	5.4	15.0
Metanol	6.7	36.0
Metilacetato	3.1	16.0
Metilciclohexano	1.2	6.7
Octano	1.0	6.5
Pentano	1.5	7.8
Propano	2.2	9.5
Tolueno	1.2	7.1
Tricloroetileno	12.5	90.
m-p-Xileno	1.1	7.0
o-Xileno	1.0	6.0

Fuente: Process Engineering and design for Air Pollution Control.¹⁷

Tabla 4.3.2 Contenido de calor de hidrocarburos a su limite bajo explosivo.

Hidrocarburo	LEL (Vol.%)	Contenido neto de calor (Btu / scf)
Alcanos		
Metano	5.0	44.3
Etano	3.0	47.6
Propano	2.1	47.7
n-Butano	1.8	53.2
n-Pentano	1.4	51.0
n-Hexano	1.2	51.9
n-Heptano	1.05	52.8
n-Octano	0.95	54.0
n-Nonano	0.85	54.1
n-Decano	0.75	52.9
Alquenos		
Etileno	2.7	39.7
Propileno	2.4	51.4
1-Buteno	1.7	48.0
cis-2-Buteno	1.8	50.7
isobutileno	1.81	50.6
3-metil-1-buteno	1.5	52.5
Aromáticos		
Benceno	1.3	45.8
Tolueno	1.2	50.3
Etilbenceno	1.0	48.8
o- Xileno	1.1	53.5
m-Xileno	1.1	53.5
p-Xileno	1.1	53.5
Cumeno	0.88	48.9
Ciclopenteno	1.5	51.7
Ciclohexeno	1.3	53.3
Metilciclohexeno	1.1	52.5
Etilciclohexeno	0.95	51.9

Fuente: Perry, R.H. Chemical Engineers' Handbook.⁴¹

4.4 EQUIPO DE INCINERACIÓN

Existen numerosos diseños diferentes de incineradores, los más comunes o comercialmente usados son el incinerador térmico y el catalítico.

Ambos incineradores emplean un proceso similar de combustión, diseño de procesamiento y equipo.

El tópico de la incineración térmica podrá posteriormente dividirse basándose sobre el tipo empleado de recuperación de calor, regenerativo o recuperativo.

4.5 INCINERADOR TÉRMICO

El incinerador térmico en algunas veces llamado de flama directa, o de quemadores, depende del contacto entre el contaminante y la temperatura de la flama de combustión para oxidar los contaminantes.

La fig.4.5 Muestra un esquema de un incinerador térmico. Generalmente estos sistemas consisten de una cámara refractaria, uno o más quemadores, un sistema de control de temperatura y un equipo de recuperación de calor.

Un diseño de un incinerador térmico eficiente deberá dar tiempos adecuados de residencia para una combustión completa, una temperatura suficientemente alta para destrucción de COVs y velocidades adecuadas para asegurar un mezclado sin extinción de la combustión.

El tipo de quemadores empleado y su arreglo afecta las relaciones de combustión y tiempo de residencia.

Los tiempos de residencia para estos incineradores están en el orden de 0.5 - 1.0 segundos, en un rango de temperaturas de 650 a 870 °C.²⁵

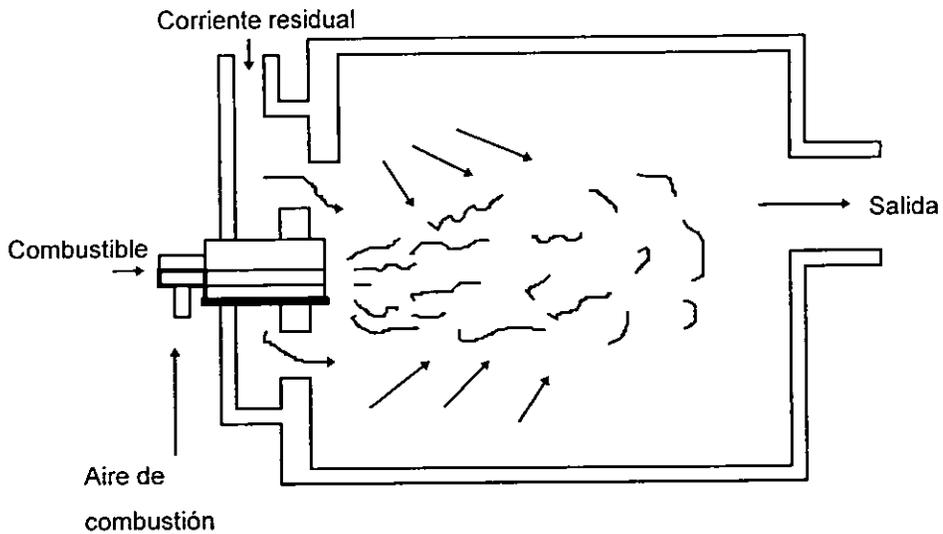


Figura 4.5 Esquema de un incinerador térmico

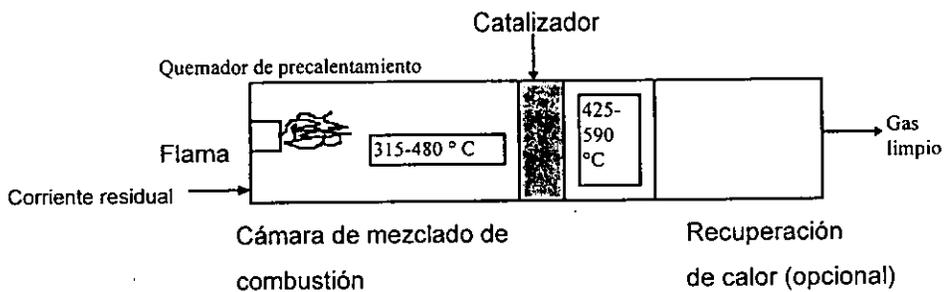


Figura 4.6 Esquema de un incinerador catalítico

4.5.1 VENTAJAS DE LA INCINERACIÓN TÉRMICA

- Concepto de operación simple
- Casi completa destrucción de contaminantes
- No generación de residuos líquidos o sólidos residuales
- Bajos requerimientos de mantenimiento
- Relativamente bajo costo de capital inicial
- Los incineradores térmicos pueden ser usados para tratar una amplia variedad de corrientes de contaminantes conteniendo COVs
- El incinerador térmico no es tan sensitivo a fluctuaciones en concentraciones de COV y características de corrientes de aire, como otras técnicas de incineración

4.5.2 LIMITACIONES Y CONTRAINDICACIONES

- La principal desventaja de el incinerador térmico es típicamente el alto costo del combustible. Para un sistema de 20000-cfm este puede estar en un intervalo de 25000 a 225000 dólares por año dependiendo del contenido de orgánicos de la corriente de venteo y el grado de recuperación del calor
- Las corrientes muy diluidas de aire con menos de 20 ppmv pueden requerir combustible adicional para mantener la temperatura de combustión necesaria, las cuales usualmente se encuentran entre 540 Y 815 °C
- Si no existe un control eficiente de la combustión se pueden generar otros contaminantes^{32, 49}
- El incinerador térmico no es apto para tratar corrientes que exhiben generalmente altas fluctuaciones de relaciones de flujo, debido a una mezcla pobre puede ocurrir la combustión incompleta, por consiguiente bajo un flujo estable el incinerador térmico exhibe generalmente eficiencias de destrucción de 98%

4.6 INCINERACIÓN CATALÍTICA

La incineración catalítica es un proceso de incineración en el cual usa un catalizador para incrementar la relación de oxidación de residuos a menor temperatura a diferencia del proceso de incineración térmica convencional. La fig. 4.6 Muestra un esquema de un incinerador catalítico.

Un proceso de incineración catalítico siempre requiere una temperatura de oxidación menor de (537°C) que la temperatura de incineración térmica que es mayor que (760°C).³¹

4.6.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso de incineración catalítica básico se presenta en la fig. 4.6.1, El incinerador puede ser una unidad de lecho fijo fig. 4.6.1a o lecho fluidizado, fig.4.6.1b.

La corriente residual junto con el aire de combustión se introducen dentro del lecho catalítico donde la reacción de oxidación se lleva acabo. Un sistema completo pueden incluir sistemas de control de recuperación de calor y un sistemas de control de contaminación del aire.³¹

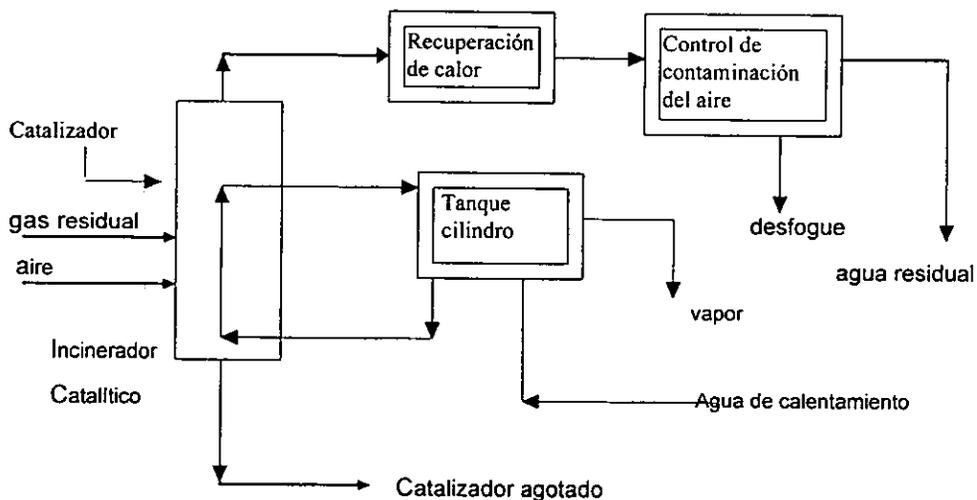
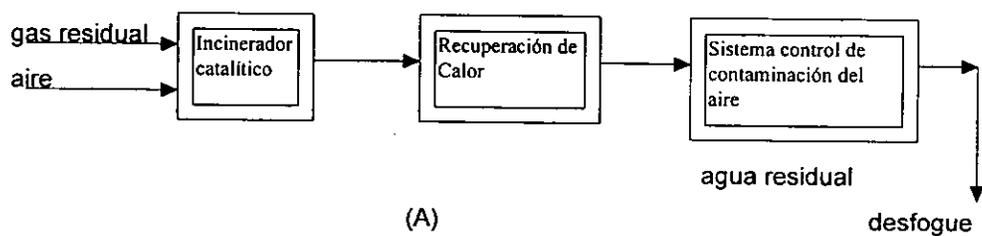
4.6.2 CONSIDERACIONES DE DISEÑO

Los parámetros de diseño importantes para un incinerador catalítico incluye la velocidad del gas superficial, el catalizador usado, la geometría del soporte del catalizador, la forma del elemento del catalizador, la profundidad del lecho del catalizador, el tipo de composición de la corriente residual y la temperatura de la incineración.^{31, 34}

Fig. 4.6 Sistemas de incineración catalítica

A) Incinerador lecho fijo

B) Incinerador de lecho fluidizado



4.6.3 INCINERADOR CATALÍTICO DE LECHO FIJO

En este sistema el catalizador se deposita en un bloque sólido conteniendo canales paralelos que no se interceptan, alineados en la dirección del flujo del gas , los catalizadores monolitos ofrecen las ventajas de mínimo desgaste debido a la exposición y contracción térmica durante el inicio y término de operación y a una baja caída de presión total.

Un segundo diseño es el reactor simple de lecho empacado en el cual las partículas del catalizador peletizado se soportan en charolas no profundas a través de las cuales pasan los gases.

4.6.4 INCINERADOR CATALÍTICO DE LECHO FLUIDIZADO

Un tercer diseño de reactor que se usa para el contacto de gas con el sólido es el lecho fluidizado debido al rápido mezclado de los lechos fluidizados estos tienen mucho mayor velocidad de transferencia de calor de partícula a partícula que los que existen en unidades de lecho fijo.³⁸

4.6.5 VENTAJAS DE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA

La oxidación catalítica ofrece ciertas ventajas sobre la oxidación térmica puesto que la relación de oxidación se realiza típicamente a temperatura entre 205 y 425°C y a un tiempo de residencia de menos de un segundo.

- Bajas temperaturas de operación
- Bajos requerimientos de combustible auxiliar
- Capacidad de operar las corrientes con bajo contenido de oxígeno
- Baja formación de NOx en el proceso de combustión porque menos combustible es quemado
- Beneficios económicos y operacionales en las unidades tanto pequeñas como grandes
- Bajos costos de mantenimiento

4.6.6 LIMITACIONES Y CONTRAINDICACIONES DE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA

- Deactivación del catalizador a través del tiempo (por envenenamiento)
- Los costos de capital que son alrededor de 40% más altos que aquellos de incineradores térmicos
- Inhabilidad para manejar orgánicos halogenados
- No recomendada para gases residuales conteniendo cantidades significantes de material particulado que no puede ser vaporizado

4.7 COSTOS DE INCINERADORES TÉRMICOS Y CATALÍTICOS

La velocidad de los flujos de gas residual combustible y requerimientos de combustible auxiliar son los parámetros de adimensionamiento más importantes para los incineradores térmicos y catalíticos. El primero determina el tamaño del equipo y el costo donde este último comprende la mayor parte de los costos anuales de operación y mantenimiento.

A continuación se presenta una metodología general para desarrollar una estimación de costos de capital (Abril 1986 dólares) para sistemas de incineración térmica y catalítica. La precisión del estudio de estimación de costos es de $\pm 30\%$.

En este método el costo total del equipo del sistema comprado, es la base por la cual los factores predeterminados se aplican, para estimar los costos directos e indirectos de instalación del sistema. Muchos incineradores térmicos y catalíticos manejando relaciones de flujo de gases residuales superiores a 30000 scfm generalmente son vendidos como unidades empacadas.

En general un sistema de incineración típico puede incluir los siguientes componentes:

1. Unidad de combustión y quemadores
2. Lecho del catalizador
3. Intercambiador de calor
4. Ventilador y motor
5. Instrumentación y control
6. Alrededor de 3 a 4 m de chimenea para desfogue
7. Filtro mezclador para distribuir el flujo de gas

Los costos son para los incineradores térmicos y catalíticos empacados, escalados en dólares a junio de 1988.

Estos incineradores incluyen todo el equipo anteriormente mencionado y son diseñados para combustión de corrientes de COVs diluidas < 25% del límite inferior explosivo a una atmósfera de presión y 815 °C de temperatura de combustión (térmica) y 330 °C temperatura de precalentamiento catalítico.

El precio del incinerador térmico se obtiene de unas curvas ajustadas de la siguiente ecuación:

$$P(\$) = aQs^b \quad (4.7.1)$$

Donde Qs= relación de flujo de gas combustible scfm

a , b = son parámetros de regresión cuyos valores dependen sobre la eficiencia del intercambiador de calor.

El precio del incinerador catalítico se ajusta a una ecuación diferente:

$$P(\$) = \exp (a + bQs) \quad (4.7.2)$$

Las ecuaciones 4.7.1 y 4.7.2 son solamente válidas para relaciones de flujo entre 5000 y 50000 scfm.³⁷

Tabla 4.7 Parámetros de las ecuaciones de precios de incineradores térmicos y catalíticos

% de eficiencia de intercambio de calor	Parámetros de a	regresión b
Incineradores térmicos		
0	3120	0.360
35	4760	0.375
50	4920	0.389
70	5690	0.408
Incineradores catalíticos		
0	11.3	3.57xE-05
35	11.6	3.42xE-05
50	11.7	3.54xE-05
70	11.8	3.64xE-05

Fuente: Journal of the Air Pollution Control Association.³⁷

4.7.1 INVERSIÓN TOTAL DEL CAPITAL PARA INCINERADORES

La inversión total del capital para un incinerador como un porcentaje de costos de equipo varía con el tipo de instalación. El tipo de instalación de incineración es una consideración importante, para muchas operaciones industriales no químicas tales como secado en hornos, actividades de pintado, operaciones de impresión y revestimiento y otros procesos donde los incineradores son comúnmente usados para control de COV de gases.

Para incineradores la inversión del capital total varía de un pequeño porcentaje cerca del 110% a más de 200% del costo total del equipo comprado. La tabla 4.7.1 presenta un costo de capital estimado típico aplicable para instalaciones de ambos sistemas de incineración térmico y catalítico.

Tabla 4.7.1 Inversión total de capital para incineradores

Costo	Factor de costo
Costos directos	
1) Costo de equipo comprado	A
Instrumentación y control	0.1A
Impuestos	0.03A
Flete	<u>0.05A</u>
Costo total de equipo comprado	B = 1.18A
2) Costo directo de instalación	
Cimentaciones y soportes	0.08B
Instalación y manejo	0.14B
Eléctrica	0.04B
Tubería	0.02B
Aislamiento	0.01B
Pintado	0.01B
Preparación del sitio y edificación (P.S. y EDF)	<u>Como requerido</u>
Costos directos de instalación total	0.30B + P.S. + EDF
Costo directo total	1.30B + P.S. + EDF
Costos indirectos	
Ingeniería y supervisión	0.10B
Construcción y gastos de campo	0.5B
Derechos de construcción	0.1B
Arranque	0.2B
Desarrollo de pruebas	0.1B
Contingencias	<u>0.3B</u>
Costos indirectos totales	0.31
Total de costos directos e indirectos = Inversión del capital total	1.61B + P.S. EDF

Fuente: JAPCA. ³⁷

4.7.2 ESCALAMIENTO DE COSTOS DE EQUIPO

Numerosos datos de costos de equipo disponibles son de ciertos meses o años pasados, estos datos pueden ser ajustados por efecto de la inflación. La extrapolación de costos de equipo a datos anteriores es posible usando los índices de costos publicados.

Los índices conocidos como Vatak Air Pollution Control Cost Index (VAPPCCI) pueden ser usados para escalar costos de la base inicial hasta el primer cuarto de 1994 o el más reciente. Con los datos de índices de costos, el costo anticipado puede ser obtenido usando la siguiente ecuación.⁴⁶

$$\text{Costo nuevo} = \text{Costo anterior} \left(\frac{\text{Índice nuevo}}{\text{Índice anterior}} \right)$$

A continuación se presenta una tabla que muestra los índices de costos para equipos de incineración térmico y catalítico así como para adsorbedores de carbón.

Tabla 4.7.2 Precios relativos de equipo de control: 1989 - 1994

Precio relativo (1^{er} cuarto 1989 = 100)

Año	Cuarto	Incinerador catalítico	Incinerador térmico
1989	1 ^o	100.0	100.0
	2	100.3	100.7
	3	100.4	101.0
	4	100.9	101.8
1990	1 ^o	102.7	106.9
	2	103.0	108.1
	3	103.8	108.2
	4	104.2	109.3

Año	Cuarto	Incinerador catalítico	Incinerador térmico
1991	1°	106.8	112.6
	2	107.0	112.7
	3	107.1	112.8
	4	107.1	113.3
1992	1°	100.2	115.3
	2	100.2	115.6
	3	100.2	115.7
	4	100.2	115.8
1993	1°	104.2	117.9
	2	104.2	118.3
	3	104.2	118.3
	4	104.2	118.5
1994	1°	106.7	120.5
		+ 6.7	+ 20.5

Tabla 4.7.3 Vatavuk Índice de costos para equipos de control de contaminación del aire (VAPCCI)

(1° cuarto 194 + 100.0)

Equipo de control	2° cuarto '94	3° cuarto '94	4° cuarto '94	1° cuarto '95	2° cuarto '95
Adsorbedores de carbón	100.9	101.1	102.7	106.6	110.2
Incinerador catalítico	101.2	102.9	103.7	105.5	108.5
Incinerador térmico	100.9	101.7	102.6	104.2	105.5

Fuente: Chemical Engineering. ⁴⁷

CAPITULO 5
LEGISLACIÓN DE EMISIONES DE VOCs

5.1 LEGISLACIÓN EN MATERIA DE EMISIONES A LA ATMOSFERA DE COVs

La gestión y regulación de las actividades que inciden sobre el medio ambiente en nuestro país han sido responsabilidad de diferentes autoridades de estado. La Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP) se estructuró en diciembre de 1994 como el sector encargado a nivel federal de atender los asuntos relacionados con la contaminación ambiental, la conservación de los ecosistemas y los recursos naturales, la actividad pesquera , el manejo y regulación del agua.

Las funciones de esta Secretaría son apoyados por el Instituto Nacional de Ecología (INE), quien tiene a su cargo la planeación normatividad y expedición de autorizaciones en materia ecológica así como la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) quien tiene a su cargo la inspección y vigilancia correspondientes.

5.2 NORMAS DE CALIDAD DEL AIRE Y SALUD AMBIENTAL

Las normas de calidad del aire fijan valores máximos permisibles de concentración de contaminantes, con el propósito de proteger la salud de la población en general y de los grupos de mayor susceptibilidad en particular, para lo cual se incluye un margen adecuado de seguridad.

Además de su importancia como precursores fotoquímicos los compuestos orgánicos volátiles son de especial preocupación debido a su alta toxicidad en los seres humanos. En México aun no se implanta un programa continuo y de amplia cobertura de análisis atmosférico de COVs.^{48, 49}

No existen normas oficiales en relación con el nivel máximo permisible de hidrocarburos en la atmósfera; pero a diferencia de otras clases de gases orgánicos reactivos están sujetos a regulación debido a que contribuyen en la formación del ozono.

Se sabe que la relación entre las concentraciones atmosféricas de NOx y COVs con las concentraciones resultantes de ozono no es lineal; tampoco lo es la relación entre las emisiones en volumen de contaminantes y las concentraciones observadas de ozono. El análisis de la relación existente entre las concentraciones de ozono y las emisiones de precursores se torna aún más complejo por el hecho de que cuando se habla de hidrocarburos (HC) o compuestos orgánicos volátiles (COVs), se habla de numerosas sustancias de diversa reactividad y diferentes potenciales de formación de ozono. Asimismo debe considerarse que el resultado final depende substancialmente de las condiciones atmosféricas.⁴⁹

En México todavía no se establecen normas oficiales que regulen las emisiones de COVs, a excepción de las normas vigentes que se verán más adelante, así como tampoco se han fijado criterios de calidad del aire para estos compuestos por lo que su regulación futura será muy importante para la estrategia de control de ozono.⁴⁸

5.3 ASPECTOS DEMOGRÁFICOS, URBANOS Y AMBIENTALES DE CARACTER GENERAL

La siguiente información de forma general nos muestra datos existentes de las cinco ciudades más pobladas del país en términos de su población, parque vehicular, planta industrial y capacidad instalada para el monitoreo atmosférico.

Tabla 5.3.1 Comparación de la población, parque vehicular y número de industrias entre la ZMVM, ZMG, ZMM, ZMVT y CJ

	ZMVM	ZMG	ZMM	ZMVT	CJ
Población millones de habitantes	15.4	3.1	2.6	0.8	0.8
Parque vehicular	2,720,000	638,000	645,000	225,000	380,000
Industria grande	1,750	240	660	103	135
Industria pequeña y mediana	33,250	8,260	8,840	2,263	243
Número de estaciones de monitoreo	32	8	5	7	5

Fuente: Primer informe sobre la calidad del aire en ciudades Mexicanas.⁴⁹

ZMVM: zona metropolitana del Valle de México

ZMVT: zona metropolitana del Valle de Toluca

ZMM: zona metropolitana de Monterrey

ZMG: zona metropolitana de Guadalajara

CJ: Ciudad Juárez

El inventario es un instrumento estratégico de gestión ambiental ya que permite identificar quienes son los agentes productores de contaminación y evaluar el peso específico de cada uno de los factores

En la tabla 5.3.2 Se presenta la información disponible del inventario agregado de emisiones para las ciudades más importantes en México.

Se puede observar que de los datos del inventario de emisiones los valores reportados de hidrocarburos son mayores a las emisiones de óxidos de nitrógeno para los datos disponibles. Ejemplo en el inventario de emisiones de la ZMVT 1996 (ton / año y porcentaje en peso por contaminante) se puede observar que el 7.3% de HC corresponde a la industria, el 34.7% a los servicios y el 58% al transporte y el total del inventario de emisiones da un valor de 21,389 ton / año de NOx y 46,481 de HC para esta zona.⁴⁹

La emisión de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, es una situación típica de ciudades con un elevado nivel industrial y tráfico vehicular.

La contaminación por ozono se reconoce como crítica en el Valle de México, ya que se excede su nivel permisible la mayor parte del año. Según el Instituto Mexicano del Petróleo la función de los NOx tiene mayor importancia en el proceso de formación de ozono, en comparación a los hidrocarburos, de ahí que las medidas del Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México (PROAIRE), tengan un carácter prioritario para el control de NOx, sin descuidar las de hidrocarburos.

**Inventario de emisiones de la ZMVM 1994
(ton/año y porcentaje en peso por contaminante)**

	Partículas		SO2		CO		NOx		HC		Total	
	Ton/año	%	Ton/año	%	Ton/año	%	Ton/año	%	Ton/año	%	Ton/año	%
Industria	6.385	1,4	26.051	57	8.696	0,4	31.520	25	33.099	3,1	105.724	3
Servicios	1.077	0,2	7.217	16	948	0,1	5.339	4	398.433	38,9	413.014	10
Transporte	18.842	4,2	12.200	27	2.348.497	99	91.787	71	555.319	54,1	3.026.645	75
Suelos y vegetación	425.337	94,2							38.909	3,8	464.246	12
Total	451.614	100	45.468	100	2.358.141	100	128.646	100	1.025.760	100	4.099.629	100

**Inventario de emisiones de la ZMVT 1996
(ton/año y porcentaje en peso por contaminante)**

	Partículas		SO2		CO		NOx		HC		Total	
	Ton/año	%	Ton/año	%	Ton/año	%	Ton/año	%	Ton/año	%	Ton/año	%
Industria	1.253	1	8.667	82	203	0,1	2.188	10	3.406	7,3	15.717	3
Servicios	15	n.s	206	2	159	0,1	62	0,3	16.108	34,7	16.550	4
Transporte	2.396	2	1.649	16	268.380	99	19.139	88	26.967	58	318.531	68
Suelos	1.197.111	97									119.711	25
Total	123.375	100	10.522	100	268.742	100	21.389	100	46.481	100	470.509	100

Fuente: Primer informe sobre la calidad del aire en ciudades Mexicanas

Tabla 5.3.3 Inventario de emisiones para el Valle de México-1994

Porcentaje en peso por contaminante

Sector	PST	SO ₂	CO	NOx	HC
Industria	1.4	57.3	0.4	24.5	3.2
Servicios	0.2	15.9	0.1	4.2	38.9
Transporte	4.2	26.8	99.5	71.3	54.1
Vegetación y suelos	94.2	0.0	0.0	0.00	3.8
Total	100	100	100	100	100

Fuente: Informe anual de la calidad del aire 1996 ZMCM.⁴⁹

Como se señala el transporte es responsable de la mayor emisión de NOx (71%) y de los HC (54%) a la atmósfera del Valle de México, dentro de este sector, los autos particulares ocupan los niveles más altos de emisión de ambos contaminantes. Dentro del 24.5% de NOx que aporta el sector industrial anualmente la generación de energía eléctrica representa su fuente más significativa, seguida de la industria mineral no metálica. Por otra parte, la cantidad de emisiones debidas a HC es significativamente inferior para el sector Industrial comparada con los otros tipos de fuentes de emisión. En el caso de la elevada emisión de HC en los servicios ésta, se debe en mayor proporción al mercadeo y distribución del gas LP.^{49, 60}

Pero no por este hecho el control de emisiones industriales se le debe de dar poca importancia, en consecuencia se debe impulsar el control de emisiones industriales para disminuir problemas de contaminación ambiental y riesgos a la salud de la población así como a los ecosistemas que nos rodean.

5.4 NORMAS OFICIALES MEXICANAS QUE REGULAN LAS EMISIONES DE VOCs

La ley General de equilibrio ecológico y la Protección al ambiente así como su reglamento en materia de prevención y control de la contaminación de la atmósfera, establece que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y las regiones del país y que las emisiones de contaminantes a la atmósfera deben ser reducidos y controladas para asegurar una calidad del aire satisfactoria para el bienestar de la sociedad y el medio ambiente que nos rodea.

A continuación se presentan las Normas Oficiales Mexicanas en materia de regulación de compuestos orgánicos volátiles vigentes que aplican a la industria de refinamiento de petróleo, la industria automotriz y la industria de fabricación de pinturas.

5.4.1 NOM-075-ECOL-1995

Las refineras del país dentro de sus procesos productivos utilizan separadores agua-aceite de diferentes tipos donde se generan emisiones importantes de compuestos orgánicos volátiles, los cuales son precursores de compuestos secundarios como el ozono, por lo que es necesario controlar de manera permanente este tipo de emisiones estableciendo los límites máximos permisibles (LMP).

Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Son las sustancias químicas constituidas principalmente por hidrocarburos volátiles que participan en reacciones fotoquímicas en la atmósfera contribuyendo a la formación de ozono.

5.4.2 NOM-121-ECOL-1997

Las emisiones a la atmósfera de COVs provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías de la industria automotriz, así como el método para calcular sus emisiones.

La industria automotriz, en nuestro país dentro del proceso de ensamble de vehículos en las operaciones de recubrimientos (pintado) de las carrocerías nuevas en planta de automóviles unidades de uso múltiple de pasajeros y utilitarios carga y camiones ligeros generan emisiones de COV, los cuales intervienen en reacciones fotoquímicas que afectan al ambiente, por lo que es necesario establecer límites máximos permisibles con el fin de prevenir y controlar la contaminación ambiental.

Se excluyen los compuestos orgánicos que tienen una reacción fotoquímica imperceptible que a continuación se anuncian:

Metano, etano, cloroformo de metilo, diclorometano, CFC-113, CFC-11, CFC-12, CFC-22, FC-23, CFC-114, CFC-115, HCFC-123, HFC-164a, HCFC-141b, HCFC-142, HCFC-124, HFC-125, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a

- a) Compuestos perfluorocarbonados que caen dentro de estas clases
- b) Ramificaciones cíclicas o lineares de alcanos, completamente fluorados
- c) Ramificaciones cíclicas o lineares de éteres no saturados, completamente fluorados
- d) Ramificaciones cíclicas o lineares de aminas terciarias saturadas, completamente fluoradas
- e) Sulfuros que contienen perfluorocarbonos saturados y con ramas de sulfuro, solo con carbono y fluro
- f) Acetona
- g) Metilciclohexano y perclorobencentrifloruro

Los niveles máximos permisibles de emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) que deben cumplir los responsables de las fuentes existentes en el recubrimiento de carrocerías en planta, son los establecidos en la tabla 1 de la Norma Oficial Mexicana.

Tabla 1
Fuentes existentes

Tipo de vehículo	Límites máximos permisibles de COVs en g/m² a partir del día siguiente de la publicación de esta norma en el D.O.F.	Límites máximos permisibles de COVs en g/m² a partir de 1° de Enero de 1999	Límites máximos permisibles de COVs en g/m² a partir del 1° de Enero del 2006
Automóviles	110	85	55
Unidades de uso múltiple para pasajeros y utilitarios	120	90	60
Unidades de uso múltiple para carga y camiones ligeros	130	100	75

Fuente: Diario Oficial de la Federación Lunes 4 de Agosto de 1997.

Los niveles máximos permisibles de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) que deben cumplir los responsables de las fuentes nuevas en el recubrimiento de carrocerías, son los establecidos en la tabla 2 de la Norma Oficial Mexicana.

Tabla 2
Fuentes nuevas

Tipo de vehículo	Límites máximos permisibles de COVs en g/m² a partir del 15 de julio de 1998
Automóviles	55
Unidades de uso múltiple para pasajeros y utilitarios	60
Unidades de uso múltiple para carga y camiones ligeros	75

Fuente: Diario Oficial de la Federación lunes 4 de Agosto de 1997.

5.4.3 PROYECTO DE NOM-123-ECOL-1997

Que establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la fabricación de pinturas de secado al aire base solvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos.

La fabricación de pinturas de secado al aire base solvente para uso doméstico se usan compuestos orgánicos volátiles, los cuales al aplicarse se evaporan y cuando rebasen ciertas concentraciones pueden intervenir en reacciones fotoquímicas atmosféricas que afectan al ambiente, por lo que es necesario establecer límites máximos permisibles con el fin de prevenir y controlar la contaminación ambiental.

Especificaciones. El contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la fabricación de pinturas de uso doméstico base solvente, son las establecidas en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Tipo de pintura para uso doméstico de secado al aire base solvente:	Contenido Máximo permisible de COVs (g/lit)*
Esmalte arquitectónico	490
Esmalte doméstico	490
Esmalte alquidálico	490
Pintura de aceite	490

* Notas:(*) Gramos de solventes orgánicos por litro de pintura fabricada

Fuente: Diario Oficial de la Federación. Martes 17 de Febrero de 1998

5.5 TOXICIDAD DE HIDROCARBUROS

Algunos tipos de hidrocarburos son tóxicos y otros no, a su nivel actual en el aire de nuestra atmósfera, la mayoría de los hidrocarburos no presentan per se un potencial significativo para afectar la salud en forma adversa; sin embargo, ellos contribuyen a la formación de ozono y de esta manera a producir sus efectos negativos.

Existe evidencia de que ciertos hidrocarburos carcinogénicos se forman durante la combustión incompleta de casi cualquier material orgánico. Aunque el cuerpo humano generalmente puede tolerar bien los hidrocarburos (no carcinogénicos) en el aire, cuando estos se encuentran a concentraciones elevadas donde el porcentaje de oxígeno disponible es limitado, se ha visto que interfieren con la captación de oxígeno por el cuerpo.⁵²

A continuación se presentan las características y la toxicidad específicas de algunos hidrocarburos de amplio uso.

Hidrocarburos aromáticos: los hidrocarburos más importantes por su toxicidad son:

Benceno, tolueno, xileno, hidrocarburos polinucleares.

a) Benceno. Subproducto de la industria del petróleo. También se produce en menor escala en la industria del petróleo y se encuentra mezclado con los hidrocarburos de la gasolina.

Para el hombre las fuentes de exposición al benceno son su uso como disolvente, de pinturas, lacas , barnices y tintas de imprenta, como aditivo de la gasolina y en la síntesis de compuestos orgánicos.

Las vías de ingreso más importantes son la respiratoria y la cutánea.

Los principales efectos tóxicos que produce son:

- Depresión del sistema central
- Irritación cutánea
- Daño hematológico

b) Tolueno y Xileno. Al igual que el benceno el tolueno y el xileno son productos de la destilación del petróleo, para el hombre las fuentes de exposición así como las vías de ingreso para ambos productos son las mismas que en el caso del benceno.

Los efectos tóxicos que causan estos compuestos son:

- Acción sobre el sistema nervioso central
- Irritación de las vías respiratorias, ojos, piel

c) Hidrocarburos polinucleares. El interés por estudiar los hidrocarburos polinucleares se debe a que muchos de ellos producen cáncer y mutaciones. Algunos de los cancerígenos más potentes son derivados del 1,2-benzantraceno.

Muchos de los hidrocarburos polinucleares, que se han comprobado que son carcinogénicos, derivan de la estructura molecular del antraceno. La adición de otro anillo aromático a la molécula de antraceno produce un agente fuertemente carcinogénico.^{53, 54}

Tabla 5.6.2 Propiedades de algunos (COVs) y sus efectos generales a la salud

Compuesto	Fórmula	PM gr/grmol	PV mmHg	Usos Principales	Efectos generales
Xilénos	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.18		Presente en gasolinas, solventes del petróleo, síntesis química	En estudios de exposición de humanos controlada, 200ppm de xilénos provoca irritación de ojos, nariz y garganta.
1,4-Dioxano	$O(CH_2CH_2)_2O$	88.10	30 a 20°C	Como solvente, resinas, aceites y ceras	Exposición a 5500ppm de dioxano por 1min. es reportado que causa vértigo e irritación de ojos, nariz, de garganta en humanos.
Etilbenceno	$CH_3CH_2-C_6H_5$	106.10	7.1 a 20°C	Como solvente, intermedio en la producción de estireno	Efectos irritantes con niveles de exposición asociada, 200ppm irritación de ojos
Tolueno	$CH_3-C_6H_5$	92.13	28 a 25°C	Uso como solvente e intermedio químico	leve irritación de ojos y vías respiratorias
Formaldehído	$H_2C=O$	30.03		En manufactura de resinas, preservativos, hardening, agentes de reducción, inhibidor de corrosión	irrita ojos nariz y garganta concentraciones ligeramente alrededor de 5ppm más altas puede provocar tos y un posible palpitación y contracción del tórax
1,3-Butadieno	$CH_2=C_2H_2=CH_2$	54.09		Producido de gases de petróleo, como componente polimérico en la manufactura de rubber sintético, en solventes orgánicos.	Puede ser irritante de piel membranas mucosa y tener acción narcótica a altas concentraciones
Acetaldehído	C_2H_4O	44.05		En manufactura de paraaldehído, ac. acético, butanol, plásticos	Acción narcótica general, irritante de membranas mucosas.
Clorobenceno	C_6H_5Cl	112.56	8 a 20°C	Como solvente industrial, intermedio químico	
n-Hexano	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	68.17	124 a 20°C	Solventes para varnices, cementos y inks	Causa irritación
Benceno	C_6H_6	78.11	75 a 20°C	En gasolinas solventes, químicos varnices, lacas resinas ceras aceites,,etc.	Depresión del sistema nervioso central, irritación cutánea, el benceno ha sido listado como cancerígeno conocido.

CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Las técnicas de control de emisiones a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles, en este caso la adsorción con carbón activado e incineración, son técnicas que se han usado desde hace mucho tiempo para la separación y purificación de compuestos orgánicos, aunque los diseños se han modificado con los avances tecnológicos el principio de operación sigue siendo el mismo, las ventajas y contraindicaciones que encontramos para estos procesos dependen de varios factores, tanto técnicos como económicos.

La tecnología de adsorción utiliza carbón activado para retirar los COV de la corriente de gases emitida. Los VOC son adsorbidos sobre la superficie de carbón y así removidos de la corriente de aire. La cama de carbono es regenerada periódicamente y los COV recuperados son refrigerados, condensados y almacenados después de recibir el tratamiento adecuado se pueden introducir nuevamente a los procesos o darles otro uso.

En general la adsorción con carbón activado presenta beneficios cuando el compuesto adsorbido representa una recuperación o tiene un valor económico recuperable lo cual hace al proceso rentable, dependiendo de las condiciones del proceso.

La adsorción con carbón activado es adecuado para aquellos COV con pesos moleculares entre 50 y 200 g/mol, cuyos puntos de ebullición están en el intervalo de 20°C y 170°C, hidrocarburos aromáticos y alifáticos entre C₄ y C₁₄, solventes halogenados, alcoholes y algunas cetonas comunes. Los lechos fijos alcanzan elevadas eficiencias de remoción por arriba de 90% .

La tecnología de incineración utiliza la combustión para convertir gran parte de los COV a agua y bioxido de carbono, dos tipos de tecnologías han sido utilizadas exitosamente, la catalítica y la térmica. En el incinerador catalítico un catalizador es usado para provocar que la reacción de combustión ocurra a una temperatura más baja como la requerida para la oxidación térmica.

La incineración es el proceso último recurrible para tratar efluentes que se convierten en emisiones atmosféricas contaminantes. Así una oxidación controlada termica o catalítica conduce a eliminación de COVs presentes en los efluentes. Es de gran importancia el término oxidación controlada ya que si no existe control de la oxidación se pueden generar otros tipos de contaminantes los cuales no estaban originalmente en el gas residual. Los costos son dependientes del tipo de proceso, instalación y condiciones de operación.

Un punto muy importante es el aspecto de la legislación de COVs para los cuales en México aun no existen normas de calidad del aire para estos compuestos. En efecto solo existen tres normas vigentes las cuales solo aplican a la industria del petróleo, la industria automotriz y a un proyecto de norma oficial mexicana que aplica a la industria manufacturera de pinturas de uso doméstico.

Existe un gran número de fuentes de emisiones atmosféricas de compuestos orgánicos volátiles, es posible que por el tamaño la industria del petróleo específicamente refinerías y plantas automotrices sean las fuentes de emisiones de COVs más significativas, pero, si se considera que todas las emisiones se descargan a una misma atmósfera se le debe de dar la importancia debida a aquellas fuentes de emisiones de COVs, consideradas como pequeñas, como la industria cerográfica, flexografía, industria farmacéutica, producción y manufactura de diversos productos en sus procesos de pintado, servicios y otros como fuentes potenciales de COVs, además no podemos olvidar las emisiones de hidrocarburos de automotores.

Las emisiones de COVs son de especial preocupación debido a su alta toxicidad en los seres humanos, la importancia de los COVs presentes en la atmósfera radica en su potencial de formación de ozono.

En nuestro país no se han establecido Normas Oficiales que regulen las emisiones de COVs así como tampoco se han fijado criterios de calidad del aire para estos compuestos, por lo que su regulación futura será muy importante como una estrategia más del control de ozono, el cual en zonas altamente industrializadas generalmente tienen severos problemas por este contaminante.

Se requiere estudiar más a fondo los COVs ya que cuando hablamos de COVs o hidrocarburos se habla de numerosas sustancias de diversa reactividad y diferentes potenciales de formación de ozono, además también depende del tipo de fuente y de las condiciones atmosféricas.

Se debe buscar soluciones preventivas para el control de emisiones de COVs es de gran ventaja Económico-Ambiental respecto a tomar soluciones correctivas.

Es importante el control de COVs al mismo tiempo que los NOx para obtener resultados satisfactorios en la prevención y control de ozono el cual es un contaminante que actualmente afecta a nuestro ambiente y nuestra sociedad. Aun queda mucho por investigar y hacer para lograr el control ambiental de emisiones de COVs en México y en materia de Legislación de emisiones de COVs para obtener niveles satisfactorios de calidad del aire en zonas que presentan problemas serios de contaminación por ozono y otros contaminantes así como buscar soluciones preventivas para zonas menos contaminadas en nuestro ambiente.

CAPÍTULO 7
BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Raul A., B. Bhappu, A. Baez., " The Environment and its resources ", Gordon and Breach, Science Publishers, 1972.
- 2.- Norma Técnica Ecológica para las Emisiones de Hidrocarburos derivados del almacenamiento de solventes y combustibles. Reporte No. 1 ., SEDESOL, Ciudad de México., 1992
- 3.- Thad Godish, " Air Quality ", Edit. Lewis Publishers 1991.
- 4.- D.J. Spedding, " Contaminación Atmosférica ", Ed. Reverté, S.A., Barcelona España, 1981.
- 5.- Jonh H. Seinfeld, " Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution ", New York: J. Wiley c1986. A Wiley-Interscience Publication.
- 6.- Arthur C. Stern, " Air Pollution " 3ª Edition Vol. IV., Engineering Control of Air Pollution. Academic Press New York 1978.
- 7.- National Research and Resources; National Research Council, " Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution ", Washington, D.C.: National Academy, 1991.
- 8.- Mariano Seoanez Calvo, " Ecología Industrial " ; Ingeniería Ambiental aplicada a la industria y a la empresa. Ediciones Mundi- Prensa, España 1995.
- 9.- Thad Godish " Indoor Air Pollution Control ", Edit. Lewis Publishers 1991.
- 10.- Paul J. Lioy., Joan M. Daisey " Toxic air pollution ". Ed. Lewis Publishers, 1990.
- 11.- Bart M.E., T.P. Nelson, " Evaluation of VOC Emission Measurement Methods for Paint Spray Booths ", Journal of the Air & Waste Management Association, March 1995 (Vol. 45), pp.196-205.
- 12.- Morrison and Boyd, " Chemistry Organic", Mc. GrawHill. 1985.
- 13.- Paula Yurkanis B. " Organic Chemistry ", 1995 by Prentice-Hall, inc., A. Simon & Schuster Company.
- 14.- Ricardo Torres Jardón, Tesis. " Contaminación atmosférica por hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles en una zona industrial petroquímica ". Caso Minatitlán Veracruz, Facultad de Química UNAM 1989.

- 15.- Kenneth Wark. " Contaminación del aire origen y control "., Editorial Limusa. México 1990.
- 16.- Edward C.M., N. Mukhopadyay, " VOC Control; Current Practices and future Trends ", Chem. Eng. Progress, pp. 21-27 July 1993.
- 17.- Jaime Benítez, " Process Engineering and Design for Air Pollution Control", Editorial Prentice Hall, New Jersey c1993.
- 18.- Bretschneider, Boris, " Air Pollution Control Technology ": Fundamental aspects of pollution control and environmental science; Amsterdam Elsevier c1987.
- 19.- Aysen Muezzinoglu and Martin L. Williams, " Industrial Air Pollution ": Assessment and Control, Berlyn: 1992, Series G. Ecological Sciences; V31.
- 20.- J.M. Smith, " Chemical Engineering Kinetics ", 3ª edition. Editorial McGraw-Hill., México 1995. pp.
- 21.- Kenneth E. Noll, V Gounaris, " Adsoption Technology for Air and Water Pollution Control ", Lewis Publishers , inc. 1992.
- 22.- Rao C.S., " Environmental Pollution Control Engineering ", Ed. J. Wiley, New York, 1991.
- 23.- Keller, G. E., R.A. Anderson, and C.M. Yon " Adsorption ", in Handbook of Separation Process Technology., R.W. Rousseau, Ed., Wiley, New York, pp. 573-600 (1987).
- 24.- Robert E. Treybal, " Operaciones de transferencia de masa ", segunda edición, Mc Graw-Hill México 1985.
- 25.- Robert M., S. Jelinek., " Cutting Toxic Organics ", Chem. Eng. pp.108-113, Sep.1990.
- 26.- Stenzel, M. H., " Remove Organics by Activated Carbon Adsorption ", Chem. Eng. Progress, 89(4), pp.36-43 ,April 1993.
- 27.- Hugh S. Mc Laughlin., " Regenerate Activated Carbon Using Organic Solvents ", Chem. Eng. Progress, pp.45-53, July 1995.
- 28.- Hougen A. Olaf, K.M. Watson, " Chemical Process Principles ", Parte II, Ed. John Wiley & Sons, second edition.
- 29.- George E. Keller II., " Adsorption: Building Upon a solid Foundation ", Chem. Eng. Progress., pp.56-67, October 1995.

- 30.- Ruthven, D.M., " Adsorption ", in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 1, Wiley, New York, pp 493-528, 1991.
- 31.- Harry M. Freeman, " Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal ", Editor in CHIEF, Mc Graw-Hill, c1989.
- 32.- Ruht, R.J., " Recover VOCs via Adsorption on Activated Carbon ", Chem. Eng. Progress, 89(7), pp. 37-41, July 1993.
- 33.- Edward N. Ruddy, L. Ann Carroll, " Select the Best VOC Control Strategy ", Chem. Eng. Progress, pp.28-35, July 1993.
- 34.- H. Goma., A. Allawi. " Minimize air-toxic emissions ", Hydrocarbon Processing, Agosto 1994.
- 35.- Hinrich B., " Consider Biofiltration for Decontaminating Gases ", Chem. Eng. pp.34-40, April 1992.
- 36.- Robert G. McInnes, P.E., " Explore new options for hazardous air pollution control ", Chem. Eng. Progress., pp.36-45, Nov. 1995.
- 37.-William M. Vatauvuk, " Estimating cost of air pollution control ", Lewis Publisher, c1990.
- 38.- Vaart, D. R., van der, M.W. Vatauvuk, and A.H. Wehe, " Thermal and Catalytic Incinerators for the control of VOCs ", J. Air Waste Mgmt Assoc., 41(1), pp.92-98, january 1991.
- 39.- Katari,V.S., W.M. Vatauvuk, and A.H. Wahe, " Incineration Techniques for control of Volatile Organic Compound Emissions, Part I:Fundamentals and Process Design Considerations ", Journal of the Air Pollution Control Association, January 1987 (Vol. 37, No 1), pp.91-99.
- 40.- R.G. Wynne and L.P. Spencer, " Air Pollution Equipment " , Vol.II Gases, Theodore and A.J. Bounicore Eds. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. N.J., c1982.
- 41.- Perry, R.H., C.H. Chilton, and S.D. " Chemical Engineering Handbook ", 4th edit. New York; Mc Graw-Hill.
- 42.- Alison M.m., Sharon L. Nolln, " Control Odors from CPU Facilities ", Chem. Eng. Progress, pp.53-61, Dec. 1992.

43.- Katari,V.S., W.M. Vatauvuk, and A.H. Wahe, " Incineration Techniques for control of volatile Organic Compound Emissions, Parte II: " Capital and anual Operating Cost ", Journal of The air Pollution Control Association, Feb. 1987 (Vol. 37, No 2), pp.198-201.

44.- Wilson, C., H. Winawi, " Control VOCs via catalytic Oxidation ", Chem. Eng. Progress, March 1996.

45.- Katari,V.S., W.M. Vatauvuk, and A.H. Wahe, " Incineration Techniques for control of volatile Organic Compound Emissions ": The cost Estimation of Thermal and Catalytic Incinerators for the control of VOCs , Journal of the Air Pollution Control Association, April 1991 (Vol. 41 No 4).

46.- William M. Vatauvuk, " Air Pollution Control Escalate Equipment Cost ", Chem. Eng. pp.88-95, Dec. 1995.

47.- Vaart, D. R., van der, M.W. Vatauvuk, and A.H. Wehe, " The cost estimating of Thermal and Catalytic Incinerators for the control of COVs ", J. Air Waste Mgmt. Assn., 41(4), pp. 497-501, April 1991.

48.- Programa Mejoramiento de la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000 DDF.,SEMARNAP.,Secretaría de Salud.

49.- Informe Anual de la Calidad del Aire 1996. Zona metropolitana del valle de México. Informe a cargo de la Red ambiental de monitoreo atmosférico (RAMA), de la dirección general de prevención y control de la contaminación Junio de 1997.

50.- Informe Anual 1996. Precipitaciones ácidas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Dirección general de prevención y control de la contaminación.

51.- Informe Anual 1995. Programa Precipitaciones ácidas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Dirección general de la prevención y control de la contaminación, (RAMA).

52.- SEMARNAP Fideicomiso Ambiental, Ciudad de México. Boletín informativo " Respuestas a pregunta sobre contaminación y salud ".,Calidad del Aire de la Zona metropolitana de la ciudad de México.

53.- Lilia A. Albert., " Curso básico de Toxicología ambiental ", Centro panamericano de Ecología humana y Salud. Organización Mundial de la Salud. De. LIMUSA, México D.F. 1988.

54.- SEDUE 1992. Secretaria de Desarrollo Urbano y Ecología/ DDF Departamento del Distrito Federal. Boletín informativo: " La contaminación atmosférica en la ZMVM.D.F."

55.- Diario Oficial de la Federación, 4 de agosto de 1997.

56.- Diario Oficial de la Federación, 14 de Julio de 1998.

57.- Edward J., Elaina M., " Air Toxic and Risk Assessment "., Lewis Publisher, 1991.

58.- Merck Index and Enciclopedia of Chemical Drugs and Biologycals.

59.- Anthony J. Bounicore, Wayne T. Davis, " Air pollution Engineering Manual, Air & Waste Management association ", de. Van Nostrand Reinhold, New York 1992.

61.- Efecto de los componentes de Gas licuado de Petróleo en la acumulación de Ozono en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Memoria técnica del estudio. PEMEX , Gas y Petroquímica Básica., 1997.